

## Zweite Abtheilung.

### Bereitete und zusammengesetzte Mittel.

#### Acetum aromaticum. Aromatischer Essig.

Nimm: Rosmarinkraut,  
Salbeikraut,  
Pfeffermünzkraut, von jedem zwei Unzen,  
Kreidenellen,  
Zittwerwurzel,  
Angelikwurzel, von jedem eine halbe Unze,  
aufgekochten Essig, so viel als hinreichend ist.

Digerire es drei Tage hindurch in einem verschlossenen Gefäße,  
presse es dann aus, so daß die Colatur sechs Pfund betrage.  
Bewahre es in wohl verstopften Gefäßen auf.

Er sey klar und von rothbrauner Farbe.

Der Gewürzessig führte auch sonst den Namen Pestessig (*Acetum pestilentielle*), weil er als Bewahrungsmittel gegen die Pest und ansteckende Krankheiten in großem Rufe stand; er wurde dabei zum Mundauspülen, zum Einziehen in die Nase, Waschen, Räuchern, auch zum innern Gebrauche empfohlen. Zur Zeit der Pest in Marseille sollen 4 Männer, welche durch diesen Essig sich gegen Anstecken geschützt hielten, die an der Pest darnieder liegenden Kranken unter dem Scheine der Hülfleistung beraubt haben, daher er auch den Namen „Essig der vier Räuber“ (*Vinaigre des quatre voleurs*) erhielt.

Der Gewürzessig muß klar, von braunrother Farbe seyn, einen kräftigen angenehmen gewürzhaften sauren Geruch, den er besonders in der Wärme oder beim Verreiben entwickelt, einen gleichen Geschmack haben, und nicht kamig seyn. Er giebt in Krankenzimmern ein angenehmes erfrischendes Räucherungsmittel ab.

**\*Acetum Colchici. Zeitlosenessig.**

Nimm: getrocknete Zeitlosenwurzeln zwei Unzen. Klein geschnitten werden sie drei Tage hindurch in einer solchen Menge destillirten Essigs macerirt, daß die Colatur nach gelindem Auspressen achtzehen Unzen betrage. Filtrire und bewahre ihn sorgfältig auf.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Acetum scilliticum. Meerzwiebeleffig.**

Er sey klar, rothgelb.

Beide Essige setzen in der Ruhe einen Niederschlag ab, der aus (oxydirtem?) Gerbestoff und citronensaurem Kalk besteht. Sie schimmeln leicht, müssen daher nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten, und an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Der Geschmack ist bei beiden bitter. Sie werden selten für sich, mehr zur Bereitung des Zeitlosen- und des Meerzwiebelsauerhonigs gebraucht.

**Acetum concentratum. Concentrirter Essig.**

Nimm: kohlensaures Kali aus der Pottasche sechs-  
zehn Unzen,

destillirten Essig so viel, als zur vollkommenen Neutralisation hinreichend ist.

Man lasse bis auf sechs und dreißig Unzen verdampfen, welche man nach dem Erkalten und Filtriren in eine gläserne Retorte giebt, und hinzufügt:

aufs feinste geriebenen Braunstein zwei Unzen,  
rohe Schwefelsäure zwölf Unzen, die mit  
sechs Unzen gemeinen Wassers verdünnt worden.

Den Retortenhals spüle ab mit

zwei Unzen destillirten Wassers.

Nach Anfügung einer Vorlage und Verklebung der Fugen geschehe die Destillation bis zur Trockne. Wenn das Destillat viel schweflige Säure oder Brenzliches enthält, so werde es über eine Unze aufs feinste geriebenen Braunstein, wenn es aber viel Schwefelsäure enthält, über eine hinreichende Menge essigsaures Kali rectificirt. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen auf.

Er sey klar, farblos, nicht brenzlich, weder durch schweflige Säure noch durch Schwefelsäure verunreinigt, was durch den Geruch, durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und durch salpetersaure Barytauflösung erkannt wird. Spec. Gew. = 1,035 — 1,045.

Schon im 15. Jahrhundert hat man eine stärkere Essigsäure, als sie der rohe Essig darbietet, zu gewinnen versucht, und das von den beiden Holland's befolgte Verfahren bestand darin, daß essigsaure Metallsalze, als Bleizucker und Grünspan, der trocknen Destillation unterworfen wurden. Das gewonnene Destillat erhielt den Namen Grünspanessig, Blei- oder Kupfergeist, man nannte es auch wohl schärfsten Essig (*Acetum acerrimum*). Stahl gab 1697 an, den Essig durchs Gefrieren zu concentriren (*Acetum per frigus concentratum*). Wenn indessen die auf die erste Weise bereitete Essigsäure nicht nur mit brenzlicher Essigsäure, sondern auch mit Theilchen desjenigen Metalls, aus welchem sie gewonnen worden, verunreinigt war, so bot das zweite Verfahren andre Nachtheile dar, denn es ging nicht allein viel Essigsäure verloren, welche zwischen den Eiskristallen haftete, sondern der concentrirte Essig enthielt noch alle die fremdartigen Theile und Unreinigkeiten, welche sich in dem rohen Essig vorfinden, als schleimige Theile, Aepfelsäure, Farbe- und Extractivstoff u. dergl. Bei beiden war überdem der Grad der Concentration jedesmal verschieden und unbestimmt. Den rechten Weg, einen reinen verstärkten Essig zu gewinnen, zeigte indes bald darauf, nämlich 1723, Stahl, indem er vorschlug, essigsaures Kali oder essigsaures Blei mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Dennoch wurde nicht diese bessere, sondern die bisherige unzurechnende Methode, durch trockne Destillation des Grünspans eine brenzliche Essigsäure zu bereiten, befolgt, bis endlich 1772 Westendorff seine Methode, die concentrirte Essigsäure zu bereiten, bekannt machte, die von der durch Stahl angegebenen nur darin abwich, daß statt des essigsauren Kalis essigsaures Natron angewandt wurde. Der auf diese Weise gewonnene Essig erhielt den Namen: Westendorff'scher Essig. Darauf wurde in der Preussischen Pharmacopöe von 1799 das noch jetzt vorgeschriebene Verfahren angegeben. Später wurde von Dollfuß, Piepenbring, Dörffurt der concentrirte Essig aus dem essigsauren Bleioryd durch Schwefelsäure gewonnen, doch gab erst Bucholz 1801 die richtigen Verhältnisse hiezu an, empfahl dann, um der Verunreinigung des Destillats mit Bleioryd vorzubeugen, das Gemenge nicht in einer Retorte, sondern in einem mit einem Helme versehenen Kolben der Destillation zu unterwerfen, auch das Destillat über Bleizucker und Braunstein zu rectificiren.

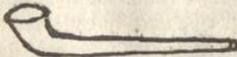
Nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe werden 16 Unzen kohlen-saures Kali, aus der Pottasche bereitet, mit destillirtem Essig gesättigt.

Es kommt hierbei gar nicht auf die Stärke des destillirten Essigs an, da die bestimmte Menge kohlen-saures Kali stets eine gleiche Menge wirklicher wasserfreier Essigsäure, von einem sehr verdünnten destillirten Essige also eine größere, von einem weniger verdünnten eine kleinere Quantität, zur Neutralisation erfordern wird; es wird also in der neutralisirten und bis zu einem bestimmten Quantum abgedampften neutralen Lauge stets ein gleiches Quantum Essigsäure gebunden vorhanden seyn, wodurch es möglich wird, einen concentrirten Essig von stets gleicher Stärke darzustellen. Bei dem ersten Zusammentreffen des destillirten Essigs mit dem kohlenf. Kali wird man fast gar kein Aufbrausen wahrnehmen; die Ursache hievon liegt darin, daß in dem einfach kohlen-sauren Kali das Alkali noch nicht mit der ganzen Menge Kohlen-säure verbunden ist, die es, um in zweifach kohlen-saures Kali überzugehen, aufzunehmen vermag; die von der stärkeren Essigsäure ausgetriebene Kohlen-säure von dem einen Theile des kohlen-sauren Salzes wird von dem andern Theile desselben aufgenommen, und dieses dadurch in zweifach kohlen-saures Kali verwandelt. Ist nun auf diese Weise alles noch nicht mit Essigsäure gesättigte Kali in neutrales oder zweifach kohlen-saures Kali verwandelt worden, dann erfolgt auch auf den Zusatz frischer Portionen destillirten Essigs ein desto stärkeres Aufbrausen, welches bei nicht gehöriger Vorsicht leicht ein Uebersteigen der Flüssigkeit herbeiführen kann, besonders wenn man, um unterdes die wäßrigen Theile zu verdampfen, die Lauge über gelindem Feuer hält. Das Zufügen des destillirten Essigs darf daher nur in kleinen Portionen erfolgen, damit nicht die Flüssigkeit übersteige, und hierdurch der Zweck, eine bestimmte Quantität Essigsäure zu binden, vereitelt werde. Das Abdampfen muß ferner nur bei gelindem Feuer geschehen, weil durch starke Hitzegrade die Verbindung des Kalis mit der Essigsäure zum Theil zerfällt, und ein nicht unbeträchtlicher Theil der letzteren versüchtigt wird. Man hat daher die Lauge während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit Reagenspapieren zu prüfen, und durch neue Zusätze von destillirtem Essig die Neutralität zu erhalten, worauf man auch besonders dann zu sehen hat, wenn die Lauge bis auf das vorgeschriebene Quantum, nämlich bis auf 36 Unzen, verdampft ist. Ein Umstand ist hier noch zu erwähnen, daß nämlich das aus der Pottasche bereitete kohlenf. Kali stets etwas weniges salzf. Kali enthält, welches von der an Mächtigkeit der Salzsäure nachstehenden Essigsäure nicht zerlegt werden kann, und daher in der Flüssigkeit bleibt.

Um schwächere Säuren aus ihren Verbindungen mit Alkalien auszutreiben, wird im Allgemeinen die mächtige und zugleich wohlfeile Schwefelsäure benutzt; es ist dasselbe also auch hier vorgeschrieben, und zwar sollen 12 Unzen der rohen Schwefelsäure, d. i. des gewöhnlichen Vitriolöls von 1,850 spec. Gew., dazu genommen werden. Es wird leicht seyn, durch einfache Rechnungen zu prüfen, ob die vorgeschriebene Menge Vitriolöl den stöchiometrischen Gesetzen entspreche. 100 Theile kohlenf. Kali bestehen aus 68,32 Kali und 31,68 Kohlen-säure; die in Arbeit genommenen 16 Unzen

Kohlens. Kali enthalten also 10,976 Kali (und 5,024 Kohlenäure). 100 Kali enthalten 16,95 Sauerstoff (und 83,05 Kalium), 16 Unzen Kali enthalten also 1,86 Sauerstoff. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffs, d. h. die Sauerstoffmenge der Schwefelsäure ist 3mal so groß als die Sauerstoffmenge in dem zu ihrer Neutralisation erforderlichen Alkali, hier also 1,86.  $3 = 5,58$ ; es wird also so viel rohe Schwefelsäure von 1,850 erforderlich seyn, daß darin 5,58 Sauerstoff enthalten sey. 613,6446 rohe Schwefelsäure enthalten 300 Sauerstoff; wenn also 300 Sauerstoff in 613,6446 Schwefelsäure enthalten sind, so sind die erforderlichen 5,58 Sauerstoff in 11,414 Vitriolöl enthalten; es werden also auf 16 Unzen kohlenäures Kali  $11\frac{1}{2}$  Unze rohe Schwefelsäure erfordert. Der geringe Ueberschuß von einer halben Unze ist im Allgemeinen nicht hinderlich, da bisweilen das Vitriolöl nicht das vorausgesetzte specifische Gewicht hat, und ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure auch das Entstehen von brenzlicher Essigsäure verhindert, daher denn auch in dem Falle, daß das spec. Gewicht bedeutend niedriger seyn sollte, die Menge der Säure nach Verhältnis vermehrt werden müßte. Auf der andern Seite ist aber auch ein großer Ueberschuß von Schwefelsäure zu vermeiden, weil hierdurch Veranlassung zur Verunreinigung des Destillats mit Schwefelsäure und mit schwefeliger Säure gegeben wird.

Die vorgeschriebenen 12 Unzen roher Schwefelsäure müssen mit 6 Unzen gemeinen Wassers verdünnt werden, welches auf die Weise geschieht, daß man das Vitriolöl in kleinen Portionen zu dem Wasser setzt, nicht umgekehrt, und ein Zerspringen des Glases bei der entstehenden starken Erhitzung vermeidet. Die jetzt verdünnte Säure läßt sich nun mit der schon vorher in eine gläserne Retorte gegebenen, das essig. Kali enthaltenden Flüssigkeit ohne die mit der concentrirten Schwefelsäure erfolgende heftige Erhitzung und Reaction vermischen. Das Hineingießen der Salzlauge sowohl als der Säure in die Retorte geschieht am zweckmäßigsten durch einen langhalsigen umgebogenen Trichter



wodurch jeder Verunreinigung des Retortenhalbes vorgebeugt wird, welcher auch dadurch begegnet wird, daß man nach dem Eingießen der Flüssigkeiten den Retortenhals mit zwei Unzen destillirten Wassers nachspült. Die zwei Unzen recht fein zerriebenen Braunsteins, welche schon vorher durch eine langgezogene Papiertüte in die Retorte zu schütten sind, werden in der Absicht zugesetzt, um das Entstehen der schwefeligen Säure und der brenzlichen Essigsäure durch den Ueberschuß an Sauerstoff, den der Braunstein leicht abgiebt, zu verhüten.

Wenn sämtliche Substanzen in die Retorte, die höchstens bis  $\frac{1}{2}$  ihres Raums angefüllt seyn muß, hineingebracht sind, und durch gelindes Umschütteln die Mischung derselben bewirkt worden ist, so wird die Retort-

nach den Regeln der Kunst in die Sandcapelle eingelegt, ein hinreichend großer Ballon angefügt, und die Fugen genau verklebt. Den aus dem Sandbade hervorstehenden Theil der Retorte bedeckt man zweckmäßig mit einem Hut von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf; man schützt dadurch den freistehenden Theil der Retorte vor der Abkühlung durch die äußere Luft, und die in demselben bei der Destillation vorhandenen Essigdämpfe vor zu früher Verdichtung, wodurch also die Destillation selbst sehr erleichtert und befördert wird. Diese wird bei vorsichtiger Feuerung, während welcher die Vorlage immer kalt gehalten wird, damit nicht die elastischen Dämpfe der Essigsäure den Apparat zersprengen, soweit fortgesetzt, bis alle flüssigen Theile übergegangen, und der Inhalt der Retorte trocken ist. Auch selbst gegen das Ende der Destillation muß man das Feuer nicht zu sehr verstärken. Bei zu sehr verstärkter Hitze wird nämlich nicht nur aus dem noch etwa vorhandenen unzersetzten essig. Kali, wenn die Schwefelsäure nicht das gehörige specifische Gewicht gehabt haben sollte, brenzliche Essigsäure ausgetrieben, sondern es wird auch durch die vorhandenen schleimigen und extractiven Theile eine Zersetzung der Schwefelsäure herbeigeführt, schweflige Säure und auch brenzliches Del erzeugt, endlich wird auch die etwa überschüssige Schwefelsäure zum Theil mit übergetrieben. Da indes die Destillation bis zur völligen Trockne fortgesetzt werden muß, um nicht die stärkste Säure zu verlieren, so thut man wohl, wenn fast alles übergegangen und der Rückstand in der Retorte schon ziemlich trocken ist, die Vorlage, welche das Destillat enthält, mit einer neuen zu vertauschen. Doch ist eine so starke Hitze auch selbst gegen das Ende nicht einmal nöthig, wenn sie gleich auf der andern Seite auch nicht zu schwach seyn darf, weil die Salzmasse die letzten Antheile der Feuchtigkeit mit großer Kraft zurückhält, bei zu geringer Hitze erstarrt, und ein Zerreißen der Retorte noch vor völliger Beendigung des Processes herbeiführt. Sollte das Destillat dennoch einen schwefligen oder brenzlichen Geruch zeigen, so muß es über eine Unze recht fein zerriebenen Braunstein rectificirt werden; enthält es aber Schwefelsäure, deren Gegenwart durch einen auch in zugesetztem Wasser unauslösllichen Niederschlag, welcher essigsaure Barvrlösung darin hervorbringt, angezeigt wird, so muß die Rectification über eine nach Verhältnis des Niederschlages hinreichende Menge essigsaures Kali vorgenommen werden.

Die Gewinnung des concentrirten Essigs auf die hier beschriebene Weise beruht auf der größeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Kali als diejenige ist, welche die Essigsäure zum Kali hat, und zugleich auf der Flüchtigkeit der letzteren in mäßig verstärkter Hitze. Kommt also die Schwefelsäure mit dem essigsauren Kali in Berührung, so wird dieses zerlegt, die ausgeschiedene Essigsäure nebst den wäsrigen Theilen verflüchtigt, das neugebildete schwefelsaure Kali aber im Rückstande gelassen. Da die Essigsäure nicht so flüchtig ist, als das Wasser, so werden die wäsrigen Theilchen leichter verflüchtigt, und zuletzt destillirt die stärkste Säure über. Es ist vorhin erwähnt worden, daß das gewöhnliche aus Pottasche gewonnene kohlenf.

Kali wohl beinahe immer etwas weniges salz. Kali enthält; dieses wird nun gleichfalls durch die Schwefelsäure zersezt, und da die ausgeschiedene Salzsäure gleichfalls in der Destillationswärme flüchtig ist, so kann sehr leicht eine Verunreinigung des concentrirten Essigs mit Salzsäure dadurch veranlaßt werden, wenn diese nicht etwa durch den Braunstein zerlegt und Chlor gebildet worden seyn sollte. Um dieser unbedeutenden Verunreinigung vorzubeugen, hat man das Natron statt des Kalis anzuwenden empfohlen. Der Braunstein wird in der Absicht zugesetzt, um durch seinen überschüssigen Sauerstoff, den er leicht abgiebt, die Entstehung der brenzlichen Essigsäure und der schwefligen Säure zu verhüten. Bei der gegen das Ende der Operation verstärkten Hitze wirken nämlich die schleimigen Theile sehr leicht desoxydierend, und die Schwefelsäure, welcher ein Antheil Sauerstoff entzogen worden, wird schweflige Säure, die aber sehr bald durch den Sauerstoff des Manganosuperoxyds wieder zu Schwefelsäure wird, welche auf das dadurch entstandene Manganorydul auflösend zurückwirkt (das Manganosuperoxyd war in der Schwefelsäure unauflöslich), und schwefel. Manganorydul darstellt. Auch aus diesem Grunde ist daher ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure nicht nur unschädlich, sondern auch erforderlich. Die Nützlichkeit des Braunsteins bei der Rectification eines brenzlich oder schweflig riechenden Essigs ist daher einleuchtend, denn auch ein brenzlicher Geruch kann nur, wie schon der Name anzeigt, bei unvollkommener Verbrennung wegen Mangel an hinreichendem Sauerstoff entstehen, wird dieser dargereicht, so können die brenzlichen Theile vollkommen verbrennen, und das Empyreumatische verschwindet.

Diese Vereitungsweise des concentrirten Essigs ist im Allgemeinen zu befolgen, und nur für geübte Arbeiter, die es an der nöthigen Aufmerksamkeit nicht ermangeln lassen, wird die Vereitungsweise dieses Präparats aus dem essigsauren Bleioryde angeführt. C. F. Bucholz hat hiezu folgende Vorschrift gegeben: 64 Unzen Bleizucker werden in einen Kolben gegeben, der höchstens bis auf  $\frac{2}{3}$  gefüllt seyn darf. Hierauf werden 18 $\frac{1}{2}$  Unzen mit 30 Unzen Wasser verdünnter Schwefelsäure darauf gegossen, ein Helm oder Vorlage mit Mehlkleister anlutirt, und bei allmählig steigender Hitze abdestillirt. Das Destillat (64 Unzen) wird, um es von etwas schwefliger Säure, die es immer enthält, zu befreien, über 2 Unzen Braunstein und 1 Unze essig. Bleioryd rectificirt. Bucholz d. Sohn hat (Brandes's Archiv XII. S. 342.) folgende Vorschrift mitgetheilt, nach welcher eine reine Säure erhalten wird, und bei der man des nochmaligen Destillationsprocesses überhoben ist. 12 Pfund (à 16 Unzen) Bleizucker werden genau mit 24 Unzen Glaubersalz und 6 Unzen Braunstein gemengt, das Gemenge in eine Retorte (am besten in eine Tubulatreorte durch den Tubulus) gegeben, die so geräumig ist, daß sie davon nur bis zu  $\frac{2}{3}$  angefüllt wird. Hierauf gießt man 56 $\frac{1}{2}$  Unzen concentrirter englischer Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew., die vorher mit 72 Unzen destillirten Wassers verdünnt worden ist, hinzu, und spült den Retortenhals vollkommen mit 4 Unzen destillirten Was-

fers nach. Man fittet einen geräumigen Ballon vor, und destillirt aus dem Sandbade, bei mäßiger Temperatur, bis die Masse trocken wird, worauf man das Feuer verstärkt und die Destillation so lange fortsetzt, als noch etwas übergeht. Man erhält hierbei im Ganzen 11 Pfund 2 Unzen concentrirten Essig von 1,045 spec. Gew., ganz frei von Schwefelsäure, schwefeliger Säure und von Blei, vorausgesetzt, daß man eine Schwefelsäure, die frei von schwefeliger Säure war, angewendet, auch, daß man bei dem Einbringen in die Retorte Sorge getragen hat, daß nichts von dem Gemenge im Retortenhalse hängen geblieben ist. Das Glaubersalz hat hier den doppelten Nutzen, daß es bei den hohen Hitzegraden, welchen das Ganze ausgesetzt wird, die Schwefelsäure, welche etwa noch frei wäre, auf die festeste bindet, und daß sich der in der Retorte zurückbleibende Klumpen leichter herauschaffen läßt. Dieses Verfahren ist auch von Tromsdorff als sehr zweckmäßig empfohlen worden. Immer ist jedoch nöthig, den auf die eine oder die andere Weise aus dem Bleizucker gewonnenen concentrirten Essig auf Bleigehalt zu prüfen, und nie darf der Apotheker einen solchen Essig eher in den arzneilichen Gebrauch ziehen, als bis er durch sorgfältige Prüfung desselben sich die völlige Ueberzeugung verschafft hat, daß auch nicht eine Spur von dem der Gesundheit so höchst nachtheiligen Bleioryd darin enthalten sey. Hätte sich hier ein Bleigehalt ausgewiesen, so muß dieser durch Schwefelsäure ausgefällt, und dann die Rectification über essigs. Kali vorgenommen werden, oder es wird auch hinreichen, den Essig für sich bei gelinder Hitze zu rectificiren.

Ein guter concentrirter Essig muß klar und farblos seyn, weder brenzlich noch schweflig riechen, und in einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand hinterlassen. Schwefelsäure wird durch essigs. und salpeters. Baryt angezeigt, wenn der entstehende weiße Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder auflöst, in welchem Falle essigs. oder salpeters. Baryt allein dadurch präcipitirt worden war, daß der concentrirte Essig den Salzen ihr Auflösungsmittel, das Wasser, entzog, welche sich daher sogleich wieder auflösen, sobald Wasser zugefetzt wird; erfolgt aber die Auflösung hierdurch nicht, so war schwefels. Baryt erzeugt worden, weil der Essig Schwefelsäure enthielt. Ein weniger empfindliches Reagens auf Schwefelsäure ist das essigs. Bleioryd, welches letztere mit der etwa vorhandenen Schwefelsäure ein sehr schwer auflösliches Präcipitat giebt. Dem Essig beigemischte Salzsäure wird durch salpetersaures oder schwefels. Silber angezeigt; doch macht eine geringe dadurch hervorgebrachte Trübung das Präparat keinesweges verwerflich, da ein geringer Gehalt an Salzsäure durch das vorgeschriebene Kali, wie erwähnt worden ist, in das Destillat hineingebracht werden kann. Ein Gehalt an Blei wird durch Schwefelsäure, wodurch schwefels. Bleioryd gefällt wird, sicherer aber durch schwefelwasserstoffiges Wasser, oder durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas dargethan werden, indem das gefällte braunschwarze Schwefelblei der ganzen Flüssigkeit mehr oder weniger eine solche Farbe ertheilt. Das Schwefelwasserstoff-

gas ist zugleich ein Reagens auf schweflige Säure, in welcher der Sauerstoff an den Schwefel nur so lose gebunden ist, daß beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoffgas der Sauerstoff der erstern und der Wasserstoff der letztern zu Wasser zusammentreten, hierdurch der Schwefel aus beiden Verbindungen ausgeschieden wird und eine weißliche Trübung erzeugt.

Da ein guter concentrirter Essig stets von gleicher Stärke ist, so erfordert er auch stets eine gleiche Menge Alkali zur Sättigung und findet daher auch zu diesem Zwecke, vorzüglich zur Bereitung des *Liquoris ammoniaci acetici*, häufige Anwendung.

### Acetum destillatum. Destillirter Essig.

Den Essig destillire mit einem Zusatze von ungefähr dem sechzehnten Theile gepulverter Kohle aus einer gläsernen Retorte oder kupfernen Destillirblase, die verzinnt und mit einem aus reinem Zinne verfertigtem Helme und Kühlrohre versehen ist. Der sechzehnte zuerst übergehende Theil werde verworfen und die Destillation so lange fortgesetzt, als ein klarer, farbloser und von Brenzlichem freier Essig erhalten wird. Bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Drei Unzen müssen zur Neutralisation einer Drachme von dem aus dem Weinsteine bereiteten kohlensauren Kali hinreichen.

Die Darstellung eines reineren Essigs aus dem rohen Essig mittelst der Destillation scheint der Araber *Abukasis*, der im 11. und 12. Jahrhunderte lebte, zuerst beschrieben zu haben, und das von ihm befolgte einfache Verfahren wird auch noch jetzt benutzt. Im Jahr 1786 machte *Lowitz* die interessante Erfahrung bekannt, daß man durch einen Zusatz von  $\frac{1}{2}$  gepulverter frisch geglühter Holzkohle das frühe Brenzlichwerden des Essigs verhüten, die Destillation länger fortsetzen, und daher auch einen weit stärkeren destillirten Essig darstellen könne.

Um destillirten Essig zu bereiten, bedient man sich gewöhnlich einer kupfernen gut verzinnten Destillirblase, Helm und Kühlrohre müssen aber von recht reinem englischen Zinne verfertigt seyn, weil sonst, wenn diese Theile des Destillirapparats von bleihaltigem Zinne sind, auch der destillirte Essig bleihaltig wird. Die Blase fülle man  $\frac{2}{3}$  voll, setze  $\frac{1}{2}$  frisch ausgeglühte, grob zerstoßene Kohlen hinzu, und gebe im Anfange schwaches Feuer, damit nicht der Essig durch die rasch entwickelten spirituoson Dämpfe zum Uebersteigen gebracht werde. Das erste Destillat enthält daher auch sehr wenig Säure, da die Essigsäure weniger flüchtig ist, als die spirituoson und die wäßrigen Theile, und zeigt einen schwachen Weingeistgeruch, der bisweilen etwas ätherisch ist. Dieser erste Theil des Destillats wird bei

Dul's preuß. Pharmac. II.

Seite gestellt. Je länger die Destillation fortgesetzt wird, desto stärker wird die übergehende Säure. Gegen das Ende der Destillation muß das Feuer behutsam regulirt werden, weil durch ein zu starkes Feuer der Zeitpunkt, wo der Essig brenzlich zu werden anfängt, weit früher herbeigeführt wird, und die stärkste Essigsäure dadurch verloren geht. Der Rückstand ist eine schwarze dicke Flüssigkeit von brenzlich saurem Geruche und Geschmache, die aber noch viel starke Essigsäure enthält und Sapa Aceti genannt worden ist. Will man die in dem Rückstande enthaltene Essigsäure nicht verlieren, so kann man die Flüssigkeit mit Natron sättigen, die schmutzige Lauge mit Kohlen kochen, filtriren und zur Trockne abrauchen. Der erhaltene Rückstand kann zur Bereitung des Essigäthers benutzt werden, nur muß ein etwas größeres Verhältniß Schwefelsäure genommen und der Aether rectificirt werden.

Ein guter destillirter Essig muß klar und farblos seyn, einen angenehmen, rein sauren, nicht brenzlichen Geruch und Geschmack haben, und wenigstens so stark seyn, daß 3 Unzen desselben eine Drachme kohlenf. Kali sättigen. In einem Ubrglase muß er sich eben so wie der concentrirte Essig völlig ohne Rückstand verflüchtigen, und mit Schwefelsäure und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser versetzt sich völlig frei von Blei zeigen, welche Verunreinigung von bleihaltigem zinnernem Helme und Kühlrohre herrühren kann. Indessen kann ein destillirter Essig (und wird es gewöhnlich auch) von Schwefelwasserstoffgas mehr oder weniger gefärbt werden, wenn gleich Helm und Röhre vom reinsten Zinne verfertigt sind und der Essig auch wirklich frei von Blei ist. Der frisch destillirte Essig hat nämlich etwas Zinnorydul aufgelöst, wovon er ein etwas opalisirendes Aussehn erhält, welches beim Versetzen mit Ammoniak bis beinahe zur Neutralisation noch deutlicher hervortritt, so daß allmählig ein weißer Niederschlag sich bildet, der in einem Uberschuß von Ammoniak zum Theil wieder auflöslich ist, welches aber nicht der Fall ist, wenn der Niederschlag von Blei herrührte. Durch blausaures Eisenskali wird in dem fast neutralisirten Essig ein weißer Niederschlag hervorgebracht. Wird ein solcher Essig mit Goldauflösung versetzt, so nimmt er eine mehr oder weniger purpurartige Farbe an (Cassius's Purpur). Zeigt ein destillirter Essig ein solches Verhalten, so kann die durch Schwefelwasserstoff in demselben hervorgebrachte braune Färbung von dem aufgelösten Zinnorydul herrühren, welches sich indessen mit der Zeit, besonders in Gefäßen, welche der Luft vielen Zutritt gewähren, völlig abscheidet, indem es durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in den Zustand des Dryds übergeht, und als solches in den Säuren unauflöslich wird, daher denn auch ein einige Zeit aufbewahrter Essig frei von Zinn ist. Es wird nun leicht seyn, sich zu vergewissern, ob durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelblei oder Schwefelzinn gefällt worden ist, denn man darf nur den verdächtigen Essig verdampfen, wo dann das rückständige essigsaure Bleioryd auflöslich, das Zinnoryd aber unauflöslich seyn wird; auch wird

das vor dem Löthrohre reducirte Metallkorn sich erkennen lassen. Ein destillirter Essig kann aber auch kupferhaltig seyn, durch Uebersteigen der Flüssigkeit aus der nicht vollständig verzinnnten kupfernen Blase. Ein solcher Essig wird, wenn er mit Ammoniak fast neutralisirt ist, mit blausaurem Eisenkali einen rothen Niederschlag geben, und eine in den Essig gestellte blanke Messerklinge wird nach einiger Zeit einen Kupferüberzug zeigen. Auch dieses Metall wird durch Schwefelwasserstoffgas braun niedergeschlagen. Weniger empfindlich auf Kupfer ist die Uebersättigung mit Ammoniak, wodurch der Essig blau gefärbt wird.

Der destillirte Essig muß an einem kühlen dunkeln Orte aufbewahrt werden.

### Acetum plumbicum. Bleiessig.

(Acetum saturninum. Liquor Plumbi acetici basici. Liqueur Subacetatis plumbici.)

(Loco Extracti Saturni.)

Nimm: gereinigtes essigsaures Blei sechs Unzen.  
Mische es genau mit

drei Unzen zum feinsten Pulver zerriebener Bleiglätte.  
In einer kleinen gläsernen Flasche setze hinzu

destillirtes Wasser ein und zwanzig Unzen  
und setze es bei Seite, das Gefäß von Zeit zu Zeit durchschüttelnd, bis die rothe Farbe des Bodensatzes völlig verschwunden seyn wird. Dann filtrire und bewahre es gut auf.

Die Auflösung des Mimosenkummis muß auf den Zusatz dieser Flüssigkeit getrübt werden. Spec. Gen. = 1,230 — 1,240.

Der Bleiessig war schon im 15. Jahrhundert von *Vasilius Valentinus* gekannt, besondern Ruf als Heilmittel erlangte derselbe aber erst, als *Soulard* 1767 denselben unter dem Namen Bleiertract so vorzüglich empfahl. *Scheele* untersuchte dieses Präparat und war der erste, welcher erkannte, daß sich die Essigsäure mit dem Bleiorpd zu zwei verschiedenen Salzen vereinigen könne. Als er nämlich in einer Auflösung des Bleizuckers eine Zeitlang Blei liegen ließ, entstand Bleiessig. Diese Erfahrung *Scheele's*, daß es zwei verschiedene Bleisalze gebe, wurde 1802 von *Thénard* bestätigt, welcher zeigte, daß man durchs Kochen einer Auflösung des Bleizuckers mit Bleiglätte ein essigsaures Bleisalz mit mehr Bleiorpd von verschiedenen Eigenschaften erhalte, dessen Eigenschaften und Bestandtheile er auch angab.

Der Bleiessig wurde anfänglich dadurch bereitet, daß man Bleiglätte mit Weinessig in sehr verschiedenen Verhältnissen sieden ließ, bis man von

dem Kupfergehalte der Glätte Nachtheile für den daraus bereiteten Bleieffig befürchtete, und daher Bleiweiß oder Schieferweiß, oder Mennige hierzu zu verwenden empfahl. Da indessen der rohe Weineffig viele fremdartige Stoffe, als Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Dralsäure enthält, die sich mit einem Theile des Bleiorxyds zu schwerauflösliehen und unauflösliehen Verbindungen vereinigen, auch der Farbe- und Extractivstoff des Weineffigs dem Bleiextracte eine sehr dunkle Farbe ertheilte, so wurde von den Herausgebern der früheren preussischen Pharmacopöe die Anwendung des destillirten Essigs vorgeschrieben, welcher mit der Mennige bis zur Hälfte eingekocht werden sollte. Die Stärke des destillirten Essigs ist aber verschieden, je nachdem ein starker oder ein schwacher roher Essig der Destillation unterworfen worden ist, es mußte also auch die Stärke des Bleieffigs verschieden ausfallen, und es gab hier nur das einzige schon von Dörfurt angegebene Mittel, den Bleieffig von einem stets gleichen specifischen Gewichte darzustellen, welches er bei dem gewöhnlichen Bleieffige auf 1,250, beim Bleiextracte auf 1,500 angab. Es ist aber hierbei noch auf einen andern Umstand Rücksicht zu nehmen, auf welchen Bucholz aufmerksam gemacht. Aus dem bei Plumbum im ersten Theile Angeführten geht hervor, daß die Mennige als solche in Säuren unauflöslich ist, und nur dadurch auflöslich wird, daß sie in gelbes auflöslisches Oxyd und in braunes unauflösliches Superoxyd zerfällt, daher eine größere Menge Mennige angewandt werden mußte, von welcher der unaufgelöste Rückstand größtentheils aus dem erwähnten braunen Superoxyd bestand.

Aus diesen Gründen war schon vielfach eine zweckmäßigere Bereitungsweise des Bleieffigs vorgeschlagen worden, welche denn auch mit Recht in unsere jetzige Pharmacopöe aufgenommen worden ist. Der gereinigte Bleizucker ist ein neutrales Metallsalz, dessen Bestandtheile, wenn nicht etwa durch sorglose Aufbewahrung eine theilweise Zersetzung desselben herbeigeführt worden ist, sich in einem stets gleichförmigen bestimmten Verhältnisse befinden, und welches die Eigenschaft besitzt, noch mehr Bleiorxyd, wenn ihm solches dargeboten wird, in sich aufnehmen und sich in ein basisches essigsaures Bleiorxyd umwandeln zu können. Um diesen Zweck zu erreichen, werden also nach unserer Vorschrift 6 Unzen gereinigter Bleizucker mit 3 Unzen zur staubigen Feinheit geriebener Silberglätte genau gemischt, und in einer kleinen gläsernen Flasche mit 21 Unzen destillirten Wassers übergossen und bei Seite gestellt, unter öfterm Umschütteln, bis die Glätte ihre rothe Farbe verloren hat. Die auflösende Einwirkung des neutralen essigsauren Bleiorxyds auf das reine Bleiorxyd erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, und eines Kochens, wie man sonst vorgeschlagen hat, bedarf es nicht, ja dieses wird, etwas lange fortgesetzt, nachtheilig seyn, denn das aufgelöste Bleiorxyd nimmt Kohlensäure aus der Luft auf und fällt als kohlen-saures Bleiorxyd (vergl. Cerussa I. S. 238) nieder. Aus diesem Grunde ist auch nur eine kleine Flasche zur Aufnahme des Gemenges, die also nicht viel atmosphärische Luft enthält, vorgeschrieben worden, aus diesem Grunde

Ist es ferner nöthig, die Flasche zu verstopfen, und auch das fertige Präparat in einem gut verstopften Glase aufzubewahren. Es ist nun leicht einzusehen, daß auf dem hier vorgeschriebenen Wege ein Präparat von stets gleicher Stärke erhalten werden müsse, bei dem auch eine Verunreinigung mit Kupfer durch die gewöhnliche kupferhaltige Silberglätte nicht zu besorgen ist, da auch das schon aufgelöste Kupferoryd durch noch unaufgelöst vorhandenes Bleioryd wieder ausgefällt wird.

Der Bleieffig ist klar und ungefärbt, hat einen sehr süßen und zusammenziehenden Geschmack, röthet die Lackmustinctur nicht nur nicht, sondern reagirt vielmehr etwas alkalisch, wird durch den Zutritt der atmosphärischen Luft getrübt, indem sich kohlenf. Bleioryd niederschlägt, und hat ein spec. Gewicht von 1,250 — 1,240. Wird die Flüssigkeit im luftleeren Raume abgedunstet, oder werden ihr durch Vermischen mit Weingeist die wäsrigen Theile entzogen, so erhält man ein weißes Pulver, welches nach Berzelius aus 86,77 Bleioryd und 13,23 Essigsäure besteht, und ein basisches essigsaures Bleioryd ist. Stellt man eine sehr concentrirte Lauge dar, so kann man dieses Bleisalz in weißen undurchsichtigen Blättern krystallisirt erhalten. Dasselbe ist  $Pb^2A = 4826,680$ ; die hieraus berechneten Zahlen sind 86,67 Bleioryd und 13,33 Essigsäure.

Sollte das Präparat nicht von der gehörigen Stärke seyn, so wird dieses das geringere specifische Gewicht anzeigen; einen Kupfergehalt desselben wird man daran erkennen, daß Ammoniak der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit eine blaue Farbe ertheilt, oder daß diese, nachdem vorher alles Bleioryd durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt worden, durch blausaures Eisentali roth gefärbt wird.

Der Bleieffig wird nur als äußerliches Mittel gebraucht. Kommt er mit gemeinem Brunnenwasser zusammen, wodurch das Goulard'sche Wasser erhalten wird, so erfolgt eine Zersetzung desselben, indem sowohl die im Wasser reichlich enthaltene Kohlenensäure kohlensaures Bleioryd, als auch die schwefelsauren und salzsauren Salze schwefelsaures und salzsaures Bleioryd (Chlorblei) niederschlagen. Mit einem destillirten Wasser aber läßt sich der Bleieffig ohne alle Trübung mischen, und es giebt dieses Verhalten eine Probe für die Reinheit des destillirten Wassers ab. Man sieht hieraus, daß das mit gemeinem Wasser bereitete Goulard'sche Wasser chemisch verschieden ist von der Mischung des Bleieffigs mit destillirtem Wasser, welche eine verdünnte Auflösung des basischen essigsauren Bleioryds ist; beide können unter verschiedenen Umständen ihre eigenthümliche Wirkung zeigen, ohne daß eine oder die andere Mischung für unwirksam erklärt werden könnte.

\*Acetum Rosarum Rosenessig.

Nimm: rothe Rosenblumen drei Unzen.

Gieße darauf

eine hinreichende Menge heißen Essig.

Nach einer Stunde seihe durch, daß anderthalb Pfund sind.  
Er sey von rother Farbe, klar.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

\* Acetum Rutae. Rautenessig.

Von braungrüner Farbe, klar.

Auch andere Essige können auf dieselbe Weise bereitet werden.

Diese Essige, deren Wirksamkeit durch die jedesmaligen im Essig auflösblichen Bestandtheile der angewandten Pflanzentheile bedingt wird, werden nur noch selten in den medicinischen Gebrauch gezogen, sind in den meisten Fällen entbehrlich und dürfen, als dem Verderben sehr ausgesetzte Mittel, im Allgemeinen auch nicht vorräthig gehalten werden.

Acetum Rubi Idaei. Himbeernessig.

Nimm: frische Himbeeren ein Pfund,  
aufgekochten Essig zwei Pfund.

Stelle es in einem verstopften gläsernen Gefäße bei Seite, bis die Flüssigkeit eine gesättigt rothe Farbe angenommen haben wird, dann seihe durch, ohne zu drücken, und bewahre die filtrirte Flüssigkeit in angefüllten, gut verschlossenen Flaschen von nicht großem Umfange auf.

Er sey klar.

Der Himbeernessig hat eine angenehm rothe Farbe, und den erquickenden Himbeergeruch und Geschmack. Um das Verderben desselben zu verhüten, muß der Zutritt der atmosphärischen Luft sorgfältig abgehalten werden, daher die Flaschen völlig angefüllt seyn müssen, welche verpicht und umgelegt werden.

Acidum aceticum. Essigsäure.

(Alcohol Aceti).

Nimm: rohes zu Pulver zerriebenes essigsaures Blei  
vier und sechzig Unzen.

Schütte es in eine gläserne tubulirte Retorte, und gieße, nach Anfügung einer Vorlage und nach aufs beste bewirkter Verklebung der Fugen, durch den Tubulus allmählig darauf:

Schwefelsäure achtzehn Unzen, die mit  
neun Unzen gemeinen Wassers  
verdünnt worden sind. Dann, nach Verschließung des Tubulus, geschehe die Destillation aus dem Sandbade bei allmählig verstärk-

ter Hitze bis zur Trockne. Die erhaltene Flüssigkeit rectificire, wenn sie durch Brenzliches oder durch schweflige Säure verunreinigt ist, über

zwei Unzen aufs feinste zerriebenen Braunstein,

wenn sie durch Schwefelsäure verunreinigt ist, über eine Unze essigsaures Kali, wenn sie aber Blei enthält, für sich selbst, und bewahre sie in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Sie sey farblos, von Brenzlichem, Schwefelsäure, schwefliger Säure und Blei frei, was durch den Geruch, durch salpetersaure Barystauflösung und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser erkannt wird. Spec. Gew. = 1,050 — 1,060.

Die Essigsäure findet sich in dem Saft sehr vieler Pflanzen, mit Kali verbunden, besonders in dem Saft von *Sambucus nigra*, *Phoenix dactylifera*, *Galium verum* und *Rhus typhinum*. Der Schweiß, der Harn und selbst die frische Milch der Thiere enthalten diese Säure; sie erzeugt sich bei schlechter Verdauung in dem Magen. Sie ist ferner ein Product aus fast allen vegetabilischen und auch aus mehreren animalischen Substanzen, wenn sie der trocknen Destillation unterworfen werden. Am häufigsten ist sie aber das Erzeugniß derjenigen Art der Gährung, welche wir die saure Gährung nennen, über welche, so wie über die vermittelt des Platinsuboxyds erzeugte Essigsäure, im 1. Th. S. 4. gehandelt worden ist. Durch die Gährung, bei Verwesung der in der Dammerde vorhandenen vegetabilischen und thierischen Stoffe, entsteht auch die bei sumpfigen Stellen sich findende Essigsäure.

Schon bei *Acetum concentratum* ist angegeben worden, daß Stahl zuerst eine reine starke Essigsäure aus den essigsauren Salzen darzustellen empfahl. Daß es möglich sey, eine reine Essigsäure in so sehr concentrirtem Zustande darzustellen, daß sie in der Kälte krystallisire, sand Lowiß im J. 1789, als er durch Frost concentrirten Essig im Wasserbade über Kohlen abzog, und dann, als bei diesem Wärmegrade nichts mehr überdestillirte, eine stärkere Hitze auf den Rückstand einwirken ließ. 1793 machte er die Vorschrift bekannt, aus 3 Th. getrocknetem essig. Natron und 8 Th. saurem schwefel. Kali, und 1800, aus 3 Th. trockenem essig. Kali und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, eine reine krystallisirbare Essigsäure darzustellen, welche Säure er Eisessig, *Acetum glaciale* nannte. Die erstere Methode war denn auch die in die bisherige Pharmatopöe mit Abänderung der Verhältnisse aufgenommene. Jetzt ist die Anwendung des Bleizuckers zur Darstellung einer reinen Essigsäure, als mit geringeren Kosten zum Ziele führend, nicht nur gestattet, sondern vorgeschrieben, indem bei diesem

gewöhnlich nur zu äußerlichen Zwecken, als Niesmittel dienenden Präparate auch die Rücksicht, jeder möglichen Verunreinigung mit dem so schädlichen Bleie vorzubeugen, welche bei dem als innerliches Heilmittel häufig zur Anwendung gelangenden *Acetum concentratum* die Ausschließung des Bleizuckers räthlich machte, wegfällt. Die Anwendung einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus die Ingredienzen in die Retorte gebracht werden, hilft wesentlich einer Verunreinigung des Destillats vorzubeugen. An die nur bis zur Hälfte angefüllte Tubulatretorte wird eine geräumige Vorlage durch einen Kitt von Gyps und starkem Mehlkleister angefirret, und wenn das Lutum gehörig ausgetrocknet, auch der Tubulus mit nasser Blase verschlossen ist, bei allmählig, besonders gegen das Ende der Destillation verstärktem Feuer destillirt, wobei während der Destillation die Vorlage stets kühl erhalten werden muß. Auch hier ist es zweckmäßig, den aus dem Sandbade hervorragenden Theil der Retorte mit dem bei *Acetum concentratum* erwähnten Hute von Pappe zu bedecken. Die Rectification der erhaltenen Säure über Braunstein oder über essigsaures Kali findet in dem bei *Acetum concentratum* Angegebenen ihre Erläuterung, und es ist daher hier nur noch hinzuzufügen, daß, wenn die Essigsäure durch bei der Destillation mechanisch übergerissenes Bleioryd verunreinigt seyn sollte, dieses bei einer in gelinder Hitze bewirkten Rectification derselben für sich im Rückstande bleibt.

Die Aetiologie des Processes ist hier dieselbe, wie bei *Acetum concentratum*. Die Schwefelsäure, von der das vorgeschriebene Verhältniß nur wenig das stöchiometrisch den 64 Unzen Bleizucker entsprechende Verhältniß, nämlich 16,612 Unzen übersteigt, bewirkt wegen näherer Verwandtschaft zum Bleioryd eine Zersetzung des essigsauren Bleioryds, die ausgeschiedene Essigsäure wird in der Hitze verflüchtigt, in der kalt gehaltenen Vorlage aber, an welche die gasförmige Essigsäure ihren Wärmestoff abgiebt, wieder zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Wegen dieser Flüchtigkeit der Essigsäure ist es dann auch nöthig, dieselbe in Glasflaschen mit gut schließenden Glasstöpseln aufzubewahren. Im Rückstande in der Retorte bleibt schwefelsaures Bleioryd, welches zwar keine pharmaceutische Anwendung findet, jedoch mit dem kohlenf. Bleioryd, dem Bleiweiß, gemengt zum Anstreichen mit Oelfarbe benutzt werden kann.

Um eine recht concentrirte Essigsäure zu erhalten, schreibt *Berzelius* vor, verwittertes essigsaures Bleioryd anzuwenden, welches man in einer Tubulatretorte ungefähr mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts, oder noch etwas weniger, concentrirter Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. übergießt, das Ganze mit einer Glasröhre gut umrührt, und bei gelindem Feuer destillirt. Etwas schweflige Säure wird die Flüssigkeit bei aller Vorsicht doch enthalten, wovon man sie nach *Berzelius* durch einen geringen Antheil braunes Bleioryd befreien kann, welches an sich in Säuren unauflöslich ist, leicht aber dann auflöslich wird, wenn es Gelegenheit hat, den überschüssigen Sauerstoff an eine andere Substanz abzugeben, welches hier die schweflige Säure ist, die dadurch in vollkommene Schwefelsäure in wenigen

Augenblicken umgewandelt wird, und nun mit dem auflöslich gewordenen Bleiorxyde das fast unauslöslliche schwefelsaure Bleiorxyd von weißer Farbe darstellt.

Die Essigsäure kann im wasserfreien Zustande für sich nicht dargestellt werden, und die concentrirteste Essigsäure von 1,063 spec. Gew. besteht aus 85,12 absoluter Säure und 14,88 Wasser, und der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem Sauerstoffe der Säure wie 1:3, d. h. das Wasser entspricht der Sättigungscapacität der Essigsäure, welche 15,550, nämlich  $\frac{1}{2}$  ihres eigenen Sauerstoffs ist. Wenn also in jeder salzartigen Verbindung einer Basis mit der Essigsäure die Neutralität derselben davon abhängt, daß die Basis  $\frac{1}{2}$  soviel Sauerstoff enthält, als die Essigsäure, und wir dieses Verhältniß auch bei dem Wasser, durch welches die Essigsäure zur wasserhaltigen Säure wird, wieder finden, so sind wir berechtigt, diese Verbindung der Essigsäure mit diesem Verhältnisse Wasser als eine chemische anzusehen, in welcher das Wasser die Rolle einer Basis vertritt, und daher auch nur durch eine stärkere Basis — Alkali, Erde oder Metalloxyd — ausgetrieben werden kann, daher es wohl möglich wird, ein wasserfreies, essigsaures Salz, aber nicht eine wasserfreie Essigsäure darzustellen. Alle Bemühungen also, eine wasserfreie Essigsäure darzustellen, wie man sie wohl früher gemacht hat, können daher nur eine Zersetzung der Säure zur Folge haben. Wenn nach der von *Verzelius* gegebenen Vorschrift die concentrirte Schwefelsäure ohne alle Vermischung mit Wasser angewandt wird, so ist diese selbst eine wasserhaltige Säure, welche, indem sie sich mit dem Bleiorxyd verbindet, ihr bis dahin chemisch gebundenes Wasser an die Essigsäure abtritt, die nun als wasserhaltige Säure bestehen und überdestilliren kann. Hiermit hängt eine zuerst von *Cheley* gemachte Erfahrung zusammen, daß nämlich eine Essigsäure von größerem specifischem Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von minderm spec. Gew. *Mollerat* hat diese Thatsache aufgeklärt. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wassers concentrirt, welches von derselben gleichsam aufgelöst oder vielmehr als Krystallwasser aufgenommen wird, daher die Säure dadurch an specifischem Gewichte gewinnt; geht das Zusehen des Wassers über diese bestimmte Menge hinaus, so wird die Säure von dem Wasser aufgelöst, ihre Dichtigkeit muß dadurch vermindert, ihr specifisches Gewicht verringert werden. (Es läßt sich annehmen, daß die Temperatur der Flüssigkeit im ersten Falle durch jeden Zusatz von Wasser steigen, über den bestimmten Punkt hinaus aber wieder fallen müsse, worauf nicht zu gleicher Zeit die Beobachtung gerichtet gewesen zu seyn scheint). Das Resultat von *Mollerat's* Versuchen ist nun folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 spec. Gew. wurde fortschreitend mit Wasser gemengt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile einer solchen Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an:

Essigsäure	Wasser	Spec. Gew.
110 . . . .	0,0 . . . .	1,0650
— . . . .	10,0 . . . .	1,0742
— . . . .	22,5 . . . .	1,0770
— . . . .	32,5 . . . .	1,0791
— . . . .	43,0 . . . .	1,0763
— . . . .	55,0 . . . .	1,0742
— . . . .	66,5 . . . .	1,0728
— . . . .	97,5 . . . .	1,0658
— . . . .	108,3 . . . .	1,0637
— . . . .	118,2 . . . .	1,0630

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 das größte specifische Gewicht zeigt, nämlich 1,0791, wenn 110 Th. derselben 32,5, oder wenn 100 Th. Säure 29,6 Wasser aufgenommen haben. Die concentrirteste Säure enthält, wie wir gesehen haben, 14,8 Proc. Wasser; sie nimmt also gerade die doppelte Menge davon auf, um das größte spec. Gewicht zu erlangen. Von hier an nimmt das Eigengewicht derselben ab und zeigt wieder dasselbe spec. Gewicht, wenn 110 Th. Säure 118,2 Wasser, oder wenn 100 Th. 107,5 aufgenommen haben.

Die reine Essigsäure ist vollkommen klar und durchsichtig; wenn sie recht concentrirt ist, kößt sie weiße Nebel aus, und krystallisirt bei 2–3° R. in prismatischen, nadel förmigen, auch blättrigen und andern Krystallen, und wird erst bei einer Temperatur von etwa 10° R. wieder flüssig. Einem Drucke von 1100 Atmosphären ausgesetzt, wird die concentrirte Essigsäure nach Perkin's geschieden in eine feste, sehr schön krystallisirte Säure, und in eine etwa  $\frac{1}{3}$  betragende sehr wenig saure Flüssigkeit. Die Essigsäure besitzt einen recht durchdringenden, stechenden, eigenthümlichen, sauren und erquickenden Geruch und einen scharfen sauren, angenehmen Geschmack. Sie verflüchtigt sich leicht und brennt, wenn sie bis zum Verflüchtigen erhitzt worden ist, bei Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme. Mit Wasser verbindet sie sich in allen Verhältnissen, und zieht auch solches aus der Luft an. Die wasserfreie Essigsäure, aus den Salzen berechnet, besteht nach Berzelius aus 47,16 Kohlenstoff, 5,85 Wasserstoff und 46,99 Sauerstoff. Sie ist also  $C \cdot H \cdot O^3 = \overset{\overset{A}{\parallel}}{\text{A}} = 643,186$ , woraus durch Rechnung gefunden werden 47,51 Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff und 46,64 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. 15,55. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sie sich zu eigenthümlichen Salzen, die meistens in Wasser sehr auflöslich sind, im Feuer zersezt und verkohlt werden, aus denen durch concentrirte Schwefelsäure die Essigsäure in weißen Nebeln entwickelt wird; auch die Auflösung dieser Salze in Wasser zersezt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft von selbst. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird;

wenn man sie aber durch ein glühendes eisernes Rohr leitet, oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt, und in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, und zum größten Theile in eine eigene, brennbare, flüchtige, naphthaähnliche Flüssigkeit verwandelt, welche letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, einen durchdringenden nicht unangenehmen Geruch besitzt, und die man Spiritus pyro-aceticus genannt hat. Sie ist von Chevreux entdeckt.

Verunreinigungen der officinellen Essigsäure können darin bestehen, daß sie zuviel Wasser enthält, in welchem Falle sie einen schwächeren Geruch und Geschmack zeigt, auch weniger Alkali zu sättigen vermag. Brenzliche Bestandtheile werden durch den Geruch, Schwefelsäure durch salpetersaure oder essigsaure Barytauflösung, wenn der Niederschlag in zugesetztem Wasser nicht wieder auflöslich ist, schweflige Säure und Bleigehalt durch Schwefelwasserstoffgas entdeckt (vergl. Acetum concentratum). In einem Uhrglase muß sich die Säure vollkommen verflüchtigen. Bei der aus dem Kalisalze bereiteten Essigsäure der vorigen Pharmakopöe kann noch eine Verunreinigung mit Salzsäure vorkommen, welche durch salpetersaures Silberoxyd entdeckt wird.

Die Essigsäure wird gewöhnlich nur als erfrischendes Nidchmittel gegen Ohnmachten, Uebelkeiten u. s. w. angewendet, sie greift aber die Nasenöffnungen und Augen selbst schmerzvoll an, wenn man ihren Dunst unvorsichtig einzieht; sie entzündet die Haut. Das saure Nidchsalz besteht gewöhnlich aus schwefelsaurem Kali mit Essigsäure befeuchtet, man kann dieselbe aber auch aus essigsaurem Kali mit etwas concentrirter Schwefelsäure darstellen. Man hat der Essigsäure schützende Kraft gegen Ansteckung zugeschrieben. Sie löst auch Harze, Gummiharze, Campher, flüchtige Oele, den Faserstoff des Blutes und Eiweiß auf.

Die Salze dieser Säuren finden nicht nur in der Medicin, sondern auch in den Gewerben, in der Gattundruckerei, Anwendung.

\*Acidum aceticum aromaticum. Aromatische Essigsäure.

Nimm: Essigsäure eine Unze,  
Gewürznelkendl eine Drachme,  
Lavendelbl,  
Citronendl, von jedem zwei Scrupel,  
Bergamottendl,  
Thymianndl, von jedem einen Scrupel,  
Zimtcassienndl zehn Tropfen.

Mische, daß es eine klare, gelbbraunliche Flüssigkeit werde.

140 Acidum acet. aromatico-camph. — benzoicum

\*Acidum aceticum aromatico-camphoratum. Aromatisch-campherhaltige Essigsäure.

Nimm: Campher eine halbe Drachme,  
Gewürznelkendl zwanzig Tropfen,  
Citronendl zehn Tropfen.

Löse es auf in

vier Unzen Essigsäure.

Sie sey klar und gelblich.

Beide Zusammensetzungen geben angenehme, erfrischende Riechmittel ab. Der sogenannte englische Gewürzeßig (Acetum aromaticum anglicum) ist eine ganz ähnliche Zusammensetzung, und wird dadurch bereitet, daß man 10 Gran Campher, 24 Tropfen Gewürznelkendl und 16 Tropfen Bergamottenöl in einer Unze starker Essigsäure auflöst.

Acidum benzoicum. Benzoësäure.

(Flores Benzoës. Benzoëblumen.)

Nimm: gepulverte Benzoë vier und zwanzig Unzen,  
zerriebenes rohes kohlensaures Natron neun  
Unzen.

Mische es mit

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers  
zur Consistenz eines Breies. Digerire vier und zwanzig Stunden hindurch, die Masse öfters durchrührend, und das durch Verdampfung verminderte Wasser erschend, dann verdünne es mit achtzehn Pfunden gemeinen Wassers und laß es soweit einkochen, daß nach der Colatur noch zwölf Pfund übrig sind. Dieser durch Decantiren von dem Harze getrennten Flüssigkeit mische hinzu

verdünnte Schwefelsäure soviel als hinreichend  
ist zur Neutralisation des vorwaltenden  
kohlensauren Natrons.

Das dabei erscheinende Harz trenne durch Filtration, und setze der durch Verdunstung auf sechs Pfund zurückgebrachten noch warmen Flüssigkeit aufs neue hinzu

verdünnte Schwefelsäure soviel  
daß die Menge der ganzen Säure, sowohl der zur Ausscheidung  
des Harzes als der zur Ausscheidung der Benzoësäure ange-

wendeten, vier und zwanzig Unzen betrage. Die nach Beiseitstellung des Gefäßes entstandenen Krystalle werden durchs Coliren gesammelt, dann werde die Flüssigkeit verdunstet, daß sich andere Krystalle zu Boden setzen, und diese Operation so lange wiederholt, als Krystalle entstehen. Die gesammelten schuppenförmigen Krystalle wasche sorgfältig mit kaltem Wasser ab, trockne und bewahre sie auf.

Sie müssen nicht mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron verunreinigt, was durch salpetersaure Barytaauslösung erkannt wird, von nicht gar zu gelber Farbe und von einem schwachen Benzoëgeruche seyn.

Die Benzoësäure findet sich in mehreren vegetabilischen Substanzen, in der Benzoë, in der Vanille, dem Peru balsam, der Tonkbohne, dem Ambra, dem Jimmt, der Jimmtcassia (Buchn. Meyer. VI. S. 1.), im Storax, in den Melilotenarten u. s. w.; in einigen ätherischen Oelen, als dem Bittermandelöle, erzeugt sie sich durch Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft. Sie kommt aber auch im Thierreiche vor, in dem Harn mehrerer gras- und heufressenden Thiere, besonders des Kameels, des Pferdes und der Kuh, zuweilen findet sie sich auch in dem Harn der Menschen, vorzüglich bei Kindern. Am häufigsten findet sie sich aber in dem Benzoëharze, von dem sie zuerst gewonnen wurde und auch daher ihren Namen erhalten hat.

Die Benzoësäure ist zuerst 1608 von Blaise de Vigenère durch trockne Destillation des Benzoëharzes dargestellt, und unter dem Namen Benzoëblumen beschrieben worden. Im Jahr 1703 machte Turquet de Mayerne zwei Vorschriften zur Gewinnung der Benzoëblumen bekannt, bei denen beiden jedoch die trockne Destillation zum Grunde lag. 1671 fand Ehrenfried Hagedorn, Arzt zu Görlitz, zufällig, als er nämlich die Auflösung des Benzoëharzes in Weingeist zur Darstellung des bekannten Schönheitsmittels, der Jungfernmilch (Magisterium Benzoës) mit Wasser gefällt hatte, daß in der vom Niederschlage abgegossenen wässrig-geistigen Flüssigkeit nach Verlauf eines Monats ein den Benzoëblumen an Geruche und Geschmache ähnliches Salz angeschossen war. Doch scheint diese Wahrnehmung nicht weiter berücksichtigt worden zu seyn. Lichtenberg zeigte dann durch Versuche (in Crell's neuesten Entdeckungen in der Chemie. IV. S. 9.), daß dieses Salz eine eigenartige Pflanzensäure sey, die mit Alkalien und Erden leicht auflösbare Verbindungen gebe. Scheele gab hierauf 1775 zuerst ein vortheilhaftes Verfahren an, die Benzoësäure aus dem Benzoëharze auf nassem Wege zu gewinnen, wozu er sich des gebrannten Kalks bediente, den er durch Salzsäure wieder von der Benzoësäure löstrennte. Götting wandte dann 1781 kohlen saures Kali und Gren

1785 koblens. Natron, beide aber die wohlfeilere Schwefelsäure an. 1798 zeigte Deyeur, daß auch durch Ausfochen des Benzoeharzes mit reinem Wasser die Benzoesäure in sehr reinem Zustande erhalten werden könne, welches Verfahren jedoch, wegen der geringen Ausbeute (von 16 Unzen Harz 3—4 Drachmen Säure), wenig Beifall fand. 1801 verbesserte Fischer (Handbuch der pharmaceutischen Praxis, 1801. S. 24.) das Verfahren, daß er die alkalische vom Harze abgegoßene, mit Säure neutralisirte Lauge mit Kohlenpulver kochte, dann noch mit Eiweiß klärte, und hierauf durch Säure niederschlug. Suerfen (Berl. Jahrb. 1806. S. 121.) wandte weniger Kali als gewöhnlich an, und erhielt eine größere Menge reiner Säure. Bucholz (Taschenbuch 1810. S. 50.) gab an, daß Digestionswärme hinreichend sey, um mittelst des kohlensauren Natrons aus dem zum Brei angerührten Benzoeharze die Säure auszuziehen. Stolze (Berl. Jahrb. XXV. 1. 1823. S. 75.) befolgte eine schon von Bucholz angegebene Methode, daß er zur bessern Aufschließung des Benzoeharzes dieses in Weingeist auflöste, zur Entfärbung aber, da die benzoësauren Alkalien durch Kohle nur schwer entfärbt werden, die frisch gefällte Thonerde vorschlug. Berzelius hat zu diesem Zwecke die Blutlaugenkohle empfohlen. Weniger Abweichendes bieten die von Buchner, Jerome, Weltmann u. A. angegebenen Methoden dar.

Die Benzoesäure ist mit den übrigen Bestandtheilen des Benzoeharzes in so inniger Verbindung, daß ein bloßes Sieden des Harzes mit reinem Wasser wenig wirkt, daß es vielmehr chemisch einwirkender Mittel bedarf, welche vermöge ihrer näheren Verwandtschaft zu der Säure diese aus ihren bisherigen Verbindungen zu trennen vermögen, und hierzu sind unstreitig die Alkalien die passendsten. Das Natron verdient aber in diesem Falle vor dem Kali den Vorzug, weil es mit der Schwefelsäure, welche nachher zur Zersetzung des benzoësauren Salzes angewandt wird, ein leichter auflösliches Salz giebt als das Kali mit dieser Säure, das schwefelsaure Natron also leichter in der Auflösung bleibt als das schwefelsaure Kali, durch welches die niederfallende Säure verunreinigt werden kann. Die vorgeschriebene Menge kohlensauren Natrons ist mehr als hinreichend, um alle auch in der besten Sorte Benzoe vorhandene Säure zu binden, welches durch 24stündige Digestion der breiartigen Masse, in welcher die concentrirte Natronlauge kräftig einwirken kann, bewirkt wird. Wird sogleich Siedehitze angewendet, so bückt das Harz zusammen, und hindert die Einwirkung des Natrons.

Durch das nachherige Sieden wird die vollständige Auflösung des in der breiigen Masse vorhandenen benzoësauren Natrons bewirkt, zugleich wird aber auch eine seifenartige Verbindung, durch Einwirkung des im Ueberschusse vorhandenen Natrons auf das Harz der Benzoe entstanden — eine Benzoeharzseife — in dem siedenden Wasser aufgelöst, welche es auch in der bis auf zwölf Pfund eingekochten und heiß colirten Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten und Stehenlassen der Flüssigkeit scheiden sich harzige Theile aus,

weil die erkaltete Natronlauge nicht alles in der Siedehitze aufgelöste Harz in der Auflösung erhalten kann, von welchem dieselbe noch mehr fallen läßt, wenn das vorwaltende Natron, vermöge dessen eben das Harz in der Auflösung erhalten wurde, durch nach Vorschrift der Pharmacopöe bereitere verdünnte Schwefelsäure neutralisirt wird, und damit dieses vollständiger geschehe, wird die Flüssigkeit bis auf  $\frac{2}{3}$  eingekocht. Von dem ausgeschiedenen Harze wird die Lauge durch ein Filtrum geschieden, diese dann bis auf sechs Pfund eingedampft, und während sie noch heiß ist, damit nämlich beim Erkalten nicht benzoësaures Natron sich ausscheide, auch die Reaction der Stoffe kräftiger erfolge, aufs neue so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, daß die Menge der im Ganzen verbrauchten Säure 24 Unzen betrage. Die verdünnte Schwefelsäure der Pharmacopöe besteht in 6 Unzen aus 5 Unzen Wasser und 1 Unze Säure, so daß also in 24 Unzen verdünnter Schwefelsäure 4 Unzen concentrirter Säure von 1,850 spec. Gew. vorhanden sind. Nach stöchiometrischer Berechnung erfordern 9 Unzen des krystallisirten kohlen-sauren Natrons zu ihrer Neutralisation etwa 3,1 Unze; es wird also die vorgeschriebene Menge Säure auch selbst dann, wenn die concentrirte Schwefelsäure, aus welcher die verdünnte bereitet worden, ein etwas geringeres specifisches Gewicht gehabt hätte, und wenn dem kohlen-sauren Natron etwas verwittertes Salz beigemischt gewesen wäre, völlig hinreichend seyn, um das benzoësaure Natron zu zersetzen, indem die Schwefelsäure vermöge ihrer nähern Verwandtschaft sich mit dem Natron verbindet, und die Benzoësäure ausscheidet, welche in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber wenig auflöslich ist. Sie würde also aus der kalten Auflösung sogleich in Pulverform niedergeschlagen werden, wogegen, wenn die Zersetzung in der heißen Lauge bewirkt wird, die ausgeschiedene Säure noch in der Auflösung bleibt, und beim allmäligen Erkalten der ruhig stehenden Flüssigkeit Zeit gewinnt, die ihr zukommende regelmäßige Krystallform anzunehmen. Die entstandenen Krystalle werden gesammelt und die Lauge so oft verdunstet, als noch schuppenförmige Krystalle von Benzoësäure entstehen. Bei zu weit fortgesetztem Verdampfen würde aus der schwefelsauren Natron und etwas überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lauge ersteres Salz anschließen, welches an der völlig verschiedenen Form der Krystalle leicht erkannt wird. Die gesammelten Krystalle der Benzoësäure sind durch etwas mechanisch anhaftende Mutterlauge, welche, wie wir gesehen haben, freie Schwefelsäure und schwefelsaures Natron enthält, verunreinigt, welche aber durch öfteres Abwaschen der Krystalle mit kleinen Mengen kalten Wassers, worin sie leicht, die Benzoësäure dagegen schwer auflöslich ist, entfernt werden können. Wenn die letzte Portion des auf die in einem Glasrichter befindlichen Krystalle gegossenen Wassers beim Abdampfen nicht mehr durch salpetersaure Barpfaulösung getrübt wird, dann werden die Krystalle getrocknet und aufbewahrt.

Die Ausbeute an Säure wird an 4 Unzen und auch wohl drüber betragen. Das Benzoëharz kann noch zu Räucherkerzen benutzt werden.

Mit Uebergehung sonstiger im Wesentlichen nicht abweichender Methoden, die Benzoesäure auf nassem Wege zu gewinnen, will ich noch der Darstellung dieser Säure auf trockenem Wege, als der ersten Bereitungsweise, erwähnen, welche ein nackter glasierter Geschirrs, als eines Topfes, eine Schicht pulverisirter Benzoe, und bedeckt das Geschir mit einer festgelebten konischen Papiertute. Der Boden desselben wird nun mäßig erwärmt, wodurch die Benzoe schmilzt, und das Zimmer mit einem dufenden Wohlgeruche, der durch eine Portion ätherisches Del und durch verflüchtigte Benzoesäure entsteht, erfüllt wird. In dieser Periode sublimirt sich die Säure in den Papierkegel, doch muß man die hustenerregenden Dämpfe vermeiden. Das Sublimat erscheint in Gestalt langer Nadeln oder gerader weißer Filamente, die sich in allen Richtungen durchkreuzen. Wenn keine Säure mehr aufsteigt, nimmt man den Papierkegel ab, und setzt einen neuen auf, wo dann bei gesteigerter Hitze noch mehr Blumen von gelblicher Farbe sich ansetzen, die aber einer zweiten Sublimation bedürfen, um ihnen das empyreumatische Del zu entziehen. Man erhält auf diese Weise den achten, auch wohl nur den zehnten oder zwölften Theil des Gewichts der Benzoe.

Büchner in Mainz unterwarf die auf nassem Wege gewonnene Säure, um sie aufs vollkommenste von allen feuerbeständigeren Beimengungen zu befreien, einer Sublimation. Zu 6 Theilen der noch harzhaltigen an einem warmen Orte soviel wie möglich ausgetrockneten Säure wurde 1 Th. frisch ausgeglühter, gepulverter vegetabilischer Kohle gemengt, das Gemenge auf einen porzellanenen Suppenteller in eine halbzollhohe, gleichmäßig ausgebreitete Lage gebracht, um sie der Sublimation zu unterwerfen. Bei vermehrter Hitze erfolgte, wie die Sublimation begann, im ganzen innern Raume des aufgesetzten hohen Cylinders, der mit einem steifen Leige von Mandelkleie bis auf eine kleine Oeffnung festgekittet worden, ein ununterbrochenes Funkenprühen, und dieses schöne Schauspiel wurde eine halbe Stunde lang fortwährend beobachtet, dann aber durch Wegnahme der Vorrichtung unterbrochen. Eine Menge Benzoesäure war aufgetrieben; der Rückstand wurde bei gemäßigterem Feuer in völlig ausgebildeten 2—3 Zoll langen Krystallen von außerordentlichem Glanze aufgetrieben, ohne daß im Finstern eine Erscheinung zu sehen war.

Die Benzoesäure kann auch aus abgedampftem Urin vom Rindvieh oder aus Düngersauche durch Salzsäure niedergeschlagen werden, sie hat dann aber einen unangenehmen Geruch, von dem sie jedoch durch Kochen mit Kohlenpulver befreit werden kann. Eine solche Säure darf aber nicht in den medicinischen Gebrauch gezogen werden.

Die Benzoesäure bildet seidenartige, wie Perlmutter glänzende, ein wenig biegsame Krystalle, die theils nadel förmige Prismen, theils Blätter sind, von 0,667 spec. Gew. Die Farbe der völlig reinen Säure ist weiß, gewöhnlich aber ist sie von etwas anhängenden, öligen oder harzigen Theilchen gelblich gefärbt. Sie hat einen angenehmen, aromatischen, vanillearti-

gen Geruch, der aber erst beim Erwärmen Stärke erlangt, und ihr nicht eigenthümlich ist, sondern den öligen Theilchen zukommt, welche der sublimirten Säure mehr anhängen, als der auf nassem Wege bereiteten, und von denen sie nach *Sie se* durch Auflösen in Alkohol, Filtriren und Niederschlagen mit Wasser befreit werden kann, obgleich sie im geringen Gehalte die Säure keinesweges verwerflich machen. Der Geschmack der Säure ist süßlich-scharf, brennend, welche letztere Empfindung besonders im Schlunde sehr merklich ist. Sie ist in der Luft unveränderlich; über Feuer erhitzt schmilzt sie, und verflüchtigt sich in weißen, stark riechenden und zum Husten reizenden Dämpfen, die sich an kalten Körpern wieder in Gestalt von Nadeln anlegen. Auf ein glühendes Eisen geworfen entzündet sie sich mit einem schwachen Prasseln, und ist überhaupt so brennbar, daß sie ohne Docht mit einer hellen gelben Flamme brennt. Für sich destillirt geht sie größtentheils unzersezt über, und hinterläßt einen nur ganz unbedeutenden Rückstand von Kohle. Die Benzoësäure löst sich in 400 Th. kalten und in 20 Th. kochenden Wassers auf, aus welchen sich  $\frac{1}{2}$  krystallinisch ausscheiden, so daß eine concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer weißen fettähnlichen Masse erstarrt, die aus kleinen nadelförmigen Krystallen besteht, und aus welcher man die übrige Auflösung herauspressen kann. Im Alkohol ist sie leicht und in großer Menge auflöslich, und wird aus dieser Auflösung durch Wasser niedergeschlagen. Die Benzoësäure röthet die Lackmustrinctur, aber nicht den Weilsensyrup. Von der concentrirten Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie aufgelöst, durch Zusatz von Wasser aber ohne alle Veränderung wieder abgeschieden. Mit den Laugensalzen bildet sie süßlich schmeckende Salze, welche durch eine langsam gesteigerte Hitze zerstört werden, indem die Säure sich in Dampf verwandelt. Die auflöslichen benzoësauren Salze werden durch die starken Säuren zersezt, und die Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden. Die Benzoësäure besteht aus 75,36 Kohlenstoff, 4,92 Wasserstoff und 19,72 Sauerstoff; sie ist also  $C^5H^4O = Be = 507,144$ . Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehalts, d. h. 6,58.

Aus diesen Eigenschaften der reinen Benzoësäure ergibt sich das Erkennen und die Prüfung einer unreinen Säure von selbst. Eine stark gelb oder braun gefärbte Säure enthält zuviel harzige Theile. Eine Verunreinigung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsaurem Salze wird auf die angegebene Weise durch salpetersaure oder auch salzsaure Barytaauflösung entdeckt, welche sogleich mit der sich vorfindenden Schwefelsäure den unauflöslichen Schwerspath erzeugen. Eine reine Benzoësäure muß sich vollständig und leicht in Alkohol auflösen, und in einem Platinlöfchchen schnell in Fluß kommen, beim Erkalten allemal in Nadeln wieder krystallisiren, beim stärkeren Erhitzen sich aber vollkommen verflüchtigen, wobei nur eine Spur Kohle von dem Harze zurückbleiben darf. *Wurzer* hat auf eine Verfälschung der künstlichen Benzoësäure mit einer Art gröblich gepulverten Faserknetes von seidenartig perlmutterartigem Glanze aufmerksam gemacht; eine solche oder ähnliche Verfälschung wird aber leicht durch Auflösen in Weinsdulz's preuß. Pharmak. II.

geist und Verflüchtigen der Säure erkannt werden, wo diese Beimengungen im Rückstande bleiben. Sollte die Säure aus Harn bereitet worden seyn, so würde dies der nicht zu verkennende Harngeruch, besonders beim schwachen Erhitzen anzeigen.

Die Benzoësäure wird in sehr kleinen Gaben mit Zucker abgerieben in Pulverform innerlich gegeben. Ein Zusatz von Alkalien und Erden, als Natron, Magnesia u. s. w., würde die Säure in benzoësaure Salze umwandeln. Die ursprünglich in den Heilapparat eingeführten Benzoëblumen enthielten immer zugleich etwas Empyreuma, sind also mit der jetzigen Benzoësäure nicht völlig identisch.

\* Acidum boracicum. Borarsäure.

(Sal sedativum Hombergii. Homberg's Sedativsalz.)

Nimm: pulverisirten Borax vier Unzen.  
Löse sie auf in

zehn Unzen kochenden destillirten Wassers.  
Der noch heißen Flüssigkeit setze tropfenweise und vorsichtig eine Unze käufliche rectificirte Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren hinzu, und stelle das Gefäß bei Seite, so lange als noch Krystalle sich zusammenfügen. Die nach Herausnahme derselben rückständige Flüssigkeit werde verdampft, bis ein Salzhäutchen erscheint. Dann werde sie bei Seite gestellt, damit sie eine neue Menge Krystalle ausscheiden lasse, und diese Operation werde wiederholt, so lange als noch Krystalle von Borarsäure sich erzeugen. Die gesammelten und getrockneten Krystalle werden gegläht, dann in Wasser aufgelöst und von neuem in Krystalle gebracht.

Es seyen schuppenförmige, weiße, fast geschmacklose, trockne, nicht flüchtige Krystalle, aber mit Hülfe des Löthrohrs gegläht, ein glasartiges Kügelchen gebend, in zwanzig Theilen Wasser auflöslich, in Alkohol aufgelöst die Flamme desselben grün färbend, mit Schwefelsäure nicht gar zu sehr verunreinigt, was durch salpetersaure Barytauflösung erforscht werden kann.

Becher scheint schon 1675 das Sedativsalz zufällig erhalten zu haben, doch schreibt man die erste Entdeckung desselben gewöhnlich Homberg im J. 1702 zu, der jedoch die Natur desselben nicht kannte. Er hatte dasselbe zufällig erhalten, als er eine Mischung von Borax und Eisenvitriol mit Wasser destillirte. Stahl zeigte hierauf 1723 und Lemeroy 1728, daß diese Säure nicht von der Schwefelsäure herrühre, weil sie auch vermittelst

der Salpetersäure und Salzsäure durch Sublimation ausgeschieden werden könne. Geoffroy der Jüngere zeigte endlich 1732, daß die Borarsäure im Borar mit Natron verbunden sey, und daß sie aus demselben mittelst zugesetzter Schwefelsäure durch Krystallisation gewonnen werden könne. Bucholz bestimmte 1804 durch Versuche die Menge der erforderlichen Schwefelsäure, nämlich 1 Th. auf 4 Th. Borar.

Die Borarsäure findet sich hauptsächlich im natürlichen Borar an Natron gebunden, sie kommt aber auch im freien Zustande vor in einigen warmen Quellen Toscana's (vergl. I. S. 182); später ist sie auch von Werner, Mascagni und Klapproth als Bestandtheil verschiedener Fossilien, als des Boracits, des Datoliths u. entdeckt worden.

Bei Befolgung der gegebenen Vorschrift zur Gewinnung der Borarsäure wird der Borar, aus Natron und Borarsäure bestehend, durch die Schwefelsäure zersetzt, welche sich des Natrons bemächtigt, und die Borarsäure wird ausgeschieden, bleibt aber, da sie in heißem Wasser um vieles auflöslicher ist als in kaltem, in der heißen Flüssigkeit noch aufgelöst, und nimmt beim langsamen Auscheiden während des Erhaltens der Lauge die regelmäßige ihr zukommende Krystallform an. Während des Zusetzens der Schwefelsäure wird die Flüssigkeit fortwährend mit einem Glasstäbchen umgerührt, damit die Schwefelsäure mit allen Theilchen der Borarauflösung in Verührung komme und eine vollständige Zersetzung des Borares erfolge. Durch Verdampfen der Lauge erhält man dann noch mehr krystallisirte Borarsäure, mehr oder weniger mit dem durch die Schwefelsäure gebildeten Glaubersalze verunreinigt. Die gesammelten Krystalle werden mit kaltem destillirten Wasser abgespült und, wenn die Flüssigkeit gut abgetropft ist, getrocknet, geglüht, hierauf in ihrem fünffachen Gewichte kochendem destillirten Wassers aufgelöst, und durch Krystallisation von dem dabei befindlichen schwefelsauren Natron gereinigt. Die durch bloße Krystallisation gewonnene Borarsäure enthält nämlich noch etwas Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden, von welcher sie nur dadurch befreit werden kann, daß man sie im vollkommen getrockneten Zustande in einem Platintiegel der Glühhitze aussetzt, bei welcher die Schwefelsäure verflüchtigt wird, die Borarsäure aber zurückbleibt, worauf sie wieder aufgelöst und krystallisirt wird.

Die Borarsäure schießt in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch, und einen schwachen kaum säuerlichen Geschmack. Spec. Gew. = 1,480. Das Lackmuspapier wird schwach davon geröthet. Sie wird in 20 Th. Wasser von + 15° aufgelöst, ist aber in kochendem Wasser leichter, nämlich in 4 Th., auflöslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und ein geringer Theil der Borarsäure kann damit sublimirt werden, daher auch ihre Entdeckung und frühere Gewinnung auf diesem Wege möglich war. In völlig trockenem Zustande aber ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das wieder in Wasser auflöslich ist. Sie ist in 5 Th. Alkohol auflöslich und die Auflösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Diese Auflösung färbt das

Kurkumpapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Auch mit den Dämpfen des Weingeistes wird sie versüchtigt. Sie ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft eine der schwächsten Säuren, vertreibt aber in der Glühhitze vermöge ihrer Feuerbeständigkeit die meisten süchtigeren Säuren.

Die krystallisirte Borarsäure ist eine wasserhaltige Säure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das mit der Säure als Basis verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borarsäure nimmt Wasser aus der Luft auf, und zerfällt in offenen Gefäßen von selbst. 100 Th. krystallisirte Borarsäure enthalten 43,63 Wasser, wovon die Hälfte Krystallwasser ist. Mit den Salzbasen verbindet sie sich in so vielen Verhältnissen, und mit so geringen Affinitäten, daß ihre Sättigungscapacität schwer zu bestimmen ist. *Verzelius* nimmt den Borar als ihre neutrale Verbindung an, und bestimmt darnach ihre Sättigungscapacität auf 11,468 oder  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehalts. Nach Entdeckung der Zusammengesetztheit der Alkalien haben nämlich *Gay-Lussac* und *Thénard* im J. 1808 gezeigt, daß auch die Borarsäure aus einer eigenthümlichen Grundlage, dem Boron, Bor, und aus Sauerstoff zusammengesetzt sey, und zwar in dem Verhältnisse, daß 100 Th. Bor 220,62 Th. Sauerstoff aufnehmen, oder daß 100 Th. derselben bestehen aus 31,19 Bor und 68,81 Sauerstoff. *Verzelius* nennt sie Vorsäure. Sie ist hiernach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Bor und 6 At. Sauerstoff, d. h.  $\ddot{B} = 871,966$ . Die wasserhaltige Vorsäure ist  $\ddot{B}\ddot{H} = 1209,403$ , und enthält 27,90 Procent Wasser. Die krystallisirte Säure ist  $\ddot{B}\ddot{H}^{\circ} = 1546,840$  und enthält 43,63 Procent Wasser.

Die Borarsäure war nur in früheren Zeiten als beruhigendes Mittel im Gebrauch, jetzt findet sie nur noch zu Löthrohrversuchen Anwendung.

\* **Acidum hydrocyanicum seu borussicum.** Wasserstoffblausäure oder preussische Säure. Blausäure.

Nimm: Käufliches von Unreinigkeiten freies zerriebenes blaues saures Eisenkali eine Unze.

Schütte es in einen etwas hohen gläsernen Kolben, und setze hinzu: reine Phosphorsäure zwei Unzen, die mit drei Unzen alkoholisirtem Weingeiste gemischt worden. Nachdem die Mündung des Kolbens mit baumwollenem Gewebe (*Mouffelin*) bedeckt worden, werde ein Helm nebst Vorlage angefügt, in welche

alkoholisirter Weingeist eine Unze hineingegossen worden ist. Nach fester Verklebung der Fugen und nach Einsenkung der Vorlage in sehr kaltes Wasser, geschehe die

Destillation bei gelinder Wärme, so lange als etwas Flüssiges übergeht, so daß ein etwas feuchter nicht völlig trockener Rückstand zurückbleibe. Nach Beendigung der Destillation, und nachdem die Gefäße erkaltet sind, setze der erhaltenen Flüssigkeit

so viel alkoholisirten Weingeist hinzu, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit sechs Unzen betrage. Dann gieße sie in kleine, eine halbe Unze fassende Fläschchen aus, welche gut verstopft an einem dunkeln Orte mit der größten Vorsicht aufbewahrt werden müssen.

Hundert Gran dieser Säure mit Alkaliflüssigkeit, dann mit salzsaurer Eisenoxydaufösung, endlich mit Salzsäure in hinreichender Menge vermischt, müssen vier Gran blausaures Eisen geben.

Diesbach und Dippel entdeckten im Jahr 1704 zu Berlin das Berlinerblau, indem sie an dem mit thierischer Kohle durchgeglühten Kali die Eigenschaft bemerkten, mit Eisenaufösungen einen schönen blauen Niederschlag zu geben, welcher in Säuren unauflöslich und an Luft und Licht unveränderlich war. Das nach dem Orte der Entdeckung benannte Berlinerblau oder preussische Blau wurde bald an mehreren Orten fabrikmäßig bereitet, und zwar anfänglich nur aus getrocknetem Blute, daher denn das damit geblühte Kali Blutlaugensalz genannt wurde. Macquer fand 1752 zuerst, daß die Alkalien das Berlinerblau zersetzen, und Bergmann stellte das blaufärbende Princip unter die Säuren. Scheele war aber der Erste, der 1782 diesen Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung unterwarf, und zeigte, daß das blaufärbende Princip von flüchtiger Natur und destillirbar sey. Er erforschte zugleich die Zusammensetzung desselben, und gab in Folge seiner Untersuchungen an, daß diese Säure keinen Sauerstoff enthalte, daß vielmehr ihre Bestandtheile Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston seyen. Berthollet bestätigte 1787 diese Angabe Scheele's, daß diese Säure, welche in Deutschland Berlinerblausäure, in Frankreich Acide prussique genannt wurde, keinen Sauerstoff enthalte, fügte aber hinzu, daß sie aus Wasserstoff und Stickstoff fast in denselben Verhältnissen, in welchen beide das Ammoniak bilden, und aus Kohlenstoff bestehe. Proust und v. Ittner lehrten viele ihrer Verbindungen kennen. Ittner stellte zuerst 1809 die wasserfreie Blausäure dar, die er aus Cyanquecksilber und Salzsäure entwickelte, doch hielt er ihren Dampf für ein permanentes Gas. Gay-Lussac erhielt sie zuerst 1811 in tropfbar flüssiger Form, bestimmte 1815 ihre Bestandtheile auch quantitativ, und entdeckte das Cyan. Schon C. L. Berthollet hatte beim Zusammenbringen von Chlor mit Blausäure die Bildung einer besondern Materie bemerkt, die er für oxydirte Blausäure hielt. Gay-Lussac zeigte später, daß dieses Chlorcyan sey.

Das Radical der Blausäure, der Blausstoff, wird nicht allein, wie oben erwähnt worden, bei dem Glühen thierischer stickstoffhaltiger Körper gebildet, sondern auch bei andern Operationen, als beim Durchtreiben des Ammoniakgases durch in einer Porcellanröhre stark glühende Kohlen, bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure. Die Blausäure findet sich aber auch schon häufig gebildet im Pflanzenreiche, nämlich in den Pflanzentheilen einiger Arten von dem Geschlechte *Prunus* und *Amygdalus*, als in den Blättern des *Prunus Lauro-Cerasus*, *Padus*, *Amygdalus persica*, in den Kernen von *Amygdalus communis amara*, *persica*, *Prunus armeniaca*, *domestica*, *Cerasus*, in den Blüthen von *Prunus spinosa*, *Padus*, *Amygdalus persica*, in der Rinde von *Prunus Padus*, ja selbst in der Oberhaut der Aepfelkerne, nach *Gr a s s m a n n* auch in der Wurzel von *Sorbus aucuparia*. Daher enthält auch das über jene Pflanzentheile abgezogene Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Del.

Wenn getrocknete thierische Materie, z. B. getrocknetes Blut, Horn, Klauen u. dergl. mit kohlen-saurem Kali vermengt und so lange zusammen geglüht werden, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben sind, so treten Kohlenstoff und Stickstoff in einem solchen Verhältnisse zusammen, daß sie das von *Gay-Lussac* entdeckte Eyan, den Blausstoff, bilden, indem zu gleicher Zeit das Kali von der Kohle zu Kalium reducirt wird, welches sich mit dem sich bildenden Eyan zu Eyankalium vereinigt. Die Blutlange, d. h. die durch Auslaugen des Gemenges erhaltene Flüssigkeit, enthält nun Eyankalium (oder cyanwasserstoffsaures Kali auf dieselbe Weise, wie man von dem Chlornatrium annehmen kann [vergl. *Acidum muriaticum*]), daß es bei der Berührung mit Wasser in chlorwasserstoffsaures Natron zerfalle), aus welchen Verbindungen das Eyan auf andere Metalle übertragen werden kann. Gewöhnlich überträgt man es auf das Eisen, wodurch Berlinerblau entsteht, es kann aber auch auf Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Palladium, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel übertragen werden.

Wird Berlinerblau mit rothem Quecksilberoxyde in Berührung gebracht, so erfolgt unter Mitwirkung des Wassers und der Wärme eine gegenseitige Zersetzung, das Eyan aus dem Berlinerblau vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer in Wasser auflösblichen Verbindung, zu Eyan- oder Blausstoffquecksilber, wogegen der Sauerstoff von dem Quecksilberoxyde an das metallische Eisen tritt, und dieses in unauf lösliches Eisenoxyd umwandelt. Das in der Auflösung befindliche Cyanquecksilber kann durch Verdampfen in Krystallen dargestellt werden, kommt dann in seinen äußern Eigenschaften mit den Sauerstoffsalzen völlig überein (vergl. die Einleitung) und enthält dennoch nichts davon. Wird nämlich Cyanquecksilber in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt, so werden Eyan und Quecksilber eben so getrennt, wie Sauerstoff und Quecksilber getrennt werden, wenn rothes Quecksilberoxyd der Hitze ausgesetzt wird; das Quecksilber nimmt Metallform an, und das Eyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Das Eyangas ist farblos, hat einen starken durchdringenden, schwer

zu beschreibenden Geruch, der einen eigenen stechenden Reiz im vordern Theile der Nase, und ein eigenes Gefühl in den Augen hervorbringt. Es gehört zu den coërcibeln Gasarten und wird bei einem Drucke von  $3\frac{1}{2}$  — 4 Atmosphären zu einem farblosen Liquidum condensirt, welches sich noch bei  $-18^{\circ}$  C. flüssig erhält. Wasser nimmt davon 42mal und Alkohol 23mal sein Volumen auf. Es ist auch in Aether und Terpenthinöl auflöslich. Es kann entzündet werden, und brennt dann mit bläulicher mit Purpurroth gemengter Flamme.

Das Cyangas besteht aus einem Volum gasförmigen Kohlenstoff und einem Volum Stickgas, zu einem Volum condensirt; erhält die stöchiometrische Zahl  $NC = 329,911$ , und besteht dem Gewichte nach aus 53,66 Stickstoff und 46,34 Kohlenstoff.

Das Cyan ist demnach zwar ein Zusammengesetztes, es verhält sich aber in Rücksicht der Verbindungen, die es eingeht, wie ein elementarer Stoff, und schließt sich an die von Berzelius sogenannten Salzbilder, also an Chlor, Brom, Jod und Fluor, an. Es verbindet sich zwar nicht unmittelbar mit den meisten Metallen, weil seine Affinitäten nur schwach sind, aber einmal mit ihnen vereinigt ist die Verbindung ein Salz. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, und die Verbindung ist Cyankalium, gleichwie das Product der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas Chlorkalium ist. Beides sind in Wasser lösliche Salze, und das Cyanquecksilber, welches zur Darstellung des Cyans angewendet wird, hat so viel Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, daß man es lange Zeit auch für ein solches, nämlich für blausaures Quecksilberoxyd gehalten hat. Diese Cyansalze (Cyanüre) verbinden sich meist mit einander zu Doppelsalzen (zu Doppelcyanüren), und vorzüglich hat das Eisencyanür die Eigenschaft, mit den Cyanüren der meisten bekannten Körper Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils in Wasser unauflöslich sind; dahin gehören das Kaliumeisencyanür (Cyaneisenkalium, blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz), das Natriumeisencyanür (Cyaneisenatrium, blausaures Eisennatron), das Ammoniumeisencyanür (Cyaneisenammonium, blausaures Eisenammoniat) u. s. w.

Das Cyan verbindet sich ferner (eben so wie das Chlor) mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, und beide Verbindungen sind Säuren, nämlich mit dem ersteren verbindet es sich zu der Cyansäure und mit dem letzteren zu Cyanwasserstoffsäure, Blausäure; mit keinem von beiden kann es aber unmittelbar verbunden werden. Die Cyansäure kann selbst nicht in Berührung mit Wasser bestehen, sondern nur an Basen gebunden. Mit dem Wasserstoffe verbindet sich das Cyan weder durch Druck noch durch den elektrischen Funken; werden aber Cyanmetalle mit einer Säure behandelt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoffe in dem Momente des Freiwerdens. Mit dem Schwefel verbindet sich das Cyan in mehreren Verhält-

nissen, und diese Verbindungen sind gleichfalls Salzbilder; die Verbindung des Schwefelcyans mit dem Wasserstoffe ist die Schwefelcyanwasserstoff- oder die Schwefelblausäure, welche auch schon gebildet nach Versuchen von Schuster in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* (Berl. Jahrb. XXIX. 1827. S. 59.) vorzukommen scheint.

Die Blausäure ist also dem eben Vorgetragenen zufolge eine Cyanwasserstoffsäure, d. h. eine Verbindung des Cyan mit dem Wasserstoffe, welche sich wie eine Säure verhält. Die von Scheele befolgte Methode zur Darstellung derselben war nun folgende: 2 Th. recht fein zerriebenen Berlinerblaus werden mit 1 Th. rothen Quecksilberoxyds in 6 Th. Wasser in einem gläsernen Kölbchen unter stetem Umrühren so lange gekocht, bis die Mischung farblos ist. Das Quecksilber verbindet sich hierbei mit dem Cyan aus dem Berlinerblau zu dem im Wasser unlöslichen Cyanquecksilber, wogegen der Sauerstoff aus dem Quecksilber das Eisen in unlösliches Eisenoryd verwandelt. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste mit 2 Th. kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene, das Cyanquecksilber aufgelöst enthaltende Flüssigkeit wird hierauf mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Eisenfeilspähne und  $\frac{3}{4}$  Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich abscheidet. Damit hier die Schwefelsäure ihre Verwandtschaft zu dem Eisenorydul befriedigen könne, wird ein Theil Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff die Eisenfeilspähne oxydulirt, dessen Wasserstoff hier aber nicht entweicht, wie sonst geschieht, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Eisen in Berührung kommt, sondern wegen näherer Verwandtschaft zum Cyan das Cyanquecksilber zerlegt, das Quecksilber in metallischer Gestalt abscheidet, und sich mit dem Cyan zu Blausäure verbindet, welche durch Destillation aus der abgegoßenen Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgeschieden, bis ein Viertel übergegangen ist, und von der etwa mit übergegangenem Schwefelsäure durch Rectification über kohlsauren Kalk befreit wird.

Wauquelin gab Anleitung, die Blausäure aus dem Cyanquecksilber dadurch zu bereiten, daß man in eine gesättigte Auflösung des Cyanquecksilbers so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Quecksilber gefällt ist; hierauf schafft man den Ueberschuß an Schwefelwasserstoff mit etwas kohlen-saurem Bleioryd weg, klärt ab und gießt die Säure in mehrere Fläschchen.

Da nach diesen Methoden immer eine sehr wasserhaltige Blausäure erhalten wird, so gab Gay-Lussac folgende Vorschrift zur Darstellung einer wasserfreien Blausäure: An eine tubulirte Retorte wird das eine Ende einer  $\frac{3}{4}$  bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht angekittet, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingekittet wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Drittheil ihrer Länge mit grobgestoßenem Marmor, die zwei andern Drittheile aber füllt man mit grobgepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium (salzsaurem Kalk). In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt, mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei man einen Ueberschuß an Cyanquecksilber anwenden muß, um zu vermeiden, daß

keine Salzsäure mit übergehe. Zum Auffangen der etwa dennoch mit übergehenden Salzsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, welcher die Säure aufnimmt, wogegen kohlensaures Gas ausgetrieben wird. Für diese muß man daher entweder an der Röhre oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben, den man verschließen kann, wobei aber Cyanwasserstoffsäure verloren geht. Beim gelinden Erwärmen destillirt die Cyanwasserstoffsäure über, und condensirt sich zuerst um den Marmor herum in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage treibt, welche durch ein erkältendes Gemisch eiskalt erhalten werden muß.

Nach Bauquelin erhält man diese Säure leichter, wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt, und an dem einen Ende Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet werden. Wenn man die Röhre dabei mit warmem Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure an dem andern Ende ab, und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit abbricht, ehe noch die Zerlegung des Cyanquecksilbers bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das unzerlegte Cyanquecksilber kann durch Wasser ausgezogen werden.

Trautwein entzieht der wasserhaltigen Blausäure, die vermittelst Kältemischungen stets kalt erhalten wird, durch Chlorcalcium das Wasser, bis dieses Salz nicht mehr feucht wird.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bitteren Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bitteren Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr spec. Gew. ist bei  $+7^{\circ}$  C. Wärme 0,7053 und bei  $18^{\circ}$  = 0,6969. Bei  $26,5^{\circ}$  kocht sie. Bei  $-15^{\circ}$  wird sie fest und krystallinisch. An der Luft verdunstet sie mit solcher Schnelligkeit, daß sie selbst bei  $+20^{\circ}$  C. eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Sie ist mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Die wasserfreie Blausäure ist an der Luft entzündlich, sie verbrennt mit rothen und gelben Flammen zu Kohlenensäure, Wasser- und Stickgas. Dieselben Producte bilden sich mit Explosion, wenn man in ein Gemisch von Hydrocyandampf und Sauerstoffgas einen elektrischen Funken gehen läßt. Sie ist sowohl in Gasgestalt als innerlich genommen eins der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der größten Vorsicht umgehen muß. Man erzählt, daß ein Chemiker (Prof. Scharingen in Wien), welcher diese Säure bereitete, und etwas auf den entblößten Arm brachte, binnen zwei Stunden durch die giftigen Wirkungen dieser Säure gestorben sey.

Wird die Blausäure der Wirkung der galvanischen Säule ausgesetzt, so entwickelt sich das Wasserstoffgas am negativen Pole, das Cyan wird

nach Davy am positiven Pole von dem Platin gebunden zu Cyanplatin. Demzufolge ist der Wasserstoff der positive, das Cyan der negative Bestandtheil der Cyanwasserstoffsäure; es ist also hiernach in der Cyanwasserstoffsäure nicht der Wasserstoff, sondern das Cyan als das säuernde Princip anzusehen. Die Blausäure wird nicht nur durch viele andere Stoffe, sondern auch von selbst zersezt, wenn sie auch in vollkommen verschlossenen Gefäßen, selbst durchaus vor dem Zutritte der Luft geschützt, z. B. in dem leeren Raume des Barometers, aufbewahrt wird. Die Zerlegung beginnt ziemlich schnell. Gay-Lussac führt an, daß sie zuweilen schon in Zeit von einer Stunde vor sich gehe, daß er sie zuweilen aber auch 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersezung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, daß sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann sezt sie in Kurzem eine kohlenartige Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. Wenn die Flasche nicht gut verkorkt ist, so bleibt bald nur eine kohlenartige Masse zurück, welche dem Wasser keine Farbe mehr giebt, die aber eine eigene Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff in fester Gestalt ist. Die Säure wird dabei in Cyanammonium, welches verdunstet, und in den erwähnten kohlenartigen Körper zerlegt. Das Licht befördert die Zersezung der Blausäure auf eine auffallende Weise.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht nach Gay-Lussac's Analyse aus 51,85 Stickstoff, 44,45 Kohlenstoff und 3,70 Wasserstoff; sie ist demnach  $\text{NCH} = 342,390$ , und besteht nach der Rechnung aus 96,35 Cyan (51,70 Stickstoff und 44,65 Kohlenstoff) und 3,65 Wasserstoff. (Die Cyansauerstoffsäure ist  $\text{NCO} = 429,911$ , und besteht hiernach aus 76,74 Cyan [41,18 Stickstoff, 35,56 Kohlenstoff] und 23,26 Sauerstoff.)

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt, und ihr metallisches Radical verbindet sich mit dem Cyan. Sie reagiren und schmecken alkalisch und auch nach Cyanwasserstoffsäure, und wenn das Radical Gelegenheit findet, sich auf Kosten der Luft oder durch Einwirkung auch der schwächsten Säuren auf Kosten des Wassers zu oxydiren, so werden diese Verbindungen auf mancherlei Weise zersezt, wenn sie der freien Luft ausgesetzt werden. Wenn die Cyanwasserstoffsäure sich mit Eisen vereinigt, und die sogenannte Eisenblausäure darstellt, die Porett als eine eigenthümliche Säure, fähig mit den Basen eigenthümliche Salze darzustellen, angesehen hat, so werden sie beständiger, wir müssen aber, wie bereits erwähnt, diese Verbindungen als Doppelcyanüre betrachten.

Da mehrere blausäurehaltige Substanzen als Heilmittel gebraucht werden, so hat man auch die Anwendung der reinen Blausäure in der Heilkunst versucht, die jedoch ihrer im höchsten Grade giftigen Eigenschaften wegen nur im verdünnten Zustande tauglich ist, und es wurde bald als das zweckmäßigste Mittel erkannt, die Blausäure aus dem Blutlaugensalze, dem blausauren Eisenkali, Cyaneisenkalium, Kali zooticum, zu gewinnen. Als

Auflösungsmittel wurde von Einkgen, wie von Giese, das Wasser, von Andern, wie von v. Ittner, der Weingeist vorgeschlagen, weil man fand, daß die in Alkohol aufgelöste Blausäure nicht so leicht dem Verderben ausgesetzt sey. Aus dem Blutlaugensalze wurde die Blausäure durch Schwefelsäure entwickelt, da aber hierdurch gewöhnlich das Destillat mit Schwefelsäure verunreinigt sich zeigte, und also über Kreide rectificirt werden mußte, wodurch die Stärke der Säure ungewiß wird, so schlug Schrader die nicht flüchtige Phosphorsäure vor, welche denn auch von der Pharmacopöe vorgeschrieben ist. Da die der Destillation unterworfenen Mischung aber stark spritzt, und mechanisch übergeschleudert wird, so muß, wie auch die Vorschrift besagt, ein etwas hoher Kolben angewandt, die Mündung desselben mit Mouffelin bedeckt, und die Destillation über den Helm bewirkt werden, wo dann das Destillat völlig rein ausfällt, und der Vorschrift gemäß in kleinen Gläschen an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden muß. Licht und Luft veranlassen nämlich, wie wir gesehen haben, bald eine Zersetzung der Blausäure, eine etwas große Flasche, die oft geöffnet werden müßte, würde bald das Verderben der ganzen Menge herbeiführen; um das Licht abzuhalten, pflegt man die die Blausäure enthaltenden Mischungen mit schwarzem Papier zu umwickeln.

Die Aetiologie des Processes ergibt sich nach dem Vorgetragenen beinahe von selbst. Das Blutlaugensalz sehen wir als bestehend an aus Cyankalium und aus Cyaneisen; kommt nun Schwefelsäure oder Phosphorsäure damit in Berührung, so haben diese Säuren ein großes Bestreben, mit dem Kali und Eisenorydul Verbindungen einzugehen. Damit nun das Kalium und das Eisen oxydirt werden können, wird Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff mit dem Cyan die Blausäure bildet, die in der Wärme überdestillirt. Sehen wir das Blutlaugensalz als ein blausaures Eisenkali an, so werden sich die Säuren geradezu mit den Basen verbinden, und die schon fertige Blausäure destillirt über.

Wenn die in der Pharmacopöe gegebene Vorschrift genau befolgt wird, so wird die Blausäure nicht nur jederzeit völlig rein, sondern auch von gleicher Stärke erhalten werden. Eine Verunreinigung mit Phosphorsäure ist kaum anzunehmen; sie würde sich entdecken durch den Niederschlag, welchen Kaltwasser in der Säure erzeugt, und dadurch, daß nach dem Verdunsten ein auch in strenger Hitze feuerbeständiger Rückstand bleiben würde, der zu einem Glase schmilzt. Sollte statt der Phosphorsäure Schwefelsäure angewendet worden, und etwas davon mit übergegangen seyn, so würde salzsaurer Baryt (Chlorbaryum) einen Niederschlag, wäre Salzsäure vorhanden, so würde salpetersaures Silberoryd einen Niederschlag erzeugen, welcher von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Wenn aber eine nach Wauquelin's Methode aus dem Cyanquecksilber bereitete Blausäure vorrätzig wäre, so könnte sie noch Quecksilber enthalten, auch vielleicht Blei, von dem zur Abscheidung angewandten Bleioryd; beide Metalle würden durch Schwefelwasserstoffwasser, welches die Metalle mit blauschwarzer Farbe

abscheidet, angezeigt werden. Enthielte sie noch Schwefelwasserstoffgas, so würde essigsäures Bleioryd dieselbe Farbe hervorrufen. Die Stärke der Blausäure wird der Vorschrift der Pharmatopöde zufolge dadurch bestimmt, daß man zu der zu prüfenden Blausäure erst Aetzkali, dann salzsaures Eisenoryd und endlich Salzsäure in hinreichender Menge hinzusetzt. Das Aetzkali bindet zuerst die Blausäure, die aber durch das zugesetzte Eisen als Berlinerblau gefällt wird, indem nämlich das Aetzkali auf die Verbindung des Eisens mit dem Chlor (das salzsaure Eisenoryd) zerlegend einwirkt, und das Berlinerblau, zu gleicher Zeit aber auch das im Ueberschusse zugesetzte an Salzsäure gebundene Eisenoryd niederschlägt (zu gleicher Zeit das Chloreisen dadurch zerlegt, daß es seinen Sauerstoff an das Eisen abgibt, welches als Eisenoryd niedersinkt, und sich dagegen mit dem Chlor zu Chloralkium verbindet). Um nun dieses mit dem Berlinerblau zugleich niedergeschlagene Eisenoryd wieder aufzulösen, muß hinreichend, bis zur sauren Reaction, Salzsäure zugesetzt werden, welche das Berlinerblau nicht wieder auflöst. Die Menge derselben soll auf 100 Gran Blausäure nur 4 Gran betragen; in diesen 4 Granen sind ungefähr 2 Gran wasserfreie Blausäure enthalten.

Ure hat folgende einfache und leicht ausführbare Methode zur Prüfung der verdünnten Blausäure auf ihren wirklichen Gehalt an Blausäure anzuzeigen. Zu 100 Gran der in einem kleinen Glase eingeschlossenen Blausäure setze man nach und nach kleine Portionen fein zerriebenes rothes Quecksilberoryd, so lange bis es aufhört, beim Umschütteln aufgelöst zu werden. Das übrig gebliebene Dryd wiegt man und erfährt so die Menge des verbrauchten. Der Gehalt an Blausäure ist nun dem Gewichte nach gleich dem vierten Theile des verbrauchten rothen Quecksilberoryds, denn das stöchiometrische Gewicht der Blausäure beträgt genau  $\frac{1}{4}$  des Quecksilberoryds. Da nun das Blausäurequecksilber (Cyanquecksilber) ein Bicyanid ist, d. h. aus 1 Doppelat. = 2 At. Cyan und 1 At. Quecksilber besteht, so ist die Menge der Blausäure  $\frac{1}{2}$  = 4mal weniger, als die des verbrauchten rothen Quecksilberoryds; man findet also die Menge der wasserfreien Blausäure, wenn man die Menge des verbrauchten Quecksilberoryds durch 4 dividirt. Waren also z. B. auf 100 Blausäure 8 Gran rothes Quecksilberoryd verbraucht, so enthielten die 100 Gran verdünnter Blausäure 2 Gran fester Säure (oder richtiger Cyan) u. s. w. Es muß aber sowohl die Blausäure als das Quecksilberoryd völlig rein seyn, wenn man ein richtiges Resultat erhalten will; auch muß die alkoholische Blausäure vorher mit Wasser verdünnt werden, damit sich das Quecksilber auflösen könne.

Duflös (Kastn. Archiv. XIV. S. 88.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß weder die gewöhnliche Methode, die Menge der Blausäure nach der Menge des erzeugten Berlinerblaus zu bestimmen, noch die von Ure empfohlene Methode, hinreichend sichere Resultate gewähre, indem es noch ein basisches Berlinerblau, wie Berzelius es nennt, giebt, und bei Ure's Methode durch Einwirkung solcher Flüssigkeiten, wie die destillirten Bitter-

mandel-, Kirschlorbeerwasser und dergl., welche ätherisches Del enthalten, auf Quecksilberoxyd, außer dem Cyanquecksilber, auch noch andere auflöslische Quecksilbersalze gebildet werden, und zwar höchst wahrscheinlich benzoesäures Quecksilberoxydul (dasselbe ist aber schwer auflöslich. D.). Hier- von könne man sich leicht überzeugen, wenn man ein durch Silberoxyd von aller Blausäure befreites Mandelwasser mit Quecksilberoxyd längere Zeit schüttelt, und es alsdann nach vollständiger Ablagerung und Filtration mit Schwefelwasserstoff prüft. Das salpetersaure Silberoxyd, welches nach Schraders Versuchen (Berl. Jahrb. XXVII. 2. S. 60.) ebenfalls ungenügende Resultate gab, kann dazu fähig gemacht werden, wenn 1 Th. krystallisirter Silberalpeter in 9 Th. Wasser aufgelöst, und diese Flüssigkeit mit 5 Th. Ammoniak von 0,970 spec. Gewicht vermischt wird. Wird diese salpetersaure Silberoxydammoniakauflösung mit Bittermandelwasser gemischt, so entsteht anfänglich kein Niederschlag, weil das entstandene Silbercyanid in dem überschüssigen Ammoniak sich wieder auflöst. Man setzt nun stark verdünnte Salpetersäure hinzu, so lange als noch eine neue Trübung entsteht, und bis die Flüssigkeit eine schwache saure Reaction zeigt. Wenn die vom Niederschlage abgeforderte Flüssigkeit beim starken Schütteln wasserhell erscheint, und durch einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure Chlor Silber darin gefällt wird, so ist die Fällung vollständig geschehen, entgegen- gesetzten Falls muß noch mehr Silberalz zugesetzt werden. 100 Silbercyanid sind gleich zu setzen 19,42 Blausäure. Das salpetersaure Silberoxydammoniak scheidet aus Flüssigkeiten, welche die reine Blausäure, so wie aus solchen, welche blausäurehaltende ätherische Oele enthielten, welchen letzteren das salpetersaure Silberoxyd nicht alle Blausäure zu entziehen vermag, die Blausäure völlig aus, ist also nach Duflos ganz geeignet, stets sichere Resultate zu geben.

Die Blausäure wirkt auf die Nerventhätigkeit äußerst heftig deprimirend; sie muß daher immer nur in verdünntem Zustande und in den kleinsten Gaben angewendet werden. Gegen die dennoch etwa dadurch herbeigeführte Vergiftung hat man das flüchtige Laugenalz empfohlen. Dem Kranken wird ein Stück mit einer ammoniakalischen Auflösung getränktes wollenes Zeug auf die Stirne gebunden, und er muß zugleich Ammoniakdämpfe einathmen. In den von dem Thier- arzte Hrn. Braun (Brandes's Archiv. XXIV. S. 275.) angestellten Versuchen hat jedoch das Ammoniak nicht den Tod verhindert. Die Blausäure ist auch äußerlich gegen einen schmerzhaften juckenden Flech- tenauschlag mit günstigem Erfolge angewendet worden.

Die Ausmittelung der Blausäure kann Gegenstand einer medicinisch- gerichtlichen Untersuchung werden, und zu diesem Zwecke bleiben wohl die Eisenaufösungen, welche mit der Blausäure Berlinerblau erzeugen, die zweck- mäßigsten Mittel. Laffaigne hat zwar das schwefelsaure Kupferoxyd als ein sehr empfindliches Reagens für Blausäure empfohlen, welches damit einen Niederschlag in weißen Flocken erzeugt, indessen hat es vor den Eisen-

salzen nicht nur nicht Vorzüge, sondern steht diesen nach, da hier die Entstehung der blauen Farbe die Empfindlichkeit des Reagens erhöht.

Bei einem durch Blausäure vergifteten Körper zeigt das Blut eine auffallend dunkle Farbe, der Geruch nach Blausäure ist gewöhnlich bei der Section der Leiche deutlich zu erkennen, und am Körper erscheinen schon nach einigen Stunden blaurothe Flecke an dem Rücken, den Schenkeln und an verschiedenen Theilen des Körpers, die bald stärker und größer werden; die Nägel werden blau gefärbt, und der ganze Körper geht rasch in Fäulniß über. Um die Blausäure in solchen Fällen darzustellen, werden die Magencontenta, der Inhalt der dünnen Gedärme, und wo sonst der Geruch Blausäure ankündigt, gesammelt, und wenn es nöthig ist, mit einem Zufluß von Wasser, mit welchem der Magen ausgewaschen worden, und etwas Schwefelsäure (um die Blausäure aus den etwa eingegangenen salzigen Verbindungen zu trennen) einer gelinden und vorsichtigen Destillation unterworfen, wobei, um die dunstförmig übergehende Blausäure zu absorbiren, etwas Alkohol vorgeschlagen, und die Vorlage kühl erhalten werden muß. Weil das Destillat nur einen geringen Gehalt an Blausäure enthalten kann, wodurch die Einwirkung der Reagentien unsicher gemacht oder gar verhindert wird, so theile man es in zwei Theile A und B. A werde dadurch concentrirt, daß man es wieder in eine Retorte gießt, eine geringere Quantität abzieht, und mit dem jetzt erhaltenen Destillat, welches die etwa vorhandene Säure im concentrirteren Zustande enthält, die chemischen Prüfungen anstellt, dadurch nämlich, daß man es mit Alkali übersättigt, hierauf salzsaures Eisenoryd hinzusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dann zu dem Niederschlage Salzsäure hinzusetzt, worauf ein schöner blauer Niederschlag zurückbleiben wird, wenn Blausäure vorhanden war, von welchem 4 Th. etwa 2 Th. wasserfreie Blausäure anzeigen werden. Ist Flüssigkeit genug vorhanden, so kann man auch das von Lassaigne empfohlene schwefelsaure Kupferoryd als Reagens anwenden. Der andere Theil der Flüssigkeit B werde gleich mit Alkalilösung übersättigt, um die Blausäure zu fixiren und vor Verflüchtigung zu bewahren, die Lauge bei sehr langsamem Feuer bis zu einer geringen Menge abgedampft, und diese wie oben mit Eisenoryd und Salzsäure behandelt, wo dann das entstandene Berlinerblau mit völliger Gewißheit die Gegenwart der Blausäure darthun wird. Doch war es in den von Leuret und Lassaigne (Brandes's Archiv. XXIV. S. 275.) angestellten Versuchen nur 2—3 Tage nach dem Tode möglich, die Blausäure aufzufinden; nach 8 Tagen fand sich keine Spur, was einer Zersetzung der Blausäure zuzuschreiben ist. (Literarische Nachweisungen: Schw. J. II. S. 204.; XVI. 1; XXV. 50; XVII. 258; XX. 225; XXIII. 15; N. R. I. 42; XI. 179; XI. 100 und 170; XIII. 42. Gilbert's Annalen XL. S. 229; LIII. 1 und 138; LIV. 385; LIII. 184; LXIX. 271 und 281; LXXI. 95; LXXIII. 157. Voggendorff's Ann. I. 117; V. 385; III. 177.; II. 334. Kastner's Arch. VI. 145; II. 58. Buchner's Repert. XIV. S. 227. Brandes's Archiv. II. S. 77.; V. S. 108.

Verl. Jahrb. XXII. und XXIII. S. 155.; XXVII. 2. S. 75. Trommsdorff's J. XX. 2. S. 284; Trommsd. N. J. I. 1. S. 530; III. 1. S. 171; 2. S. 423; IV. 1. S. 149. Das Geschichtliche und Medicinische betr. Krausfeld in Trommsd. N. J. XVI. 2. 1828. S. 65.)

### Acidum muriaticum. Salzsäure.

(Spiritus Salis acidus. Acidum hydrochloricum. Chlorwasserstoffsäure.)

Nimm: salzsaures Natron sechs Pfund.

Auf die in eine geräumige gläserne Retorte geschütteten gieße rohe Schwefelsäure vier Pfund, die vorher vorsichtig verdünnt worden sind mit zwei Pfund gemeinem Wasser.

Nach Anfügung einer geräumigen Vorlage, welche enthält destillirtes Wasser vier Pfund,

und nach Verklebung der Fugen, geschehe die Destillation, bei anfangs gelinderem, gegen das Ende verstärktem Feuer, bis zur Trockne. Das abgezogene Liquidum rectificire über

ein halbes Pfund salzsaures Natron,

wobei das zuerst rauchend Uebergehende verworfen wird. Sie werde in mit einem Glasstöpsel versehenen Gefäßen aufbewahrt.

Es ist auch erlaubt, sie aus zwölf Theilen der farblosen und von schwefliger Säure freien rohen Salzsäure durch Rectification über einen Theil salzsauren Natrons zu bereiten, wobei auf ähnliche Weise der rauchend übergehende Theil verworfen wird.

Man sehe darauf, daß sie nicht durch Schwefelsäure und schweflige Säure, durch Eisen und Chlor verunreinigt sey, was durch salpetersaure Barytaufösung, durch blausaure Eisenkalilösung, durch die gelbe Farbe und den Geruch erkannt wird.  
Spec. Gew. = 1,110 — 1,120.

Diejenigen, die mit schicklichen Geräthen versehen sind, können sie auf folgende Weise leichter und sicherer bereiten.

Nimm: vorher geglähtes salzsaures Natron zwei Pfund. Schütte sie in eine gläserne Tubularetorte, mit welcher eine mit einem verlängerten Rohre versehene Vorlage gehörig verbunden ist. Dieses Rohr wird in eine bis auf zwei Drittel mit de-

stillirtem Wasser angefüllte Flasche gesenkt. Dann tröpfle in die Retorte allmählig hinein

rohe Schwefelsäure ein Pfund,  
und dann geschehe die Destillation im Sandbade bei allmählig verstärkter Hitze, bis der Boden der Retorte glüht. Das übergehende Gas wird in dem destillirten Wasser aufgenommen, wobei die Flasche mit kaltem Wasser, welchem man, wenn es seyn kann, Eis beigemischt hat, umgeben ist. Wenn das Wasser nicht weiter das saure Gas aufnehmen mag, dann werde es entfernt, und anderes an dessen Stelle gesetzt. Wenn aber, nach beendigter Destillation, das Wasser noch nicht mit dem sauren Gase gesättigt ist, so ist die Operation zu wiederholen. Spec. Gew. = 1,196, was zum medicinischen Gebrauche verdünnt werden muß, daß es sey = 1,110 — 1,120.

Basilus Valentinus scheint der Erste gewesen zu seyn, der die Salzsäure im 15. Jahrh. aus dem Kochsalze und zwar durch Eisenvitriol ausgeschieden hat, ein Verfahren, welches zum Theil bis jetzt noch von den Laboranten zur Auscheidung der unreinen eisenhaltigen Salzsäure angewendet wird. Basilus Valentinus nannte das erhaltene Destillat freßendes Wasser. Glauber lehrte 1562 die Salzsäure in einem reineren und stärkeren Zustande durch Schwefelsäure aus dem Kochsalze darstellen, und veranlaßte dadurch eine genauere Kenntniß derselben. Die rauchende Salzsäure wurde daher auch lange Zeit Glauber's rauchender Salzgeist (Spiritus salis formans Glauberi) genannt. Die gasförmige Salzsäure entdeckte Priestley 1774 mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate. In demselben Jahre erhielt Scheele, als er Braunstein mit Salzsäure behandelte, das gasförmige Chlor, welches er der damaligen Stahl'schen Theorie gemäß als eine ihres Phlogistons beraubte Salzsäure ansah, und es also dephlogistisirte Salzsäure nannte. Berthollet, der antiphlogistischen Theorie Lavoisier's huldigend, suchte 1785 zu zeigen, daß die sogenannte dephlogistisirte Salzsäure als eine mit Sauerstoff in einem größern Verhältnisse verbundene, als eine oxygenirte, Salzsäure zu betrachten sey, welche Meinung bis zum Jahre 1809 allgemein als richtig angenommen wurde. In diesem Jahre machten jedoch Gay-Lussac und Thénard eine Reihe von Versuchen bekannt, aus denen hervorging, daß Stoffs, durch ihre große Verwandtschaft zum Sauerstoffe ausgezeichnet, als Kohle, Phosphor u. s. w., in der wasserfreien oxydirten Salzsäure nicht oxydirt werden können, und daß, wenn dieses geschehe, es nur durch den Gehalt an Wasser geschehe; daß die sogenannte oxydirte Salzsäure mithin keinen Sauerstoff enthalte, und daß aus dieser Säure nur durch Mitwirkung des Wasserstoffes

oder irgend eines wasserstoffhaltigen Körpers gemeine Salzsäure entstehe. Sie folgerten daraus, daß man die sogenannte oxydirte Salzsäure für einen einfachen Stoff halten könne, und zeigten, daß alle chemischen Verhältnisse derselben auch aus dieser Ansicht sich entwickeln lassen. Humphry Davy, der schon im J. 1808 sehr merkwürdige Versuche über die Salzsäure angestellt und gleichfalls gefunden hatte, daß aus der oxydirten Salzsäure und aus trocknen salzsauren Salzen die Salzsäure nicht anders erhalten werden könne, als wenn Wasser oder die Bestandtheile desselben anwesend seyen, setzte im J. 1810 seine wichtigen Arbeiten fort, und kann als der eigentliche Schöpfer der Chlortheorie angesehen werden. Mit entschiedener Gewisheit erklärte er die bisher sogenannte oxydirte Salzsäure für einen elementaren Stoff, den er nach der gelbgrünlichen Farbe desselben in Gasform Chlorine (von  $\chi\lambda\omega\rho\sigma\epsilon$ ) nannte, und welcher mit dem Wasserstoffe die Salzsäure bildet, daher diese denn auch den Namen Hydrochlorsäure, Chlornwasserstoffsäure erhielt. Berzelius blieb beinahe am längsten Gegner dieser Ansicht, bis er durch seine eigenen Untersuchungen sich bewogen fand, die bisherige Meinung aufzugeben.

Die Salzsäure kommt vor in den vulcanischen Dämpfen, in dem Wasser vulcanischer Gegenden, so ist sie neben der Schwefelsäure in dem Essigflusse in Amerika enthalten; nach Prout ist sie auch diejenige Säure, welche gewöhnlich in dem Magen der Thiere vorkommt, und die Salze, welche man gewöhnlich zugleich mit ihr im Magen findet, sind salzsaure Alkalien; am häufigsten aber kommt sie an Salzbasen, und vorzüglich an Natron gebunden, in allen Naturreichen vor, wenn wir nicht alle diese salzartigen Verbindungen mit Berzelius für Chlormetalle halten wollen (siehe die Einleitung).

Man erhält Chlornwasserstoffsäure, wenn ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; es entsteht ein heftiger Knall, Licht wird (durch Vereinigung der entgegengesetzten Electricitäten) entwickelt, und Salzsäure ist das Product dieser Verbindung. Dasselbe wird durch elektrische Schläge bewirkt. Dies ist jedoch nicht die Weise, Chlornwasserstoffsäure zum Gebrauche zu bereiten, sondern hierzu bedient man sich des Kochsalzes, welches man mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die in der Vorschrift der Pharmakopöe angegebene Menge Schwefelsäure ist aber nicht hinreichend zur vollständigen Zersetzung der angewandten Menge Kochsalz, sondern es sind hierzu, wenn wir das von Berzelius angegebene Verhältniß 100 Kochsalz zu 84 Schwefelsäure als das richtige annehmen, 5 Pfund und 6 Quentchen erforderlich. Da nun aber die auf gewöhnliche Weise destillirte Salzsäure nicht chemisch rein ist, eine unreine Salzsäure aber zweckmäßig aus Fabriken bezogen wird, so befolge man die zweite angegebene Bereitungsweise, wozu man sich zweckmäßig der Woulfschen Flaschen bedient. Man füllt zu diesem Ende eine geräumige tubulirte Retorte oder einen Kolben bis zur Hälfte mit Kochsalz, welches, um das Gewicht

genauer bestimmen zu können, getrocknet, aber nicht decrepitiert wird, und verbindet diese durch Glasröhren mit den Woulfischen Flaschen. In die erste Flasche des Apparats wird ganz wenig Wasser gegeben, eben so auch, wenn die Salzsäure recht rein werden soll, wird in die zweite Flasche noch  $\frac{1}{2}$  Zoll hoch Wasser gegeben, beide dienen als Reinigungsflaschen für das durchgehende salzsaure Gas, welches die mit hinübergenommenen Unreinigkeiten hier absetzt. Die dritte Flasche ist nun bis zu  $\frac{2}{3}$  mit desillirtem Wasser gefüllt, sie dient als Hauptabsorptionsflasche für das Gas. Die vierte Flasche ist ebenfalls zu  $\frac{2}{3}$  mit Wasser gefüllt, von welchem nun alles in den vorigen Flaschen noch nicht aufgenommene Gas absorbiert wird. Als Sicherheitsröhren wählt man die Welter'schen. Ist der Apparat gehörig aufgestellt, sind die Fugen mit einem Kitt (ein mit Wasser zum Teig gemachtes Gemenge aus gleichen Theilen Sand oder gestoßenen Schmelztiegelscherben und Bolus, oder Mehlkleister mit etwas Gyps, oder Leinölfirnis und Thon, oder auch ein ganzes Ei, das man mit Roggenmehl zur teigartigen Masse stößt) verstrichen und ist dieser trocken, so gießt man nun durch die Tubulirung der Retorte oder des Kolbens die Schwefelsäure allmählig, oder auch, wenn man dieselbe vorher mit etwas Wasser verdünnt hat, auf einmal. Auf 100 Th. Kochsalz nimmt man 80 (oder 81) Th. concentrirter Schwefelsäure mit 20 Th. Wasser verdünnt. In der Absorptionsflasche schlägt man so viel Wasser vor, als man Kochsalz genommen hat, in die zweite Absorptionsflasche kommt eben so viel. Die Destillation wird über freiem Feuer, das jedoch nur schwach zu seyn braucht, oder im Sandbade vorgenommen, und so lange fortgesetzt, als sich noch Gas entbindet. Sobald die Gasentwicklung aufhört, muß durch den geöffneten Tubulus der atmosphärischen Luft der Zutritt gestattet werden, weil sonst ein luftleerer Raum in der Retorte oder in dem Kolben entsteht, und die auf die Sicherheitsröhren drückende Luft die Flüssigkeit aus den Absorptionsflaschen in die Reinigungsflaschen und so weiter treibt, und die Arbeit verloren ist. Man erhält auf diese Weise gleich bei der ersten Destillation eine chemisch reine Salzsäure, weil alle Unreinigkeiten in der ersten und zweiten Reinigungsflasche aufgefangen sind.

Das Kochsalz wird im wasserfreien Zustande als eine Verbindung des Natriums (der metallischen Basis des Natrons) mit Chlor angesehen, welche aber, wie man gewöhnlich annimmt, mit Wasser in Berührung gebracht, in eine Verbindung des oxydirten Natriums (des Natrons) mit der Salzsäure umgewandelt wird, indem beide elementare Stoffe, Natrium und Chlor, in der Art auf einen Theil Wasser einwirken, daß es in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird, von denen jeder zu seinem elektrischen Gegenseite, der Sauerstoff zu dem Natrium, der Wasserstoff zu dem Chlor hingezogen wird, und so Natron und Salzsäure entstehen. Aus dem auf diese Weise wirklich gebildeten salzsauren Natron wird nun die Salzsäure durch die zum Natron näher verwandte Schwefelsäure ausgetrieben, desillirt über, und die Schwefelsäure bildet mit dem Natron Glaubersalz, welches den Rück-

stand in der Retorte bildet. Nehmen wir aber an, daß das Chlornatrium als solches im Wasser auflöslich sey, ohne in salzsaures Natron umgewandelt zu werden, so wird auch hier ein Theil Wasser zersetzt werden müssen; damit nämlich die große Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Natron befriedigt werden könne, erfolgt hier dasselbe, was wir bei der Auflösung des Eisens, des Zinks in verdünnter Schwefelsäure gesehen haben, es wird nämlich die Zersetzung des Wassers hier um so leichter erfolgen, damit das Natrium von dem Sauerstoffe desselben oxydirt werden könne, als der zweite Bestandtheil, der Wasserstoff, in demselben Momente, wo der Sauerstoff von dem Natrium gebunden wird, das aus seiner bisherigen Verbindung frei werdende Chlor antrifft, mit welchem er sich zu Salzsäure verbindet. Ohne Wasser würde also keine Zersetzung erfolgen; trockne Schwefelsäure und trocknes Chlornatrium bleiben ohne Einwirkung auf einander.

Die gebildete Salzsäure, Chlornasserstoffsäure, bildet ein Gas, welches bei der gewöhnlichen Temperatur und bei dem gewöhnlichen Drucke der Luft beständig, bei einem Drucke von 40 Atmosphären aber und bei einer Temperatur von  $+ 10^{\circ}$  C. in flüssige Form gebracht werden kann. Das Chlornasserstoffgas ist farblos; es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und sauren ähnelnden Geschmack, raucht stark an der Luft, was davon herrührt, daß es das in der Luft gasförmig vorhandene Wasser condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wäßrige Chlornasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Eine angezündete Kerze wird von diesem Gase ausgelöscht, sie zeigt jedoch vor dem Verlöschen eine grüne Flamme. Es ist fast unmöglich, dieses Gas einzunathmen. Es besteht aus gleichen Raumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas, oder dem Gewichte nach aus 97,27 Chlor und 2,73 Wasserstoff. Ihre stöchiometrische Zahl ist  $\text{HCl} = 455,1296$ .

Das Chlornasserstoffgas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von denjenigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen und diese verbinden sich mit dem Chlor, unter Ausschcheidung des Wasserstoffgases, welches die Hälfte vom Volum des salzsauren Gases beträgt. Die Metalloryde zersetzen es auf die Weise, daß sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oryde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlornasserstoffgases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlornasserstoffgas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbaryum, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefäßes.

Das Chlornasserstoffgas wird vom Wasser mit einer solchen Heftigkeit verschluckt, daß ein mit diesem Gase gefülltes Gefäß, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Heftigkeit sich mit Wasser füllt, als

wenn es luftleer gewesen wäre. Das mit diesem Gase gesättigte Wasser ist das, was wir concentrirte Salzsäure nennen. Bei Bereitung dieser Säure kann nun das in Wasser aufgelöste Gas tropfbar flüssig überdestillirt werden, wobei es jedoch, des noch gasförmig übergehenden Anthells wegen, nöthig ist, daß das vorgeschlagene Gefäß Wasser enthalte, welches das Gas absorbire, oder es kann, wie nach der zweiten Vorschrift, in Gasform entwickelt und durch Glasröhren fortgeleitet werden. Wenn ein Gas in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht, so giebt es den zu seinem Bestehen nöthigen Wärmestoff ab, es wird dieses also auch bei der Absorption des Chlornasserstoffgases der Fall seyn, daher sowohl im ersten Falle die Vorlage, als im zweiten die Flaschen hierdurch erhitzt werden, wenn nicht für gehörige Abkühlung derselben gesorgt wird, durch kaltes Wasser, Eis oder Schnee. Sowohl die gasförmige als die tropfbar flüssige Chlornasserstoffsäure nehmen eine leicht auflöslliche und schon bei nicht sehr hohen Wärmegraden flüchtige Verbindung des Chlors mit dem Eisen, von welcher das Kochsalz fast immer etwas enthält, mit hinüber, daher denn die auf die gewöhnliche Weise bereitete Chlornasserstoffsäure stets mehr oder weniger mit Eisen verunreinigt ist. Um diese Chloreisenverbindung von der Salzsäure entfernt zu halten, bedarf es daher der erwähnten Vorrichtung mit den Woulfschen Flaschen. Die erste der Flaschen, in welche das gebildete Chlornasserstoffgas geleitet ist, enthält nur wenig Wasser, bloß dazu bestimmt das Gas durch sich hindurchstreichen zu lassen, welches hierbei auf einen niedrigeren Temperaturgrad gebracht wird, und die Chloreisenverbindung größtentheils an das Wasser absetzt. Doch ist es noch nicht völlig davon befreit, daher wird es noch durch eine zweite, ebenfalls nur wenig Wasser enthaltende Reinigungsflasche durchgeleitet, und gelangt nun völlig rein in die erste Absorptionsflasche, aus welcher nur das hier nicht absorbirte Gas in die zweite Absorptionsflasche gelangt.

Die reine concentrirte Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken weißen Rauch ausstößt, einen erstickenden sauren Geruch und einen fressend sauren Geschmack hat. Wird das Wasser in den Flaschen bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  oder nahe dabei erhalten, und bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gew. der Säure bis zu 1,21 gehen, und sie enthält dann bis zu 464 mal das Volum des Wassers an Gas. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gesättigt wird ihr spec. Gew. 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichtes absorbirtes Chlornasserstoffgas. Man hat den verschiedenen Gehalt an Säure in den vorkommenden Säuren von verschiedenen spec. Gewichten bestimmt und folgende Tabelle ist von Edmund Davy gegeben worden:

Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,13	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Die dargestellte Säure muß durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das angegebene spec. Gew. von 1,110 — 1,120 zurückgebracht werden, wenn dasselbe größer seyn sollte. Gegen die Alkalien, Erden und Metalloryde verhält sich die flüssige Chlorwasserstoffsäure eben so, wie von der gasförmigen angegeben ist, sie verwandelt sie, wenigstens im trocknen Zustande, in wirkliche Chloride, welche sich im Allgemeinen dadurch zu erkennen geben, daß sie, wie die Chlorwasserstoffsäure, mit salpetersaurem Silberoryd einen weißen flockigen Niederschlag — Chlor Silber (sonst salzsaures Silberoryd), Hornsilber — geben, daß durch wasserhaltige Schwefelsäure die Salzsäure gasförmig aus ihnen ausgeschieden wird, welche mit dargebotenen Ammoniakdämpfen weiße Nebel — Chlorammonium (salzsaures Ammoniak), Salmiak — bilden.

Nach der ältern Ansicht betrachtete man die Salzsäure als bestehend aus einem eigenthümlichen Radical, und zwar in 100 Theilen, aus 41,098 Radical und 58,902 Sauerstoff. Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so, wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, sie übt aber diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam, tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen und Baumwolle, und läßt die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt.

Eine gewöhnliche unreine Salzsäure, wie sie im Handel vorkommt, giebt sich schon durch eine mehr oder weniger gelbe Farbe zu erkennen. Diese kann zwar auch bei einer reinen Säure von verbrennlichen Theilen des Lutums, als Kork, Papier u. s. w. herrühren, dann ist aber die Farbe gewöhnlich dunkler, und Reagentien zeigen die Abwesenheit des Eisens an, von welchem die gelbe Farbe in den meisten Fällen herrührt, und eine solche eisenhaltige Säure zeigt dann eine safrangelbe Farbe und einen safranartigen Geruch. In der eisenhaltigen Salzsäure bringt blausaures

Eisenkali einen blauen Niederschlag, Gallustinctur eine dunkle Färbung hervor, mit Ammoniak neutralisirt fallen braunrothe Flocken von Eisenoryd zu Boden. Eine gelbliche Farbe der Säure kann aber noch von Chlor herrühren, dann zeigt sie den eigenthümlichen Geruch des Chlors, und verliert diese Farbe durch Erhitzen, durch Aussetzen an das Licht und durch Neutralisation mit Ammoniak, wobei nichts niedergeschlagen wird. Berzelius hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Chlorwasserstoffsäure auch Selen enthalten könne, wenn nämlich zur Bereitung derselben eine selenhaltige Schwefelsäure verwendet worden ist. Dieses setzt sich, wenn die Säure einige Tage gestanden hat, als ein rothes Pulver ab. Die Chlorwasserstoffsäure kann auch Schwefelsäure enthalten, welche bei einer starken Hitze mit überdestillirte. Die Verunreinigung wird durch salzsauren oder salpetersauren Baryt angezeigt, deren Auflösung zwar auch von der concentrirten reinen Säure gefällt wird, aber nur durch Entziehung des Auflösungsmittels, des Wassers, daher bei einem Zufaze von Wasser der Niederschlag wieder verschwindet, oder gar nicht erscheint, wenn man die concentrirte Säure vorher mit 6mal so viel Wasser verdünnt; entsteht aber ein unauflöslicher Niederschlag, so war Schwefelsäure vorhanden. Diese Reaction auf Baryt kann aber auch von beigemengtem salzsauren Natron herrühren, was dann an dem Rückstande erkannt wird, der nach dem Verdunsten der Säure bleibt. Schweflige Säure läßt sich, außer durch den Geruch, auch daran erkennen, daß der durch salzsauren Baryt hervorgebrachte Niederschlag in der mit Ammoniak neutralisirten Säure in Salpetersäure wieder auflöslich ist.

Die Chlorwasserstoffsäure wird in der Medicin sowohl innerlich als äußerlich angewendet, wobei basische Zusätze vermieden werden müssen. Sie findet häufig als Reagens und in der analytischen Chemie, so wie auch in Künsten und Gewerben eine ausgedehnte Anwendung. Vermöge der großen Verwandtschaft des Chlors zum Eisen, wodurch eine auflöslliche Verbindung entsteht, ist die Salzsäure sehr geeignet, Tintenflecke in Holz, Leinen 2c. zu vertilgen.

### Acidum nitricum. Salpetersäure.

(Spiritus Nitri acidus.)

Nimm: gereinigtes pulverisirtes salpetersaures Kali  
acht Pfund.

Auf die in eine hinreichend geräumige gläserne Retorte geschützeten gieße

rohe concentrirte Schwefelsäure vier und  
ein halbes Pfund, die mit  
drei Pfunden gemeinen Wassers

vorsichtig verdünnt worden. Es werde eine weite Vorlage angefügt, in welche

destillirtes Wasser vier Pfund vorher hineingegeben worden sind. Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei im Anfange gelinderem, gegen das Ende allmählig verstärktem Feuer, bis zur Trockne.

In die übergegangene Säure tröpfe hinein:

salpetersaure Silberauflösung,

so lange sie davon trübe wird, mit der Vorsicht, daß nicht eine zu große Menge salpetersaure Silberauflösung zugesetzt werde. Sie bleibe einige Tage hindurch zum Absetzen stehn. Dann gieße die klare Flüssigkeit ab, und rectificire sie aus einer Retorte bis beinahe zur Trockne destillirend. Bewahre sie in mit einem Glasstöpsel verschlossenen Gefäßen auf.

Es ist auch erlaubt, sie aus der rohen, nicht mit Schwefelsäure verunreinigten Salpetersäure durch Rectification zu bereiten, nachdem die zuerst übergehende Menge, welche sehr viel Salzsäure enthält, besonders abgenommen worden.

Sie sey von Salzsäure und Schwefelsäure frei, was durch salpetersaure Silber- und durch salpetersaure Barytauflösung zu erforschen ist. Spec. Gew. 1,195 — 1,205.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen bereits die Araber, wie Geber, die wäfrige Salpetersäure dargestellt zu haben. Nach Andern ist es Raymundus Lullus, welcher im Anfange der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts zuerst die Salpetersäure aus dem Salpeter mit Hilfe des Thons darstellte. Basilius Valentinus verbesserte das Verfahren, indem er zur Austreibung der Salpetersäure Vitriol anwandte. Glauber endlich lehrte in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts durch Vitriolöl diese Säure im rauchenden Zustande darstellen, woher sie lange den Namen führte: Glauber's rauchender Salpetergeist (Spiritus nitri fumans Glauberi). Die Feststellung der richtigen Verhältnisse von Vitriolöl zum Salpeter, sowie die Darstellung einer reinen Salpetersäure erforschten Wauquelin, Lichtenberg (Berl. Jahrb. 1800. S. 50. und 1805. S. 404.), Suersen (Bucholz's Almanach. 1806. S. 80.). Im J. 1812 machte Bucholz (dessen Almanach. 1815. S. 141.) die Bemerkung, daß sich bei Ausscheidung der Salpetersäure durch Nordhäuser Schwefelsäure eine große Menge Sauerstoffgas entwickle, worüber auch Döbereiner (Schw. J. VIII. S. 259. und Trommsd. J. XXIII. 2. S. 49.) Versuche anstellte.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen ist zu bemerken, daß zwar schon Priestley bemerkt hatte, wie ein Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrifiziren abnehme und Säure erzeuge, jedoch lehrte erst Cavendish 1785 die Bestandtheile und die synthetische Bereitung der Salpetersäure kennen, indem er zeigte, daß Sauerstoffgas und Stickstoffgas vollständig zu Salpetersäure vereinigt werden könnten. Diese Säure ist in neuern Zeiten von Davy, Dalton, Gay-Lussac und Andern genau untersucht worden.

Die Salpetersäure kommt in der Natur niemals rein vor, sondern stets an Salzbasen gebunden. Sie bildet sich in der Natur im Großen überall, wo ihre Bestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, veranlaßt werden, in andern Verhältnissen, als in welchen sie die atmosphärische Luft constituiren, zusammenzutreten, und mit dargebotenen alkalischen Substanzen in Verbindung zu treten (vgl. Kali nitricum crudum im 1sten Th.). Solchergestalt an Basen gebunden kommt sie auch in den Pflanzen vor. Künstlich wird die Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen erzeugt, wenn man durch eine in einer Glasröhre enthaltene Mischung von Sauerstoffgas und Stickstoffgas in gehörigen Verhältnissen (nämlich 5 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoff) elektrische Funken einige Stunden lang ununterbrochen hindurchschlagen läßt, in welchem Falle die entgegengesetzten Electricitäten des Sauerstoffs und Stickstoffs durch das in dem Funken schon zur Ausgleichung gelangte Electricum gleichfalls zur Ausgleichung disponirt werden. Da aber der Stickstoff eben so wie der Sauerstoff nur in einem geringeren Grade zu den negativ-elektrischen Stoffen gehört, mithin nur durch die überwiegende negative Electricität des Sauerstoffs zur positiv-elektrischen Thätigkeit aufgeregt wird, so erfolgt, eben dieses geringen elektrischen Gegensatzes wegen, die Ausgleichung nur allmählig, und macht ein stundenlang fortgesetztes Durchschlagen des elektrischen Funkens durch die Gas Mischung nothwendig, wogegen die heftige, mit Explosion erfolgende Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff auf einen starken elektrischen Gegensatz zwischen diesen beiden Stoffen hindeutet. Berzelius giebt als Ursache, warum nicht die ganze Menge Stickgas auf einmal verbrennt, wie es bei dem Wasserstoffgas der Fall ist, sondern nur derjenige Theil, durch welchen der elektrische Funke durchgeht, an, daß das Stickstoffgas, wie alle andere brennbare Körper, eine höhere Temperatur zum Verbrennen erfordert. Da nun durch die Vereinigung des Stickstoffgases mit dem Sauerstoffgas die Temperatur wenig oder gar nicht erhöht wird, und nahe gelegene Theile des Gasgemenges also auch nicht dadurch erhitzt werden, so könne nur der Theil brennen, dessen Temperatur durch den Schlag des Funkens unmittelbar erhöht wird. Wenn wir aber weiter nach der Ursache fragen, warum hier eine so geringe Temperaturerhöhung entstehe, so kommen wir auf den geringen elektrischen Gegensatz zurück. Aus dem in Hinsicht des Sauerstoffs und Stickstoffs Angeführten scheint es auch erklärlich, nicht nur, warum die Salpetersäure so leicht wieder in die Bestandtheile zerfalle, sondern auch,

warum das Product aus der Vereinigung zweier negativ - elektrischer Stoffe wieder ein so kräftig negativ - elektrischer Stoff, eine so starke Säure sey, wogegen das aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildete Wasser ein indifferenter Körper ist. Wenn dagegen Chlor und Wasserstoff in gleichen Raumtheilen sich zu der mächtigen Salzsäure vereinigen, so scheint der Grund hievon nicht allein darin zu liegen, daß dort 2 Raumtheile Wasserstoff sich mit 1 Raumtheil Sauerstoff zu Wasser vereinigen, sondern auch in dem großen specifischen Gewichte des negativ-elektrischen gasförmigen Chlors; denn wenn 100 Th. Wasser dem Gewichte nach 11,06 Wasserstoff enthalten gegen 88,94 Sauerstoff, so enthalten 100 Th. Chlorwasserstoffsäure nur 2,86 Wasserstoff gegen 97,14 Chlor; selbst das Wasserstoffhyperoxyd enthält noch in 100 Th. 5,875 Wasserstoff.

Daß die Salpetersäure aus den erwähnten beiden Gasarten bestehe, geht auch daraus hervor, daß sie, durch eine rothglühende Porcellanröhre getrieben, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas zerlegt wird.

Für praktische Zwecke indessen wird die Salpetersäure aus dem salpetersauren Kali durch Schwefelsäure ausgetrieben. Gewöhnlich geschieht dieses aber in Fabriken, in einigen durch Eisenvitriol, in Frankreich durch Thon, welcher, so wie besonders die in demselben enthaltene Kieselerde, gegen das Kali wie eine Säure sich verhält, und nur deswegen die Salpetersäure in der Hitze loszutrennen vermag, weil diese flüchtig, jene aber feuerbeständig ist, wogegen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Salpetersäure eine um vieles mächtigere Säure ist. Wird Eisenvitriol angewandt, so entstehen durch Austausch der Basen schwefelsaures Kali und salpetersaures Eisenoxyd, welches letztere durch die Hitze zerlegt wird, indem die Salpetersäure überdestillirt, und das Eisenoxyd nebst dem schwefelsauren Kali zurückbleibt. Wenn man Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters anwendet, so bleibt schwefelsaures Kali allein zurück. Soll die Salpetersäure im höchstmöglichen Grade der Concentration (*Acidum nitricum fumans*) dargestellt werden, so werden auf 100 Th. Salpeter 48,5 Th. concentrirter englischer Schwefelsäure ohne vorherige Verdünnung mit Wasser der Destillation unterworfen. An den Hals der tubulirten Retorte wird ein sehr geräumiger Ballon angefüllt, welcher aber durch ein dünnes, in ein mit Wasser gefülltes Glas ausmündendes Glasröhrchen den nicht verdichteten Gasarten, welche sonst den Apparat zersprengen würden, einen Ausgang gestattet. Ist der Kitt, aus gebranntem Gyps und Mehlkleister oder aus Leinölfirnis und weißem Bolus, gehörig getrocknet, so wird die Schwefelsäure durch den Tubulus der Retorte auf den darin befindlichen Salpeter gegossen, und gelindes Feuer gegeben. Bei beginnender Destillation erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, daß die Salpetersäure durch die Hitze zerlegt, Sauerstoffgas entwickelt, und eine rothgefärbte Gasart, salpetrige Säure, gebildet wird, die aus weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff, als die Salpetersäure, besteht. Der vorgelegte Ballon muß während dessen mit Schnee oder kaltem Wasser stets

Kalt erhalten werden, denn die übergetriebenen Dämpfe setzen an diesen ihren Wärmestoff ab, wenn sie wieder die tropfbar flüssige Gestalt annehmen sollen, wogegen sie im entgegengesetzten Falle durch die Glasröhre entweichen würden. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr wird die Säure zerlegt, so daß gegen den Schluß der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzegrad anwenden muß, das Gefäß inwendig ganz undurchsichtig wird. Je vorsichtiger dabei verfahren, und je weniger Hitze dabei angewendet wird, desto weniger wird die Säure zerlegt und desto reiner fällt sie aus. Das Wasser, in welches die Glasröhre ausmündet, nimmt eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger gefärbt. Wird sie bei dem möglichst geringen Grade von Hitze überdestillirt, so ist sie gelblich, bei höherer Temperatur wird sie roth, bis dunkelbraun und undurchsichtig. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampfe angefüllt, und in der Luft stößt sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Ihr spec. Gem. ist 1,50 bis 1,55. Diese rothe rauchende Säure ist nicht reine Salpetersäure, sondern mehr oder weniger mit salpetriger Säure vermischt; auch enthält sie noch Wasser, da die Salpetersäure überhaupt nicht im isolirten Zustande wasserfrei dargestellt werden kann, welches ihr daher von der Schwefelsäure abgetreten wird. Soll die concentrirte Salpetersäure von der rauchenden salpetrigen Säure befreit werden, so geschieht dies am besten in einer kleinen Glasretorte mit einer lose angelegten Vorlage, worin die Säure so schnell als möglich aufgekocht wird. Die salpetrige Säure geht dabei in die Vorlage über, und die reine concentrirteste Salpetersäure bleibt in der Retorte farblos zurück.

Die rauchende, aus Salpetersäure und salpetriger Säure gemischte Doppelsäure hat die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so daß sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen ins Gelbe, aus diesem ins Grüne, dann ins Blaue übergeht, endlich aber farblos wird. Hiemit ist aber jedesmal eine Zersetzung verknüpft; bei jedem neuen Zusatz von Wasser entwickelt sich Stickstoffoxydgas (eine noch niedrigere Oxydationsstufe als die salpetrige Säure), und indem sich der dadurch aus der salpetrigen Säure ausgeschiedene Sauerstoff mit einem andern Antheile der salpetrigen Säure verbindet, wird Salpetersäure gebildet, so daß die bis zur Farblosigkeit verdünnte Säure nur noch sehr wenig salpetrige Säure enthält, doch völlig wird sie nicht zerlegt, und das gemeine Scheidewasser hat hiervon seinen eigenthümlichen Geruch.

Die concentrirteste rauchende Salpetersäure kommt indessen nur selten in den Gebrauch, es wird daher zur Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure die Schwefelsäure vorher mit Wasser verdünnt. Steht keine Tubulaturretorte zu Gebote, so muß man die Verunreinigung des Retor-

tenhalses dadurch zu verhüten suchen, daß man die verdünnte Schwefelsäure durch einen gebogenen Trichter, dessen Hals bis in den Bauch der Retorte reicht, eingießt, oder wenigstens den Retortenhals sorgfältig abspült. Die in der Pharmacopöe angegebene Menge Schwefelsäure ist zwar etwas größer, als die stöchiometrische Rechnung erfordert, doch erleichtert ein Ueberschuß die Destillation, und der Rückstand in der Retorte ist leichter aufzösllich. Auch hier erfolgt Zersetzung der Salpetersäure bei der Wärme, das vorgeschlagene Wasser dient nur dazu, die getrennten Bestandtheile zur Wiedervereinigung zu veranlassen, daher es zwar auch zweckdienlich, jedoch bei gehöriger Vorsicht weniger erforderlich ist, den nicht vereinigten Gasarten durch eine Glasröhre einen Ausgang zu verstatten, nur muß der vorgelegte geräumige Ballon stets kühl erhalten werden. Von dieser Zersetzung der Salpetersäure rührt auch die bisweilen sich zeigende Lichterscheinung her, die blizähnlich den obern Theil der Retorte durchzuckt — wahrscheinlich eine elektrische Wiedervereinigung des Sauerstoffgases mit der salpetrigen Säure zu Salpetersäure.

Um eine zum pharmaceutischen Gebrauche geeignete, von Salzsäure freie, chemisch reine Salpetersäure gleich bei der ersten Destillation zu erhalten, thut man am besten, chemisch reinen Salpeter dazu zu verwenden, um so mehr, als ein solcher auf dem Wege des Handels aus den Fabriken zu mäßigen Preisen zu beziehen ist. Hat man aber ein mit salzsaurem Kali (Chloralium) verunreinigtes salpetersaures Kali angewandt, so wird auch die gewonnene Salpetersäure Salzsäure enthalten, von der sie dadurch befreit werden muß, daß man in einem kleinen Theile Säure Silber auflöst, und von dieser Silberauflösung so lange vorsichtig zusetzt, als noch eine Trübung entsteht. Die Chlorwasserstoffsäure wird hiedurch zersetzt, indem ihr Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe des Silberoxyds zu Wasser verbindet, Chlor und Silber aber zu dem unaufzösllichen Chlorsilber, Hornsilber, zusammentreten. Sollte auch Schwefelsäure das Destillat verunreinigen, so wird diese Säure durch salpetersauren Baryt ausgefällt, nachdem man den ersteren Niederschlag für sich abgefordert hat. Durch Rectification wird man dann eine chemisch reine Salpetersäure erhalten, welche, wie leicht einzusehen ist, auch aus dem käuflichen Scheidewasser gewonnen werden kann, wobei man darauf zu achten hat, daß sie das gehörige specifische Gewicht habe.

Die Prüfung der Salpetersäure auf Salzsäure und Schwefelsäure ergibt sich aus dem Obigen. Eine selten vorkommende Verunreinigung durch Eisen wird in der beinahe neutralisirten Säure durch blausaures Eisenkali und Gallustinctur, andere metallische Beimischungen durch Schwefelwasserstoffwasser entdeckt. Die reine Salpetersäure muß in einem Uhrglase ohne Rückstand verdampfen.

Der Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewichte ist in folgender von Ure gelieferten Tabelle angegeben.

Spec. Gew.	Proc. an Säure.						
1,5000	79,700	1,4189	59,775	1,2947	59,850	1,1403	19,925
1,4980	78,903	1,4147	58,978	1,2887	59,053	1,1545	19,123
1,4960	78,106	1,4107	58,181	1,2862	58,256	1,1286	18,331
1,4940	77,309	1,4065	57,384	1,2765	57,459	1,1227	17,534
1,4910	76,512	1,4023	56,587	1,2705	56,662	1,1168	16,737
1,4880	75,715	1,3978	55,790	1,2644	55,865	1,1109	15,940
1,4850	74,918	1,3945	54,993	1,2583	55,068	1,1051	15,143
1,4820	74,121	1,3882	54,196	1,2523	54,271	1,0993	14,346
1,4790	73,324	1,3833	53,399	1,2462	53,474	1,0935	13,549
1,4760	72,527	1,3783	52,602	1,2402	52,677	1,0878	12,752
1,4730	71,730	1,3732	51,805	1,2341	51,880	1,0821	11,955
1,4700	70,933	1,3681	51,008	1,2277	51,083	1,0764	11,158
1,4670	70,136	1,3630	50,211	1,2212	50,286	1,0708	10,361
1,4640	69,339	1,3579	49,414	1,2148	49,488	1,0651	9,564
1,4600	68,542	1,3529	48,618	1,2084	48,692	1,0595	8,767
1,4570	67,745	1,3477	47,820	1,2019	47,895	1,0540	7,970
1,4530	66,948	1,3427	47,023	1,1958	47,098	1,0485	7,173
1,4500	66,151	1,3376	46,226	1,1895	46,301	1,0430	6,376
1,4460	65,354	1,3323	45,429	1,1833	45,504	1,0375	5,579
1,4424	64,557	1,3270	44,632	1,1770	44,707	1,0320	4,782
1,4385	63,760	1,3216	43,835	1,1709	43,910	1,0267	3,985
1,4346	62,963	1,3163	43,038	1,1648	43,113	1,0212	3,188
1,4306	62,166	1,3110	42,241	1,1587	42,316	1,0159	2,391
1,4269	61,369	1,3056	41,444	1,1526	41,519	1,0106	1,594
1,4228	60,572	1,3001	40,647	1,1465	40,722	1,0053	0,797

Die Salpetersäure wird durch das Licht, welches Sauerstoffgas aus ihr entwickelt, und durch alle brennbare Körper zerlegt; durch Kohle und Schwefel aber nur bei einer erhöhten Temperatur. Von Phosphor und von den meisten Metallen, besonders von den Feilspähen des Zinks, Eisens, Zinns, Kupfers u. m. a. wird die concentrirte Säure sehr schnell, bisweilen selbst mit Erscheinung von Feuer, die verdünnte Salpetersäure langsamer zerlegt. Organische Stoffe werden aber sowohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie größtentheils in Kohlen säure und Wasser umgewandelt, und verschiedene andere erhizen sich damit bis zur Entzündung, z. B. 1 Loth Terpenthinöl mit  $\frac{1}{2}$  Loth concentrirter Schwefelsäure und dann mit 1 Loth rauchender concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich in dem Augenblicke, wo die Salpetersäure zugegossen wird. Wirft man eine glühende Kohle auf recht concentrirte Salpetersäure, so brennt sie mit vieler Heftigkeit unter Entwicklung rother Dämpfe fort. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Dralsäure, Aepfelsäure und Kohlen säure, in eine gelbe, bittere Substanz, sogenanntes *W e l t h e r s c h e s* Bitter, und biswei-

len zugleich in eine Art Fett und in Blausäure. Die meisten thierischen Körper werden gelb davon gefärbt. Man benützt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuche gelbe Figuren zu drucken. Mit den Alkalien und Erden bildet sie eigenthümliche Salze, die alle im Wasser auflöslich sind, sich durch die Eigenschaft zu verpuffen auszeichnen, und aus denen durch Schwefelsäure die Salpetersäure angetrieben wird. Beim Glühen geben sie im Anfange Sauerstoffgas aus. *Liebig* hat folgende Prüfungsmethode auf Salpetersäure angegeben: Man löst das fragliche Salz in wenig Wasser auf, fügt einige Tropfen einer Auflösung des Indigs in Schwefelsäure hinzu, so daß die Flüssigkeit blau gefärbt wird, gießt noch einige Tropfen von Schwefelsäure hinein, und erhitzt bis zum Sieden. Entzieht die zu untersuchende Substanz nur  $\frac{2}{10}$  freier oder an Basen gebundener Salpetersäure, so verliert die Flüssigkeit beim Sieden ihre blaue Farbe, und wird gelb. Löst man in der Flüssigkeit, die man prüfen will, vor dem Zusätze der Schwefelsäure Kochsalz auf, so wird  $\frac{3}{10}$  Salpetersäure noch angezeigt (die hierbei frei werdende Salzsäure ist beim Sieden ohne alle Einwirkung auf den Indigo, wenn keine Salpetersäure zugleich vorhanden war). Ein anderes sehr empfindliches Reagens zur Entdeckung der Salpetersäure ist das aus einer Goldauflösung durch schwefelsaures Eisen niederschlagene braune Gold. Dieses wird mit einem Zusätze von Salzsäure in die zu prüfende Flüssigkeit, oder in die Auflösung des Salzes, welches durch etwas Schwefelsäure zerseht wird, gebracht, und zeigt durch einen weißlichen Mand an, daß es durch das entstandene Königswasser angegriffen worden. Dasselbe Mittel kann zur Entdeckung der Salzsäure benützt werden, wo dann Salpetersäure zugesetzt werden muß.

Die Salpetersäure besteht, wie wir gesehen haben, aus Sauerstoff und Stickstoff. Diese beiden Stoffe bilden, außer der atmosphärischen Luft, welche wir nur als ein Gemenge ansehen können, 4 Verbindungsstufen, in welchen sich ein Doppelatom Stickstoff (N) verbindet mit 1, 2, 3 und 5 Atomen Sauerstoff zu Stickstofforydul, Stickstofforyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Das Stickstofforydul (1 At. N = 177,036 + 1 At. O. = 100. NO = 277,036) besteht in 100 Th. aus 65,93 Stickstoff und 36,07 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 56,414 Sauerstoff auf. Die 2te Drydationsstufe des Stickstoffs ist das Stickstofforyd (1 At. N = 177,036 + 2 At. O. = 200. NO<sup>2</sup> = 377,036), es besteht in 100 Th. aus 46,99 Stickstoff und 55,01 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff verbinden sich mit 112,828 Sauerstoff. Die 3te Drydationsstufe, die salpetrige Säure (1 At. N = 177,036 + 3 At. O. = 300. NO<sup>3</sup> = 477,036) besteht in 100 Th. aus 37,14 Stickstoff und 62,86 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 169,242 Sauerstoff auf. Die 4te Drydationsstufe ist die Salpetersäure (1 At. N = 177,036 + 5 At. Sauerstoff = 500. NO<sup>5</sup> = 677,036), sie besteht in 100 Th. aus 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 282,071 Sauerstoff auf. Die Sättigungscapacität derselben ist 14,75 d. h.  $\frac{1}{4}$  ihres Sauerstoffgehalts.

Nach einer andern aus stöchiometrischen Gründen von Berzelius aufgestellten (Gilbert's Annalen. Februar. 1814.) Ansicht wird das Nitricum noch als ein Zusammengesetztes betrachtet, und zwar bestehend aus 1 Atom eines unbekanntes Radicals und 1 At. Sauerstoff, wonach 1 At. dieses unbekanntes Radicals sich verbindet mit 1, 2, 3, 4 und 6 Atomen Sauerstoff, zu Stickstoff, Stickstofforydul, Stickstofforyd, salpetriger Säure und Salpetersäure, und nach welcher

100 Th. Radical (Nitricum) Sauerstoff Nitricum				
Stickstoff	bestehen aus	45,536	und	56,464
Stickstofforydul	—	27,87	—	72,13
Stickstofforyd	—	20,48	—	79,52
salpetrige Säure	—	16,19	—	83,81
Salpetersäure	—	11,41	—	88,59
	oder 100 nehmen auf	129,694		
		258,809		
		388,281		
		517,665		
		776,424		

Die Salpetersäure ist wegen ihrer oben erwähnten leichten Zersezbarkeit zu vielen pharmaceutischen und chemischen Arbeiten, zur Oxydation und Auflösung der Metalle u. s. w. vorzüglich geeignet, indem der nur leicht gebundene Sauerstoff ihr bald entzogen werden kann, wobei, je nachdem die Zersezung mehr oder weniger vollständig ist, Stickstoff, Stickstofforyd, oxydirtes Stickgas oder salpetrige Säure entweicht. Sie ist eins der unentbehrlichsten Reagentien. Sie ist aber auch zum innerlichen Gebrauche gegen Syphilis empfohlen und angewandt worden, eben so mit Salzsäure gemischt zu Bädern. Ferner dient sie bisweilen als Räucherungsmittel gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen, zu welchem Zwecke feingeriebener Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure in einer Thetasse übergossen und diese erhitzt wird.

### \*\* Acidum nitrico-muriaticum. Salpetersalzsäure.

(Aqua regia. Königswasser. Goldscheidewasser.)

Dieses Fluidum erhält den Namen Königswasser, weil es die Eigenschaft besitzt, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen. Man stellt die Salpetersalzsäure am besten durch Vermischen von 2 Th. starker rauchender Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure dar, sonst pflegte man sie auch wohl aus  $\frac{1}{3}$  Salmiak oder Kochsalz in 1 Th. Salpetersäure aufgelöst, wodurch das Chlor Salz zersetzt wird, zu bereiten, welche aber nicht zu pharmaceutischen, sondern nur zu technischen Zwecken brauchbar ist.

Beim Vermischen der beiden Säuren verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über, und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriger Säure an. Die gelbe Farbe rührt sowohl von dem Chlor als von der salpetrigen Säure her, welche beide eine gelbe Farbe haben. Die Zersezung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird,

wo dann die Zerfetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren zerfetzt ist. Dasselbe geschieht, wenn ein Metall in Königswasser gebracht wird, auch hier dauert die Auflösung des Metalls und die Zerfetzung der Säuren so lange fort, bis entweder alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zerfetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht dann darauf, daß sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich, als in der Kälte.

Die Eigenschaft, das Gold aufzulösen, kommt allein dem Chlor zu, und das Königswasser äußert diese Wirkung auch nur vermöge seines Chlorgehalts, welcher dadurch entsteht, daß die Salpetersäure eines Theils ihres Sauerstoffs beraubt und dadurch in salpetrige Säure umgewandelt wird, welche bei gleichzeitiger Einwirkung der Wärme in Dämpfen entweicht, der Sauerstoff dagegen vereinigt sich mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser, und das dadurch frei gewordene Chlor löst nun das Gold auf. Bei einem zu geringen Zusatze von Salpetersäure wird die Salzsäure, bei einem zu großen dagegen die erstere unzerfetzt bleiben.

**Acidum phosphoricum depuratum. Gereinigte Phosphorsäure.**

Nimm: außs feinste gepulvertes weißgebranntes Hirschhorn fünf Pfund.

Setze hinzu:

rohe Schwefelsäure drei Pfund,

die mit

dreißig Pfund gemeinen Wassers

verdünnt worden sind. Man lasse es eine Stunde hindurch in einem zinnernen Kessel unter fortwährendem Umrühren sieden. Die mit Hülfe der Presse abgefonderte, colirte und durch Abdampfen zur Syrupsdicke gebrachte Flüssigkeit mische

mit der doppelten Menge höchstrectificirten Weingeistes

und filtrire. Dann bringe die durchs Verdampfen vom Weingeiste befreite Flüssigkeit durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf das specifische Gewicht von 1,125 — 1,135 zurück. Sie werde in mit einem Glasstöpsel verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Man sehe darauf, daß nicht eine zu große Menge Schwefelsäure beigemischt sey, welche durch salpetersaure Barytaauflösung zu erforschen ist.

**Acidum phosphoricum purum. Reine Phosphorsäure.**

Nimm: Salpetersäure so viel als beliebt.

In die in einem gläsernen Kolben bis zum gelinden Sieden erwärmte Säure wirf allmählig und vorsichtig hinein

**Phosphor**

in kleineren, ein oder zwei Gran nicht überschreitenden Stückchen, so lange als rothe Dämpfe entweichen. Die rückständige Flüssigkeit laß bis zur öligen Dicke verdampfen. Dann verdünne mit einer solchen Menge destillirten Wassers, daß das specifische Gewicht 1,125—1,135 sey. Bewahre sie in mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Gefäßen auf.

Man sehe darauf, daß nicht Salpetersäure beigemischt sey, die durch die Auflösung des Quecksilbers unter Entwicklung des salpetrigen Gases erkannt wird.

Die Entdeckung und Darstellung des Phosphors im J. 1669 aus den im Harn enthaltenen phosphorsauren Salzen gab bald Gelegenheit, diese Säure auch in andern Substanzen zu entdecken. Boyle scheint schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die durchs Verbrennen des Phosphors sich bildende Phosphorsäure und mehrere ihrer auslösenden Eigenschaften auf andere Körper gekannt zu haben, jedoch ohne daß sie damals zur allgemeinen Kenntniß gekommen wäre. Erst 1712 scheint sie durch Homberg, der sie auf dieselbe Weise bereitete, bekannter geworden zu seyn, daher er auch von Einigen als der Entdecker genannt wird. Marggraf lehrte 1740 die Phosphorsäure aus dem Urinsalze, Scheele 1769 dieselbe aus thierischen Knochen darstellen. Das verbesserte und 1775 bekannt gemachte Verfahren bestand darin, die weißgebrannten Knochen in Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Sättigung aufzulösen, zu der Auflösung Schwefelsäure zu gießen, so lange als noch ein Niederschlag entstände, alsdann die Flüssigkeit von dem entstandenen schwefelsauren Kalke zu trennen, zu verdunsten, und die abgeschiedene Säure durch schickliche Handgriffe rein darzustellen. 1784 gab Wiegleb zuerst die Veranlassung, die nach Nicolaus Worschlag bloß durch Schwefelsäure aus den Knochen ausgeschiedene Phosphorsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak von dem Kalke zu trennen, und das phosphorsaure Ammoniak durch Glühen zu zersetzen, wobei das Ammoniak verflüchtigt wird, die Phosphorsäure aber im Rückstande bleibt. Die Reinigung der aus den Knochen gewonnenen Phosphorsäure, welche wegen des leicht ausflüchtigen, von Fourcroy und Wauquelin entdeckten sauren phosphorsauren Kalkes Schwierigkeiten darbietet, ist auf verschiedene Weise von verschiedenen Chemikern, als Trommsdorff, Berzelius u. A., versucht worden.

Die Phosphorsäure ist in den meisten thierischen Knochen, in fast allen weichen und flüssigen Theilen und in mehreren Concretionen derselben, an Basen gebunden, vorhanden. Auch in mehreren Pflanzen hat man phosphorsaure Salze entdeckt; eben so kommen sie auch im Mineralreiche vor; so giebt es z. B. in der spanischen Provinz Estremadura ganze Berge, welche aus phosphorsauerm Kalk bestehen. Auch der Haß und die Kohle enthalten Phosphorsäure, und durch diesen Umstand erklärt Prof. Bertholdi die freiwilligen Pulverexplosionen, die sich einigemal in Frankreich ereignet haben. Im Thierreiche findet sich indeß die Phosphorsäure am verbreitetsten, und man trifft sie fast in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, die nicht äußerst flüchtig sind. Wahrscheinlich giebt es keinen Theil dieser Geschöpfe, welcher nicht Phosphorsäure enthält. Man hat sie aus dem Blute und aus dem Fleische der Land- und Wasserthiere dargestellt, ferner aus dem Käse. Im Harne findet man sie nicht allein frei, sondern auch an Ammoniak, Natron und Kalk gebunden; in vorzüglich reichlicher Menge ist sie aber in den Knochen, an Kalkerde gebunden, vorhanden.

Um die Knochen zur Gewinnung der Phosphorsäure vorzubereiten, müssen sie bis zur Weiße calcinirt, und hierdurch alle verbrennlichen Stoffe zerstört werden, wodurch die Knochen ihren festen Zusammenhang einbüßen, so daß sie die Substanzen, welche auf sie einwirken sollen, jetzt in ihre Zwischenräume aufnehmen können. Die durchs Zerstoßen gewonnene Knochenerde besteht zu  $\frac{2}{3}$  aus phosphorsauerm Kalk und  $\frac{1}{3}$  kohlenauerm Kalk. Durch die angewandte Schwefelsäure wird nicht nur die kohlenauere, sondern auch die phosphorsaure Kalkerde zerlegt; die Kohlenäure entweicht gasartig, die Phosphorsäure bleibt in der Auflösung. Um die Einwirkung der Schwefelsäure zu befördern, werden die Knochen mit der verdünnten Schwefelsäure in einem zinnernen Kessel eine Stunde lang gekocht. Nach Trommsdorff geht die Zersetzung leichter vor sich, wenn die Schwefelsäure, von der ein geringer Ueberschuß zur bessern Ausscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen sehr förderlich ist, nicht zu sehr verdünnt, und nur soviel Wasser zugesetzt wird, daß das Ganze einen dicken Brei bildet, und nach dem Aufquellen wieder verdünnt, und nachher dreimal ausgewaschen und in einen Spitzbeutel gebracht wird. Die gewonnene Flüssigkeit enthält aber nicht reine Phosphorsäure, sondern außer der etwa überschüssigen Schwefelsäure enthält sie die bereits erwähnte Verbindung aus Phosphorsäure und Kalk, den leicht auflösliehen sauren phosphorsauern Kalk und Gyps. Dieser letztere wird beinahe vollständig schon dadurch abgeschieden, daß man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft. Wenn man nun diese dickliche Flüssigkeit mit der doppelten Menge des stärksten Alkohols mischt, so nimmt dieser nur die in Alkohol auflösliehen Phosphorsäure auf, und nicht allein der schwefelsaure Kalk, sondern auch die phosphorsaure Kalkverbindung wird, wie Döbereiner, Trommsdorff und Funke (Trommsd. N. J. I. S. 51.; II. 1. S. 354; VIII. 2. S. 3.) bestätigt gefunden haben, bis auf ein Minimum ausgeschieden. Die klar

Du R<sup>o</sup>s preuss. Pharmak. II.

filtrirte geistige Auflösung enthält also beinahe reine Phosphorsäure und vielleicht etwas im Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure, deren Menge aber bei Beobachtung des in der Pharmacopöe angegebenen Verhältnisses nicht bedeutend seyn wird. Den Alkohol gewinnt man durch Destillation aus einer gläsernen Retorte, und verdünnt dann die rüeständige Säure mit destillirtem Wasser so weit, daß sie das verlangte specifische Gewicht zeigt. Durch diese verbesserte Verfahrungsweise ist man der Neutralisation mit Ammoniak überhoben, wozu, wenn sie gewählt werden sollte, Ammonial dem kohlen-sauren Ammonial vorzuziehen ist, weil durch ersteres die auflöseliche Verbindung des Kalts mit der Phosphorsäure in ein basisches, durch letzteres nur in ein neutrales Salz verwandelt, mithin im ersteren Falle mehr Phosphorsäure ausgeschieden wird. Die das phosphorsaure Ammonial in Auflösung haltende Flüssigkeit wird dann abgedampft, am besten in Gefäßen von Platin oder Silber, da die heiße Säure auch auf das Glas wirkt, und durch Filtriren von dem Gyps, der sich von Zeit zu Zeit niederschlägt, gereinigt; hierauf wird das Salz eingetrocnet, und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Fluß gebracht, wobei man darauf zu sehen hat, daß nicht Kohlenstückchen in den Tiegel fallen, welche eine Reduction der Phosphorsäure herbeiführen, und nichts leichter mit Platin zusammenschmilzt, als Phosphor. Während des Schmelzens wird das Ammonial unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben, die Säure bleibt aber zurück. Die wasserhaltige Phosphorsäure ist feuerbeständig, und verflüchtigt sich sehr unbedeutend selbst beim Weißglühen. Sie kann durch Schmelzen nicht vom Wasser befreit werden. Sie bildet dann ein festes durchsichtiges Glas; gewöhnlich hat jedoch die trockne Phosphorsäure ein milchiges dunkles Aussehen, weil sie noch schwefelsauren und phosphorsauren Kalk enthält. Die reine Säure löst sich allmählig in Wasser auf, und dieses Auflösen ist oft von einem fortwährenden Prasseln des ungelösten Theiles begleitet, welches wahrscheinlich vom Zerspringen des Glases herrührt. Enthält die Säure eine geringe Menge Kalk oder andere fremde Stoffe, so löst sie sich nach der Verglasung entweder gar nicht mehr oder doch nur sehr langsam in Wasser auf; ist die Säure aber nicht bis zum Weißglühen erhitzt worden, so ist die gläserne Phosphorsäure leicht auflöselich, ja sie zieht die Feuchtigkeit der Luft an, und zerfließt zu einer sprupähnlichen Flüssigkeit.

Wenzelius hat vorgeschrieben, die Knochenerde in Salpetersäure aufzulösen, und die filtrirte Auflösung mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleiorxyde zu präcipitiren. Trommsdorff hat diese kostspielige Methode dahin verbessert, daß die mittelst Schwefelsäure aus den Knochen abgesehene unreine Phosphorsäure mit essigsaurem Bleiorxyd niedergeschlagen wird. Hiedurch wird bloß die Phosphorsäure in Verbindung mit dem Bleiorxyde niedergeschlagen, und alle Kalkerde mit der Essigsäure bleibt in der Auflösung. Diese von dem niedergefallenen phosphorsauren Bleiorxyde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas von dem überschüssigen Blei befreit, und enthält nun freie Essigsäure, durch deren Neutralisation mit

Kali ein unreines bleihaltiges Kali erhalten werden kann, welches zur Bereitung der concentrirten Essigsäure gut anzuwenden ist, und welches die Kosten des verbrauchten Bleizuckers deckt.

Der Niederschlag wird mit siedend heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gegläht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Bleiorpd wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleiorpd mit der letzteren zu unauflöslichem schwefelsauren Bleiorpd verbindet, und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, mit welchem die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Th. geglähtes phosphorsaures Bleiorpd erfordern 55,25 Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die mit 12—16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird, wie vorhin, zur Syrupdicke abgedunstet, und durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Sollte sie bleihaltig seyn, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder auch die zur Syrupdicke abgedunstete Säure in Alkohol auflösen, wodurch das Bleisalz gefällt wird.

Die gereinigte Phosphorsäure wird zur Bereitung des phosphorsauren Natrons gebraucht, und man hat hierbei darauf zu sehen, daß sie nicht nur möglichst von Schwefelsäure, sondern durchaus von metallischen Beimischungen völlig frei sey.

Die reine Phosphorsäure wird durch Verbrennen des Phosphors erhalten, wobei es gleichgültig ist, ob das Verbrennen durch den Sauerstoff der Atmosphäre, oder im reinen Sauerstoffgase, oder durch den Sauerstoff irgend eines andern Stoffes, als der Salpetersäure bewirkt wird. Wenn nämlich Phosphor in trockenem Sauerstoffgase oder in atmosphärischer Luft angezündet wird, und mit einer hellen Flamme brennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefäßen aufgesammelt werden kann. 100 Th. Phosphor nehmen hiebei ungefähr 128 Th. Sauerstoff auf. Dieser Rauch setzt sich in Gestalt eines weißen lockern Schnees an, der, wenn er ins Wasser kommt, sich erhitzt, und dabei ein Fischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie Phosphorsäure, die auf keine andere Weise erhalten werden kann. Gleiches erfolgt in der atmosphärischen Luft, wenn man trockne, einige Gran schwere Stücke Phosphor in eine kleine auf einer porcellanenen Schüssel stehende Porcellan- tasse legt, den Phosphor entzündet, und hierauf eine Glocke von 2—500 Kubitzoll Inhalt darüber stülpt, welches Verfahren nach Belieben wiederholt werden kann. Wird die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure mit Wasser übergossen und in wasserhaltige verwandelt, so löst sie sich nicht sogleich in Wasser auf, sondern schwimmt darin in Form durchsichtiger Flocken, deren Menge nach und nach abnimmt, und welche in weniger als einer Stunde vollkommen aufgelöst sind.

Am besten und leichtesten aber erhält man diese Säure, wenn man Phosphor mit reiner Salpetersäure gelind kocht. 12 Th. Salpetersäure sind

in der Regel hinreichend, um 1 Th. Phosphor zu oxidiren. Während hiers bei sich der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, wird Stickstoffoxydgas in Menge entwickelt, welches aber beim Entweichen in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch den Sauerstoff derselben größtentheils wieder in salpetrige Säure umgewandelt wird und in rothen Dämpfen davon geht. Der Phosphor muß aber in kleinen Stücken der kochenden Salpetersäure zugesetzt werden, so daß ein neuer Zusatz von Phosphor nur erst erfolgt, wenn das Vorige aufgelöst worden. Will man etwa die entweichende Salpetersäure nicht verlieren, so muß man eine Tubulatreorte anwenden, durch deren Tubulus die Phosphorstückchen in die siedende Salpetersäure hineingebracht werden. Neben der Vorlage muß jedoch auch ein Gasleitungsrohr, welches in eine Wasser enthaltende Flasche ausmündet, eingefittet werden, um den Gasarten den Ausgang zu gestatten. Wenn es nicht bedeutende Quantitäten reiner Phosphorsäure sind, die bereitet werden sollen, so kann man die entweichende Salpetersäure unbeachtet lassen, und zu dieser Operation einen gewöhnlichen Glaskolben wählen, der aber ins Freie oder unter einen gut ziehenden Schornstein gestellt werden muß, damit die schädlichen Dämpfe keine Belästigung und keinen Nachtheil hervorbringen. Mit dem Zusetzen der Phosphorstückchen wird so lange fortgefahren, als diese noch von der Salpetersäure aufgelöst werden. Weniger Vorsicht erfordert die Bereitung dieser Säure, wenn man die Salpetersäure vorher mit destillirtem Wasser verdünnt, die Phosphorstückchen in dieselbe schüttet, und dann das Ganze allmählig bis zum gelinden Kochen erhitzt, in welchem es so lange erhalten wird, bis aller Phosphor aufgelöst ist.

Die fertige Säure werde in demselben Kolben bis zur Syrupdicke verdampft, um alle unzersehte Salpetersäure und sonstige gasartige Stoffe zu entfernen; etwanige salpetrige Säure kann durch Kochen der noch verdünnten Säure mit ein wenig Kohlenpulver weggeschafft werden. Das Abbrauchen bis zur Trockne und Schmelzen in einem Platintiegel ist bei dieser reinen Säure unnöthig. Die dickflüssige, ganz klare Säure wird nun mit destillirtem Wasser so weit verdünnt, daß sie das vorgeschriebene specifische Gewicht von 1,125 — 1,135 habe.

Beide Arten von Phosphorsäure müssen in Flaschen mit Glasstöpseln aufbewahrt werden, weil Korkstöpsel von der Säure angegriffen und diese dadurch verunreinigt wird.

Eine reine Phosphorsäure ist klar, ungefärbt, völlig geruchlos, von starkem, angenehmem saurem Geschmack. Sie ist eine der stärkeren Säuren. Im aufgelösten Zustande weicht sie der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, allein bei höherer Temperatur treibt sie dieselben aus, weil die Phosphorsäure, als feuerbeständig, unaufhörlich durch ihre Masse fortwirken kann, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der übrigen Säuren sich sogleich verflüchtigen, oder vielmehr deswegen von ihr ausgetrieben werden, weil sie flüchtig sind. Die Phosphorsäure wird nicht bloß vom Wasser, sondern auch vom Alkohol aufgelöst. Von der Kohle und den Metallen wird sie bei höhe-

rer Temperatur zerlegt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, sie weicht aber in dieser Hinsicht von dem Verhalten anderer Säuren darin ab, daß sie mit Alkalien keine neutralen krystallisirenden Salze giebt, sondern daß die anschließenden Salze immer einen Ueberschuß, entweder von Säure oder von Alkali, enthalten. Im ersteren Falle enthält die Säure 5, im zweiten  $2\frac{1}{2}$  mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere ihr gewöhnliches Verhältnis ist. Die neutrale Verbindung der Phosphorsäure mit der Kalkerde ist in Wasser unauflöslich, daher werden die Auflösungen von phosphorsauren Salzen durch Kalkwasser präcipitirt.

Die Phosphorsäure besteht in 100 aus 44 Phosphor und 56 Sauerstoff, oder 100 Phosphor vereinigen sich mit 127,15 Sauerstoff. Ihre stöchiometrische Zahl ist  $\text{P}^{\text{O}} = 892,310$ .

Die Phosphorsäure kann verunreinigt seyn durch salpetrige Säure, welche sich durch den Geruch und durch die beim Erhitzen sich entwickelnden rothen Dämpfe zu erkennen giebt, und auch durch phosphorige Säure, wenn die Salpetersäure nicht hinreichte, allen Phosphor vollkommen zu oxydiren, und das Verdampfen nicht lange genug fortgesetzt worden war. Die phosphorige Säure zeigt nicht nur den ihr eigenthümlichen Geruch, sondern auch beim Erhitzen bis zum Rothglühen ein anhaltendes phosphorisches Funkenprühen und einen Phosphorgeruch. Die sicherste Prüfung hierauf ist aber folgende: man schüttelt die Säure mit rothem Quecksilberoxyd, und läßt das Ganze einige Zeit stehen. Wird das rothe Oxyd erst in ein weißes Salz umgeändert, welches dann grau und zuletzt als laufendes regulinisches Quecksilber erscheint, so ist dies der sicherste Beweis für die Gegenwart der phosphorischen Säure, welche dem Quecksilberoxyde den Sauerstoff entzogen, es in metallisches Quecksilber, sich selbst aber in vollkommene Säure umgewandelt hat. Sollte noch unzersetzte Salpetersäure beigemischt seyn, so würde dies der Geruch der erhitzten Säure verrathen; der Destillation unterworfen würde die übergegangene Säure mit Kali gesättigt eine Flüssigkeit geben, die dem damit getränkten Papier die Fähigkeit ertheilt, mit knisterndem Geräusch zu brennen. Federn, in eine solche Säure hineingetaucht, werden an der Luft gelb; Quecksilber wird gelb gefärbt (siehe Acidum nitricum purum). Schwefelsäure wird durch salpeter- oder salzsauren Baryt, auch durch essigsaures Bleioxyd angezeigt, wenn die entstandenen Niederschläge nicht durch einige Tropfen Salpetersäure wieder aufgelöst werden. Die gereinigte Phosphorsäure darf eine geringe Reaction zeigen, die reine nicht; doch kann auch in diese etwas Schwefelsäure möglicherweise dadurch hineingekommen seyn, daß der verbrauchte Phosphor etwas Schwefel enthielt. Salzsäuregehalt, wenn eine salzsäurehaltige Salpetersäure angewandt wurde, wird durch Silberauflösung entdeckt.

Eine nicht nach der Vorschrift, sondern durch Niederschlagen mit Ammoniak gereinigte Säure kann noch Ammoniak enthalten. Mit Aekkali überfättigt wird eine solche Säure ammoniakalische Dämpfe entweichen las-

fen, die auch weiße Nebel erzeugen, wenn ein mit Salzsäure befeuchtes Glasstäbchen darüber gehalten wird. Eine gar nicht gereinigte, Kalkerde enthaltende Phosphorsäure wird durch Zusatz von Alkohol sogleich getrübt, was auch geschieht, wenn man die Säure mit Ammoniak, Kali oder Natron sättigt. Ist der Niederschlag in Salpeter- oder Salzsäure wieder auflöslich, so bestand er aus saurem phosphorsäurem Kalke; wird er nicht völlig durch die Säure, wohl aber durch überschüssiges Alkali aufgelöst, so war es Thon- oder Kiesel-erde (aus den Geschirren) oder beides. Die Kiesel-erde giebt sich dadurch zu erkennen, daß, wenn die kalische Auflösung in einer Porcellanschale bis zur Trockne verdunstet und die trockne Masse wieder in Wasser aufgelöst wird, ein körniger, sandiger, trockner Rückstand bleibt.

Metallische Beimischungen werden durch hindurchstreichendes Schwefelwasserstoffgas gefällt. Wird der Niederschlag mit Salpeter- und Salzsäure in einem Gläschen gekocht, so wird das Blei als Chlorblei, Hornblei, einen weißen Rückstand bilden; Kupfer (von den Gefäßen, worin die Säure bereitet worden) wird durch eine polirte Eisenklinge metallisch ausgeschieden, auch die grüne Farbe der Auflösung durch blausaures Eisenox. in die rothbraune umgeändert; enthält die Auflösung Zinn, so erzeugt Goldauflösung Cassius's Purpurfarbe.

Die reine Phosphorsäure wird mit Syrup verflücht und mit Wasser verdünnt innerlich gegeben, wobei man am besten alle Salze, als Kali tartaricum, Kali aceticum, Tartarus natronatus u. s. w., und durchaus alle Alkalien und Erden zu vermeiden t.

### Acidum pyro-lignosum rectificatum. Rectifizierte brenzliche Holzsäure.

Die rohe brenzliche Holzsäure werde in eine gläserne Retorte gegeben, und bei gelindem Feuer destillirt, bis drei Viertel übergegangen seyn werden. Bewahre sie in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Durch diese Destillation werden dem Holzessig nur die größeren brenzlichen Theile entzogen, und es ist auch nicht die Absicht, ihm dieselben völlig zu entziehen. Er enthält, wenn der Holzgeist (Spiritus pyro-lignosus), auf den wir weiter unten zurückkommen werden, zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden ist, außer der Essigsäure eine geringe Menge saures Brandharz (1. Th. S. 12.), sehr viel Brandöl, und gewöhnlich zugleich eine geringe Portion Ammoniak. Die Flüssigkeit hat daher einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig, und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydierenden Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenox. d., Chloralk. u. s. w., so wird sie geschwärzt; durch das Eisensalz

erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie geschwärzt. Läßt man sie nun eine Weile stehen, so setzt sich ein schwarzer, pechähnlicher Stoff ab, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün wird und klar, aber nur gegen helles Tageslicht gehalten, durchsichtig. Mit Platinchlorid giebt sie nicht die Reductiionserscheinungen, welche die Lampensäure auszeichnen. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und verdunstet man diese Lösung, so scheidet sich daraus allmählig ein schwarzes Pech ab. Diese Erscheinungen rühren davon her, daß die Flüssigkeit eine wirklich chemische Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist, und daß das aufgelöste Del sich durch Oxydation in ein schwarzes, pechähnliches Harz verwandelt, welches nicht in demselben Grade, wie das Del, in der Flüssigkeit löslich ist, und deshalb niedersinkt. Sättigt man die Säure mit einer Basis, so geht das Brandöl mit in die Verbindung ein, von der es jedoch mit einer weit schwächeren Kraft zurückgehalten wird, so daß ein Theil davon beim Verdampfen durch den Zutritt der Luft verharzt, und darauf abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit dem essigsauren Salze in Verbindung bleibt.

Da die Holzsäure in bedeutenden Quantitäten als Nebenproduct gewonnen wird, so hat man gesucht, die darin enthaltene Essigsäure rein darzustellen, sowohl für die Bereitung technisch anwendbarer Salze, als auch zum Erfas für Wein- und Bieressig. Der erstere Zweck wird mit Vortheil erreicht, indem die Holzsäure mit Kalihydrat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, gesättigt wird; der Kalk vereinigt sich mit viel Brandharz zu einer braunen, schwerlöslichen Verbindung. Die klare, von dem überflüssig zugesetzten Kalk abgelaufene Flüssigkeit wird mit einer gesättigten Auflösung des schwefelsauren Natrons versetzt, so lange sich noch schwefelsaurer Kalk bildet. Die von dem Gyps absondernde essigsäure Natronauflösung setzt während des Abdampfens beständig Brandharz auf der Oberfläche ab, welches abgeschäumt wird. Das durch Krystallisation gewonnene und nochmals umkrystallisirte Salz wird in eisernen Kesseln in seinem Krystallwasser geschmolzen, wodurch bei einer gewissen Temperatur, ohne Zerlegung des Salzes, das in diesem noch vorhandene brenzliche Del verkokt wird, doch wird immer hierbei auch etwas Essigsäure zerstört. Das kohlige Salz wird nun aufgelöst, krystallisirt, und kann jetzt auch zur Gewinnung der Essigsäure vermittelst Schwefelsäure benutzt werden. Diese so gewonnene Essigsäure hat doch noch einen Nachgeschmack, und einen unbedeutenden, aber doch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich aber durch eine geringe Menge von Blutlaugensohle, welche nach Auslaugung der geglähten Masse bei der Berlinerblaubereitung als Rückstand bleibt, wegnehmen läßt. Die so gereinigte Säure ist zu allem Gebrauche, wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, wenn sie in gehörigem Grade mit Wasser verdünnt wird. Gewöhnlich schmeckt sie etwas schärfer sauer, als der durch Gährung gewonnene Essig, wenn sie auch beide gleich viel Säure enthalten, was davon herrührt, daß in dem durch Gährung erhaltenen Essig verschiedene, mit der Säure verbundene organische Stoffe enthalten sind, die zwar

ihre Eigenschaft als Säure nicht aufheben, ihr aber doch einen milderen Geschmack ertheilen. Zu der verdünnten Säure setzt man gewöhnlich ein wenig Essigäther und braungebrannten Zucker, oder selbst auch Wein, um solchen Essig dem durch Gährung gebildeten ähnlich zu machen. Ist aber nur noch ein geringer Nüchhalt an brenzlichem Oele vorhanden, so zeigt sich dieses dadurch, daß Fleisch durch diesen Essig hart und ungenießbar wird.

Stoltze hatte vorgeschrieben, die Holzsäure durch feingepulverten Braunstein und gut ausgebrannte Holzkohle, oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure zu reinigen. Diese Säure wirkt jedoch zerstörend auf die kupfernen Destillirgeräthe, und auch bei dem ersten Verfahren geht viel Essigsäure verloren, indem sich viel essigsäures Manganoxydul bildet.

Der oben erwähnte Holzspiritus (Spiritus oder Aether pyrolignicus) bildet sich neben der Holzsäure, jedoch nur in geringer Menge, daher er auch nur bei der Bereitung der Holzsäure im Großen erhalten werden kann. Er geht bei der Destillation zuerst über, und wurde von Ph. Taylor zuerst beobachtet, welcher zeigte, daß es eine eigenthümliche, dem Alkohol analoge, aber nicht identische Flüssigkeit sey. Das gewonnene Destillat, welches sowohl etwas freie Säure als auch Brandöl enthält, wird über kohlensaures Kali oder Magnesia, nebst gut ausgebrannter Holzkohle, wie Alkohol, und zuletzt, um es wasserfrei zu erhalten, über Chlorcalcium destillirt. Der Holzspiritus ist farblos, dünnflüssig wie Alkohol, von starkem ätherischen, etwas ameisenartigem Geruch, und läßt, wenn er von brenzlichem Oele nicht gänzlich befreit war, beim Verdunsten auf dem Gefäße einen Geruch nach Terpentindöl zurück. Sein Geschmack ist brennend, und dem vom Pfefferminzöl etwas ähnlich. Spec. Gen. 9, 828. Er kocht bei  $+ 65,5^{\circ} \text{C}$ . Er läßt sich leicht entzünden, und verbrennt, mit blauer nicht ruhender Flamme, ohne Rückstand. Mit Alkohol und Aether läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Er besteht nach einer Analyse von Macaire und Marcet, aus Kohlenstoff 44,53; Wasserstoff 9,16; Sauerstoff 46,31; ist also zusammengesetzt aus 4 Mt. Sauerstoff (= 400,000), 5 Mt. Kohlenstoff (= 382,185) und 13 Mt. Wasserstoff (= 81,217), erhält demnach die Zahl  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4 = 863,402$ , woraus durch Rechnung gefunden werden: 44,27 Kohlenstoff, 9,40 Wasserstoff und 46,33 Sauerstoff.

Die durch bloße Rectification gereinigte Holzsäure findet als äußerliches Heilmittel und auch zur Bereitung mehrerer chemischer Präparate zum Bedarf der Färber und Cattundrucker Anwendung (vergl. 1. Th. S. 41.)

**Acidum succinicum depuratum.** Gereinigtes Bernsteinsäure.

(Sal Succini depuratum. Gereinigtes Bernsteinsalz.)

Rohe Bernsteinsäure werde in heißem destillirtem

Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit werde durch Abschnpapier filtrirt, und nach hinlänglicher Verdunstung zur Krystallisation bei Seite gestellt, was so lange wiederholt werden kann, als dadurch nicht gar zu gelbliche Krystalle entstehen.

Es müssen tafelförmige zusammengehäufte Krystalle seyn, in höchst rectificirtem Weingeiste auflöslich, im Feuer sich völlig verflüchtigend.

Wenn die im Handel vorkommende gereinigte Bernstein säure einer nochmaligen Reinigung bedarf, so wird durch Auflösen, Filtriren und Umkrystallisiren derselben allerdings ein Theil des verunreinigten Oeles entzogen werden können, doch wird, wenn die Auflösung sehr braun gefärbt ist, ein Zusatz von thierischer Kohle, am besten von Blutlaugenkohle, mit welcher man die braune Auflösung digerirt, sehr nützlich seyn. Die durch das Filtrum gegangene ungefärbte Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem bloß die Farben. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Durch dieses Kochen mit Kohlenpulver wird nicht, wie Fourcroy behauptet hat, die Natur der Säure verändert.

Man reinigt die aufgelöste und wieder eingekochte Säure auch durch Sublimation, die aber bei möglichst geringer Hitze vorgenommen werden muß, auf die bei der Benzoesäure angegebene Weise. Will man aber die Säure vollkommen rein haben, so wird diese mit kohlen saurem Kali gesättigt, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, die Lauge mit dem obenerwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker so lange verfestet, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsäure Bleioryd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. 10 Th. bernsteinsäures Bleioryd erfordern 3 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, die vorher mit 20 bis 30 mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Hierdurch entstehen unauflösliches schwefelsäures Bleioryd und auflösliche Bernstein säure, welche nach der Auflösung durch Krystallisation gewonnen wird. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure mit verloren, weil das bernsteinsäure Bleioryd nicht völlig unauflöslich ist, allein die gewonnene Säure ist völlig rein.

Die Bernstein säure krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden prismatischen Krystallen. Diese Krystalle sind wasserhaltige Bernstein säure, Sie besitzt einen eigenen, schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in salzigen Verbindungen fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig und läßt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist; ist noch Oel beigemischt, so bleibt ein geringer tohliger Rückstand. Die Dämpfe sind brennbar und

reizen sehr zum Husten und Niesen. 25 Th. kaltes und 3 Th. kochend heißes Wasser lösen 1 Th. Bernsteinäure auf. Von kaltem Alkohol wird sie langsam, aber von 1½ Th. kochendem aufgelöst. Von Schwefel- und Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Spec. Gem. = 1,55. Sie besteht aus 48,18 Kohlenstoff, 3,96 Wasserstoff und 47,56 Sauerstoff, und erhält die Zahl  $C+H+O^3 = 630,700$ . Mit den Basen bildet sie die bernsteinfauren Salze, welche die neutralen Eisenoxydsalze mit einer eigenen blaßrothen Farbe fällen, und durch trockne Destillation zerlegt werden, indem die Säure in brenzliches Del, Wasser, Eßig, kohlenfaures Gas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt wird.

Die Bernsteinäure ist ihres hohen Preises wegen Verfälschungen unterworfen, die jedoch früher wohl häufiger vorgekommen sein mögen, als jetzt. Schon die äußere Beschaffenheit der Säure wird eine solche Mißthatsung erregen, wenn sie nicht gehörig krystallisirt ist. Ein zu großer Gehalt an brenzlichem Oele, wodurch sie zum medicinischen Gebrauche untauglich wäre, wird durch die braune Farbe und den starken Geruch nach brenzlichem Bernsteinöle angezeigt. Es soll aber saures schwefelsaures Kalk, mit Gyps untermischt, ferner Weinstein, Weinsteinäure, Sauerfleesalz, Salmiak, Zucker, Salpeter und Kochsalz beigemischt vorkommen.

Die meisten dieser Verfälschungsmittel bleiben im Rückstande, wenn man die Säure mit 2 Th. Alkohol digerirt, in welchem sich die reine Bernsteinäure vollständig auflöst, oder auch, wenn man etwas von der Säure im Platindöfel erhitzt, wo sie leicht zum Fluß kommen, ruhig wie Del stehen, beim Erkalten krystallisiren, bei stärkerer Hitze sich vollständig verflüchtigen muß, bis etwa auf einen geringen kohligen Rückstand, welcher von brenzlichem Oele herrühren kann. Bleibt ein weißer Rückstand, der in der wässrigen Auflösung sauer reagirt, dessen Auflösung mit eßigsaurem Bleiorxyd einen in Salpetersäure unauflöselichen Niederschlag (schwefels. Bleiorxyd), mit salz. Baryt gleichfalls einen Niederschlag giebt, so war es saures schwefelsaures Kali. Eine geringe Beimischung von Schwefelsäure kann aber davon herrühren, daß bei der Sublimation der Säure dem Bernstein etwas Schwefelsäure zugesetzt, und etwas davon mit in die Höhe gerissen worden ist. Zeigte sich der durch eßigs. Bleiorxyd hervorgebrachte Niederschlag in Salpetersäure auflöselich, so war weinsteinsaures Bleiorxyd erzeugt worden, in welchem Falle der in Alkohol unauflöselige Rückstand beim Verbrennen den Geruch nach brenzlicher Weinsteinäure erzeugen, auch eine kalkhaltige Kohle (vom Weinstein) zurücklassen wird.

Beigemischte Weinsteinäure wird dadurch nachgewiesen, daß eine mit kaltem Wasser gemachte Auflösung der Säure, beim allmäligen Zusetzen von concentrirter Kalilösung Weinstein (bisweilen jedoch erst nach einigen Stunden) in spießigen Krystallen entstehen läßt; oder man setzt der Säure ein Kalksalz zu, wo dann bei der mit Ammoniak bewirkten Neutralisation der Säure weinsteinsaure Kalk präcipitirt werden wird. Der Niederschlag kann aber auch citronensaure Kalk seyn. Die Citronensäure wird daran erkannt.

daß der durch essigf. Bleiorpd in der Auflösung erzeugte Niederschlag (citronensaures Bleiorpd) in kauftischem Ammoniak auflöslich ist.

Eine nach dem Verbrennen des Rückstandes zurückbleibende kalkhaltige Kohle kann aber auch von Sauerleesalz herrühren. Dann wird, gleicherweise auch bei einer Verfälschung mit reiner Kleeßäure, eine Auflösung der zu prüfenden Säure mit schwefels. Kalle den unauf löslichen Kleeß. Kalk erzeugen.

Bleibt ein neutral reagirender Rückstand, so ist dieser Gyps, wenn er in Wasser schwer auflöslich ist, Kochsalz aber, wenn er sich leicht auflöst, und die Auflösung durch Silberlösung gefällt wird, auch das durchs Verdunsten wieder gewonnene Salz in der Hitze knistert (Spuren von salzsauren Salzen können durch Kochen der Bernstein säure mit ungereinigtem Kohlenpulver hineingekommen seyn). Findet auf glühenden Kohlen ein Verpuffen Statt, so war es Salpeter. Sollte der Rückstand nach dem Glühen Borarsäure seyn, so brennt der damit in Berührung gebrachte Weingeist mit grüner Flamme, und vor dem Löthrobre schmilzt sie zu einer Glasperle.

Salmiak ist in Alkohol unlöslich und entwickelt beim Zusammenreiben mit Nefkali oder Nefkalk ammoniakalische Dämpfe. Zucker wird durch den süßen Geschmack erkannt, welchen das auf ein gleiches Gewicht Säure gegossene Wasser annimmt, und durch den Geruch nach verbranntem Zucker auf glühende Kohlen gestreut.

Die Bernstein säure wird als innerliches Heilmittel angewandt. Ihr Gehalt an brenzlichem Oele war in früheren Zeiten im Allgemeinen bedeutender, als jetzt, wo sie häufig von beinahe völlig weißer Farbe vorkommt.

### Acidum sulphuricum rectificatum seu depuratum.

Rectificirte oder gereinigte Schwefelsäure.

(Acidum s. Oleum Vitrioli rectificatum s. depuratum.) Rectificirte oder gereinigte Vitriol säure oder Vitriolöl.

Die rohe Schwefelsäure rectificire mit Geschick aus einer ins Sandbad gelegten gläsernen Retorte, mit Verwerfung des zuerst übergehenden sechzehnten Theiles. Die erhaltene Säure bewahre in mit einem Glasstöpsel versehenen Gefäßen.

Sie sey farblos. Spec. Gew. = 1,840 — 1,850.

Die Schwefelsäure, welche im gemeinen Leben vorkommt, wird, wie wir im 1sten Theile S. 14 gesehen haben, künstlich erzeugt. Sie kommt indessen auch im freien Zustande in vulcanischen Quellen vor. So fand Humboldt in dem Pusambio (Essigfluß), welcher in einer Höhe von 1700 Toisen (40,200 Fuß) bei den Vulcanen Purace und Satara (in der mittleren Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, viel Schwefelsäure mit etwas Salzsäure. Herr Divero, der das Wasser untersuchte,

fiand in einem Litre: Schwefelsäure 16,68 Gran, Salzsäure 2,84 Gran, Thonerde 3,7 Gran, Kalk 2,47 Gran und einige Spuren Eisen. Es ist so sauer, daß die Fische darin sterben, und daß von dem in der Luft befindlichen feinen Wasserstaube die Augen schmerzen. Die Deffnung des Vulcans ist mit einer 18 Zoll dicken Schwefelkruste überwölbt, und eben so die Spalten des Berges überzogen. Freie Schwefelsäure ist ferner auch in Java gefunden worden. An Basen gebunden kommt diese Säure in allen Naturreichen, am häufigsten aber im Mineralreiche, im Gyps, Vitriol, Mann u. s. w. vor.

Von den beiden vorkommenden Sorten Vitriolöl hat die eine, die sächsische oder nordhäuser Schwefelsäure, die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft einen weißen Rauch auszustößen. Der Grund hiervon ist der, daß sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, nämlich die wasserfreie und die wasserhaltige Schwefelsäure. Erstere ist sehr flüchtig, strebt daher in die Luft zu entweichen; sie wird aber, wenn sie mit den Wasserdünsten der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, von denselben condensirt, und bildet dann den scheinbaren Rauch. Man erhält daher wasserfreie Schwefelsäure, wenn man nordhäuser Vitriolöl gelind in einer Sandcapelle erhitzt, die mit einer sehr reinen und sehr trocknen Vorlage versehen seyn muß, die man kalt erhält. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Vorlage enthalten ist; es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage nur  $+ 18^{\circ}$  C. erhalten wird, zu einem Haufwerk von kleinen farblosen Krystallen bestehen. Die krystallisirte Säure gleicht dem Asbest, ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. Völlig trocknes Lackmuspapier wird von ihr nicht verändert. An der Luft stößt sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus, und es bedarf besonderer Vorsicht, um sie durch Schmelzen flüssig zu machen, am besten durch Hinstellen in einer verstopften Flasche an einen  $+ 25^{\circ}$  warmen Ort. Ein gutes nordhäuser Vitriolöl kann nahe  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an wasserfreier Schwefelsäure geben.

Fourcroy hielt das nordhäuser Vitriol für eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure. Bucholz, Vogel und Döbereiner aber haben die Unrichtigkeit dieser Angabe und zugleich nachgewiesen, daß der rauchende Theil dieser Säure wasserfreie Schwefelsäure sey, welcher sie auch die Eigenschaft verdankt, schon beim Schmelzpunkte des Eises zu einer weißen aus Prismen zusammengehäuften Masse zu krystallisiren. Ihre Einwirkung auf andere Stoffe ist daher auch heftiger und zerstörender. Wenn ein oder einige Quentchen der wasserfreien Schwefelsäure mit so viel Wasser, als gerade hinreicht, um wasserhaltige Schwefelsäure zu bilden, gemischt werden, so geschieht diese Verbindung mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwaandelt und das Gefäß mit einer Explosion

zertrümmert. Die Schwefelsäure hat demnach eine starke Verwandtschaft zum Wasser, und die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. müssen wir als eine chemische Verbindung aus trockner Schwefelsäure und Wasser ansehen, welches letztere gerade erforderlich ist, um der ersteren die flüssige Gestalt zu geben, daher sie denn jetzt ihre zerstörenden Einwirkungen auf andere Stoffe äußert, woran die wasserfreie Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, durch ihre trockne Form verhindert wird. Aber auch die wasserhaltige Schwefelsäure zeigt noch ein großes Bestreben, mehr Wasser in sich aufzunehmen. Mischt man 1 Lb. Schnee mit 4 Lb. concentrirter Schwefelsäure von  $0^{\circ}$ , so wird die Temperatur der Mischung  $+100^{\circ}$  C.; läßt man diese bis  $0^{\circ}$  erkalten, und mengt sie dann mit zmal so viel Schnee, so entstehen 20 bis 25 $^{\circ}$  Kälte. Die Ursache hiervon ist, daß die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser (Krystalleis) bindet, und daß dabei, wie bei allen Verbindungen dieser Art, eine Quantität Wärmestoff entwickelt wird, daß aber nachher, wenn der erkalteten Säure noch mehr Schnee zugesetzt wird, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird, und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung in Wasser geschmolzen werden. Man hat dieses Verhalten der Schwefelsäure benutzt, um auf möglichst wohlfeile Weise Eis im Großen zu bereiten. Diese Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser ist auch die Ursache, daß diese Säure in schlecht verschlossnen Gefäßen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, an Gewicht und Umfang zunimmt, zugleich aber auch verdünnt wird, und ein geringeres specifisches Gewicht zeigt. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht auch hier Wärme, und zwar in einem solchen Grade, daß, wenn die Vermischung nicht mit Vorsicht und allmählig geschieht, die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäß, wenn es von Glas ist, zersprengt wird. Am besten geschieht diese Vermischung, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung versetzt, und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingießt, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusehen, und das Gemenge jedesmal eine Weile umzuschütteln. Man kann auch auf die Schwefelsäure an den Wänden des geeigneten Gefäßes das Wasser in einem dünnen Strahle vorsichtig herunterlaufen lassen, wo dann das specifisch leichtere Wasser die obere Schicht bildet, und sich ganz allmählig mit der die untere Schicht bildenden Schwefelsäure verbindet, welches jedoch einige Tage erfordert. Gleiche und noch größere Vorsicht erfordert die Mischung der Schwefelsäure mit Weingeist. Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches nach dem Abkühlen kleiner, als das Volumen von beiden zusammen genommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser gemischt und

auf die vorige Temperatur abgekühlt verlieren  $\frac{1}{100}$ , oder ziemlich 5 Procent von ihrem ersten Volumen. Dieses Zusammenziehen und die Wärmeentwicklung rühren davon her, daß es eine wirklich chemische Vereinigung der wasserhaltigen Schwefelsäure mit einem neuen Antheile Wasser ist, so daß, wenn 100 Th. wasserhaltiger Säure mit 37 Th. Wasser, wo jetzt die Säure und das Wasser gleich viel Sauerstoff enthalten, gemischt werden, die größte Zusammenziehung des Volumens beider stattfindet.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbaren zusammengesetzten Körper. Sie zeigt aber auch die merkwürdige Eigenschaft, einfache oxydirbare Stoffe aufzulösen, ohne dieselben zu oxydiren, und zwar außer den Erdenmetallen, wie *Berzelius*, und dem Sublimat, wie *Wogel* gezeigt haben, nicht bloß Schwefel und Selen, zu deren Oxyden sie keine Verwandtschaft hat, sondern auch Tellur und Silber (*Wogel* in *Rastin. Archiv* XVI, S. 108.), mit deren Oxyden sie krystallisirbare Verbindungen eingeht. Schwefel wird von wasserfreier Schwefelsäure aufgelöst, wodurch eine blaue, grüne und braune Verbindung entsteht, und *Wach* (*Schw. N. J.* XX, 1827, 5. S. 1.) hat gezeigt, daß die erstere Verbindung die geringste Menge, die letztere die größte Menge Schwefel aufgelöst enthalten. Nach einigen Tagen scheidet sich der Schwefel weiß ab. Nach *Wach* giebt nämlich 1 Th. Schwefel mit 10 Th. wasserfreier Schwefelsäure, bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, blaue Säure, 1 Th. Schwefel mit 6,66 Th. Säure eine grüne, und 1 Th. Schwefel mit 5 Th. Säure eine klare, braune Auflösung, die keinen Schwefel mehr auflöst. (Die erste enthält noch einmal so viel Schwefel wie die letzte, man sollte also vermuthen, daß 7,5 das richtige Verhältniß für die mittlere sey; und diese 3 Verbindungen wären dann  $S + 2S$ ,  $S + 3S$  und  $S + 4S$ ). *Selen* löst sich nach *Magnus* (*Poggend. Ann.* X, S. 491.) in Schwefelsäure mit schön grüner Farbe auf; Wasserzusatz scheidet unverändertes Selen ab. *Jod* verhält sich ähnlich gegen wasserfreie Schwefelsäure. Gepulvertes metallisches Tellur löst sich in Vitriolöl ohne Gasentwicklung vollkommen auf; Wasser scheidet aus der carmoisinrothen Flüssigkeit das Tellur als dunkelbraunes metallisches Pulver wieder ab. Sie wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte geschwärzt, so daß hineinfallender Staub, Stückchen von Kork, Wachs, Stroh u. s. w., nach Verhältniß der Menge, sie gelb, braun oder schwarz färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sie sich, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlenäure oxydirt, die Säure aber in schweflige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlenäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farblos; man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen wieder farblos und wasserhell machen. Die Ursache von der Schwärzung der Säure ist, daß, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Natur besteht, der Wasserstoff und der Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen, ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zuder, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenhaltiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Die Schwefelsäure muß daher nur in Glasgefäßen mit guten eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Da die im Handel vorkommenden Arten gewöhnlicher Schwefelsäure nicht allein stets mehr oder weniger gefärbt sind, sondern auch mit den bereits im ersten Theile angegebenen Körpern verunreinigt sind, so muß die zum medicinischen Gebrauche bestimmte Schwefelsäure der Rectification unterworfen werden. Diese Operation ist aber sehr schwierig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird, und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stoßweises Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zerprengt, indem bei jedem Stoße eine Menge heißer Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen üblen Umständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, daß der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern daß die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Man kann auch die Gefahr des Zerprengens dadurch abwenden, daß man gewundenen Platindrath in die Schwefelsäure bringt, und diesen so viel als möglich gleichförmig darin vertheilt. Der Platindrath wird nicht von der Schwefelsäure angegriffen, dient aber als ein guter Wärmeleiter, die von unten zufließende Hitze gleichmäßig durch die ganze Menge der Schwefelsäure zu vertheilen, daher diese dann ohne Stoßen überdestillirt. Die Fugen der vorgelegten geräumigen Vorlage werden bloß mit Papier umwickelt, und diese selbst kalt erhalten. Hat man nordhäuser Vitriolöl der Rectification unterworfen, so geht zuerst die rauchende wasserleere Schwefelsäure über, deren Dämpfe sich in der kalten Vorlage zu einer seidenartig glänzenden Masse verdichten, die sich meistens in sternförmigen Gruppen zusammenhäuft. Wenn man bemerkt, daß die Dämpfe nachlassen, und die rückständige Säure weiß wird, so wechselt man die Vorlage, und erhält das Feuer so, daß die Säure gelind kocht, und fährt so lange fort, als etwas übergeht. Das Destillat muß in reinen trocknen gläsernen Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln, um sie gegen Staub, Unreinigkeiten und Anziehung von Wasser aus der Luft zu schützen, sorgfältig aufbewahrt werden.

Die reine concentrirte Schwefelsäure ist eine klare, geruch- und farblose blartige Flüssigkeit. Sie ist eine der stärksten Säuren, die sehr ätzend ist, und die auf alle organische Stoffe zerstörend einwirkt. Sie gehört zu

den am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten, und siedet erst bei + 326°; das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weißen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, welche, mit einem Barytsalze in Berührung gebracht, unauslöbliche schwefelsaure Baryterde — Schwerspath — erzeugen. In Wasser unauslöbliche schwefelsaure Salze werden in Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) aufgelöst, und dann mit aufgelöstem Chlorbaryum (salzsaurem Baryt) gefällt. Mit Kohlenpulver erhitzt erzeugen die schwefelsauren Salze Schwefelmetalle (sogenannte Schwefellebern bei den schwefelsauren Neutralsalzen). Das spec. Gew. ist = 1,840 — 1,850.

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wie viel trockne Schwefelsäure in wasserhaltiger Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Colonne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheit'schen Graden an.

Spec. Gew.	Procent an trockner Siedepunkt		Spec. Gew.	Procent an trockner Siedepunkt	
	Säure.	Fahrenheit.		Säure.	Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Die Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht enthält also nach dieser Tabelle von Dalton in 100 Th. 81 wasserfreie Säure und 19 Wasser. Nach der stöchiometrischen Formel  $\ddot{S}H = 613,644$  enthält die wasserhaltige Schwefelsäure 81,67 trockne Säure und 18,33 Wasser. Die trockne Schwefelsäure ist  $\ddot{S} = 501,165$ , und besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, oder aus 100 Schwefel und 149,13 Sauerstoff. Wenn sie sich mit andern oxydirten Körpern zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, so enthält die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau  $\frac{1}{2}$  so viel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure, so daß diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloryd, welche 100 Th. Schwefelsäure sättiget, 49,96 Sauerstoff enthält, welche Zahl demnach die Sät-

tigungscapacität der Schwefelsäure, oder in runder Zahl 20 ist, indem Einige annehmen, daß die Schwefelsäure gerade 60 Sauerstoff enthalte.

Da einer gewöhnlichen Schwefelsäure die Farblosigkeit auch durch Kochen mit Salpetersäure ertheilt worden seyn könnte, in welchem Falle dieselbe noch alle die in jener vorkommenden Beimischungen enthalten würde, so muß man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine unreine Säure wird gewöhnlich schon beim Verdünnen mit Wasser trübe, welches noch mehr hervortritt, wenn die Säure mit reinem Kali neutralisirt wird. Scheidet ein Niederschlag aus, so wird dieser, wenn es Blei ist, durch Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze, wenn es Eisen ist, durch blausaures Eisenkali eine blaue Farbe erhalten oder hervorbringen, wenn man ihn zuvor in Salpetersäure wieder aufgelöst hat. Auch ist die fast neutralisirte Säure mit Schwefelwasserstoffwasser, Galläpfelinctur und blausaurem Eisenkali zu prüfen. Eine reine Säure muß sich in einem Platintöfel vollkommen verflüchtigen; sicherer wird das Resultat, wenn man eine Unze der zu prüfenden Säure in einem Platintiegel verflüchtigt; in Ermangelung eines Platintiegels kann man auch ein kleines Kölbchen von Glas nehmen, es in einen mit Sand gefüllten Ziegel setzen, und die Säure darin verflüchtigen. Arsenige Säure würde schon durch Schwefelwasserstoff angezeigt und als Schwefelarsen ausgeschieden worden seyn, Arseniksäure aber würde im Rückstande bleiben, und ihre Gegenwart durch die knoblauchartigen Dämpfe nur erst dann verrathen, wenn der Rückstand auf glühende Kohlen gestreut wird, oder man müßte den Rückstand mit Wasser ausziehen, die Lösung mit Natron beinahe sättigen, und einen Strom Schwefelwasserstoffgas lange durchstreichen lassen, wo dann Schwefelarsen als gelber Niederschlag sich zeigen wird. (Ein Beispiel von arsenikhaltiger Schwefelsäure, durch deren Anwendung zur Niederschlagung der Schwefelmilch das ganze Präparat unbrauchbar wurde, erzählt Bilz in Trommsd. Taschenbuch 1828. S. 17.) Wäre der Rückstand stark salzig und gelblich gefärbt, so zieht man mit siedendem Wasser die auflöselichen Salze aus, und filtrirt heiß. Der schwefelsaure Kalk wird sich beim Erkalten größtentheils ausscheiden, auch durch die Trübung mit oralsaurem Ammoniak oder Kali sich zu erkennen geben. Enthält die Auflösung schwefelsaures Kali, so wird letzteres mit zugesetzter Weinsäure nach einiger Zeit spießige Krystalle von Weinstein erzeugen. Löste sich der Rückstand nicht in Wasser völlig auf, so wird die Auflösung durch einen Zusatz von Salzsäure befördert; aus dieser Auflösung wird Neganmoniak die Thonerde (aus den steinernen Kruten, in welchen sie verschickt wird) fällen, zugleich auch das Eisenoryd, dessen Daseyn noch durch blausaures Eisenkali und Gallustinctur nachgewiesen wird. Bringt blaus. Eisenkali einen gelbbraunen, Gallustinctur einen rothbraunen Niederschlag hervor, so enthielt die untersuchte Säure Titan. Bisweilen zeigt eine solche concentrirte Schwefelsäure einen stinkenden rettigartigen Geruch, u. wenn man eine solche Säure mit Alkohol verdünnt, so läßt sie ein rothes Pulver fallen; dieses ist Selen.

## 194 Acidum sulphuricum dilutum — tartaricum

Die Schwefelsäure wird sowohl mit Wasser als mit Alkohol verdünnt innerlich gegeben. Bei Vergiftungen mit Vitriolöl sind zwar Ausföngungen von Alkalien die ersten chemischen Gegenmittel, und bei äußerlichen Uebergießungen hat man den Verbrannten mit Nutzen in eine Wanne mit Pottaschlinge gesetzt, und nachher Umschläge davon angewandt, doch da die Alkalien auf die zerfressenen inneren Theile selbst Schärfe äußern, so würden vielleicht Kreide und kohlensaure Magnesia bessere Absorbentia seyn; aber auch reichliche Gaben von Del neutralisiren die Schwefelsäure und lindern den Schmerz.

### Acidum sulphuricum dilutum. Verdünnte Schwefelsäure.

(Spiritus Vitrioli. Vitriolspiritus.)

Nimm: Rectificirte Schwefelsäure einen Theil,  
mische ihn durch Eintröpfeln mit  
fünf Theilen destillirten Wassers.

Zu den Präparaten ist es erlaubt (wenn nicht mit ausdrücklichen Worten rectificirte angegeben seyn wird) die rohe Schwefelsäure anzuwenden, die aber von Blei und andern schädlichen Metallen durchaus frei seyn muß.

Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte verdünnte Schwefelsäure darf nur mit der rectificirten concentrirten Schwefelsäure bereitet werden, und muß sich also gegen die dort angegebenen Reagentien als eine reine Säure bewähren. Auch hat man bei dem Mischen stets das angegebene Verhältniß genau zu beobachten, damit sie stets von gleicher Stärke sey.

### Acidum tartaricum. Weinsteinensäure. Weinsäure.

Nimm: präparirte durchs Kochen gut gereinigte Auster schalen einen Theil,  
gemeines Wasser zwanzig Theile,  
lasse sie in einem zinnernen Kessel kochen. Allmählig trage hinein pulverisirten gereinigten Weinstein,  
so lange als ein Aufbrausen dadurch entsteht. Das vom Feuer entfernte Gefäß werde bei Seite gesetzt, damit sich die weinsteinsaure Kalkerde zu Boden setze. Der abgegossenen Flüssigkeit, die weinsteinsaures Kali enthält, mische hinzu  
salzsaure Kalkerde  
in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst,  
so lange als ein Niederschlag erzeugt wird. Die dadurch noch

erhaltene weinsteinsäure Kalkerde füge der frühern hinzu, wasche sie mit kaltem Wasser ab und trockne sie. Sechzehn Theilen derselben, mit dem Fünffachen heißen destillirten Wassers verdünnt, setze hinzu

rohe Schwefelsäure sieben Theile, die mit dem Doppelten destillirten Wassers

vorher verdünnt worden sind. Unter öfterm Umrühren mit einem Glasstäbchen werden sie vier und zwanzig Stunden hindurch digerirt. Die saure Flüssigkeit gieße klar ab, presse den Rückstand aus und wasche ihn mit destillirtem Wasser ab, bis es völlig geschmacklos abläuft. Die zusammengemischten und colirten sauren Flüssigkeiten werden, nachdem sie einige Stunden ruhig hingestellt worden sind, bei gelindem Feuer, in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäße zur Dicke eines dünnen Syrups abgedampft, dann, wenn sie sich vier und zwanzig Stunden hindurch abgesetzt haben, von neuem colirt, und durch langsames Verdampfen in Krystalle gebracht, welche Operation so lange wiederholt werden kann, als hinlänglich weiße Krystalle erscheinen. Alle Krystalle werden gesammelt und wohl getrocknet aufbewahrt.

Die Weinsteinsäure ist vorzüglich in dem aus den Weinen an den Fäsern sich absetzenden Weinstein enthalten, daher sie auch von mehreren Chemikern Weinsäure genannt wird; man hat diese Säure aber auch in andern Pflanzensäften, z. B. in den Tamarinden, Maulbeeren, Himbeeren, in mehreren Wurzeln und Blättern gefunden. Zu ihrer Bereitung ist immer der Weinstein benützt worden, nur kann das Verfahren hiebei etwas verschieden seyn. Wenn man den gereinigten Weinstein mit kohlen-saurer Kalkerde in Berührung bringt, so wird die im Weinstein vorhandene überflüssige Säure leicht die schwächere Kohlen-säure aus der Kreide austreiben, und mit dem Kalk verbunden als unauflöslicher weinsteinsaurer Kalk zu Boden fallen. Die überstehende Flüssigkeit enthält nun neutrales weinsteinsaures Kali, welches zwar ein officinelles Präparat ist, dessen geringer Verbrauch aber mit dem Verbräuche der Weinsteinsäure in keinem Verhältnisse steht, man muß also, da der kohlen-saurer Kalk das neutrale weinsteinsäure Kali nicht zu zersetzen vermag, andere Mittel anwenden, um diesen Zweck zu erreichen. Ein solches ist nun der von unserer Pharmakopöe vorgeschriebene salzsaure Kalk (Chlorcalcium); durch doppelte Wahlverwandschaft entstehen nämlich, wenn diese beiden Salze in der Auflösung zusammengebracht werden, auflösliches salzsaures Kali (Chlorkalium) und unauflöslicher weinsteinsaurer Kalk. In einigen Fabriken soll man folgendes Verfahren anwenden:

Man sättigt den gereinigten Weinstein wie gewöhnlich mit Kreide, scheidet die neutrale weinsteinsaure Kalk enthaltende Lauge ab, concentrirt sie bedeutend, und versetzt sie dann mit Schwefelsäure, wodurch nun wiedererzeugter Weinstein gefällt wird, den man bei einer neuen Bereitung anwendet. Die Schwefelsäure kann nämlich, so mächtig sie auch sonst ist, das weinsteinsaure Kali nicht völlig zerlegen, weil die Weinsteinsäure ein sehr großes Bestreben hat, sich mit dem Kali zu dem schwer auflöselichen Weinstein zu verbinden, und welches so groß ist, daß sie sogar, der schwefel-sauren Kalklösung zugesetzt, dieser mächtigen Säure das Kali entzieht, um Weinstein bilden zu können, der dann wieder in weinsteinsauren Kalk verwandelt werden kann.

Um den weinsteinsauren Kalk zu zerlegen, bedient man sich, wie gewöhnlich, der wohlfeilen Schwefelsäure, wodurch nämlich der schwer auflöseliche schwefel-saure Kalk (Gyps) als Niederschlag gebildet wird, dagegen die ausgeschiedene Weinsteinsäure in der Auflösung bleibt. Unsere Vorschrift schreibt auf 16 Th. weinsteinsaure Kalkerde, 7 Th. concentrirte Schwefelsäure vor; diese sind aber zur völligen Zerlegung des Salzes mehr als hinreichend. 100 Th. neutraler weinsteinsaurer Kalk bestehen nämlich aus 21,67 Kalk, 50,94 Weinsteinsäure und 27,39 Wasser. 100 Th. schwefel-saurer Kalk bestehen aus 41,6 Kalk und 58,4 wasserfreier Schwefelsäure. Wenn also 41,6 Kalk 58,4 wasserfreier Schwefelsäure zu ihrer Sättigung erfordern, so verlangen die 21,67 Kalk, welche sich in 100 weinsteinsaurem Kalk befinden, 30,48 trockene Schwefelsäure. Diese Menge wird also nöthig seyn, um 100 Th. weinsteinsauren Kalk zu zerlegen. Wenn aber 100 Th. weinsteins. Kalk 30,48 trockne Schwefelsäure erfordern, so erheischen 16 Th. weinsteins. Kalk 4,98 trockene Schwefelsäure. 81 trockne Schwefelsäure sind aber in 100 Th. wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. enthalten; es sind demnach die verlangten 4,98 trockner Schwefelsäure enthalten in 6,15 roher Schwefelsäure, d. h. um 16 Pfund weinsteins. Kalk zu zerlegen, werden 6,15 Pfund roher Schwefelsäure erfordert.

Es ist aber nicht nur eine vollständige Zerlegung des weinsteinsauren Kalkes nöthig, weil, wenn die Flüssigkeit noch unzerlegten weinsteinsauren Kalk enthält, diese nach dem Abrauchen einen dicken Syrup bildet, aus welchem nichts anschießt, da der Weinsteinsäure durch den unzerlegten weinsteinsauren Kalk ihre Krystallisirbarkeit genommen wird, welchem Uebelstande, wenn er sich zeigt, durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure abgeholfen werden kann; sondern es ist auch, um die Weinsteinsäure zum Krystallisiren zu bringen, ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure zweckdienlich und nützlich. Wäre jedoch die Schwefelsäure in einem zu großen Ueberschusse vorhanden, so wird die Flüssigkeit während des Abdampfens leicht braun, welchem man wieder durch einige Tropfen aufgelösten chlorsaurer Kalis (*Kali oxymuriaticum*) oder durch Kochen mit durchgebrannter Holzfohle abhelfen kann. Es bedarf kaum noch erwähnt zu werden, daß der während des Abdampfens und ruhigen Hinstellens der Flüssigkeit sich aus-

scheidende Gyps sorgfältig abgetrennt werden müsse, damit nicht die später erscheinenden Weinsteinäurekrystalle mit Gyps verunreinigt werden.

Dsann hat folgendes Verfahren empfohlen: es werden 1 Th. Weinstein und 8 Th. gebrannter Kalk abgewogen, hierauf der Weinstein mit Wasser übergossen und mittelst kohlenfauren Kalis neutralisirt. Die Auflösung wird jetzt zum Kochen gebracht, unter stetem Umrühren der Kalk theilweise zugefetzt, und ungefähr eine Stunde lang im Kochen erhalten. Ist dies geschehen, so gießt man die Flüssigkeit in ein Gefäß, und läßt das Unauflöbliche absetzen. Die überstehende Flüssigkeit ist Kalilauge, welche durch Filtration (durch einen leinenen Spitzbeutel) von dem weinsteinsauren Kalk getrennt wird. Durch Reaction mit Klee säure erzeugt man sich, daß diese Lauge keinen Kalk enthalte. Man kann diese jetzt im flüssigen Zustande aufheben, oder geschmolzen und auf Platten gegossen als Aetzkali darstellen. Aus dem auf dem Filtrum Zurückgebliebenen kann mittelst Salzsäure oder Essigsäure der überschüssige Kalk weggenommen, und der zurückbleibende weinsteinsaure Kali mittelst Schwefelsäure nach dem angegebenen Verhältnisse in Weinsteinäure und Gyps zerlegt werden. Oder man kann auch durch kleine Proben die nöthige Menge Schwefelsäure auszumitteln suchen, um sowohl den freien als den an Weinsteinäure gebundenen Kalk in Gyps zu verwandeln.

Die das ätzende Kali enthaltende Lauge enthält aber gewöhnlich noch einen Antheil weinsteinsauren Kalk, und erhält dadurch die Eigenschaft, daß sie bis zu einem gewissen Grade eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Diese scheinbare Anomalie findet darin ihre Erklärung, daß das Kali, durch die Mitwirkung der Wärme in seiner Verwandtschaft zu der Weinsteinäure unterstützt, jetzt den weinsteinsauren Kalk zu zerlegen vermag, wodurch Kalkerde, die Gallerte bildend, ausgeschieden wird; beim Erkalten der Lauge gelangt wieder die Verwandtschaft der Weinsteinäure zur Kalkerde zur Wirksamkeit, die vorige Verbindung, ein Tripelsalz aus Kali, Kalk und Weinsteinäure, wird wieder hergestellt und die Lauge wieder klar.

Die Weinsteinäure krystallisirt in weißen vier- und sechsseitigen Säulen. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersehen erhitzt werden. Die Weinsteinäure ist daher in wasserfreiem Zustande noch unkenntlich; die krystallisirte enthält 11,85 Procent Wasser. Sie ist in Wasser leicht löslich; 1 Th. kochend heißes Wasser löst 2 Th. krystallisirte Säure auf. Eine verdünnte Auflösung davon wird in der Luft nach und nach zerlegt, schimmelt und verwandelt sich zum Theil in Essig. Auch in Alkohol ist sie auflöslich; sie scheint aber sich mit einem Theil Alkohol chemisch zu verbinden, und in eine besondere Säure umzuwandeln; denn die Weinsteinäure verliert dadurch ihre Krystallisirbarkeit, die sie durch öfteres Wiederauflösen in Wasser und Verdunsten wieder erhält. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure, und

durch Schwefelsäure in Essigsäure umgewandelt; mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, wird sie in Ameisensäure verwandelt. In der Hitze schmilzt sie; bei größerer Hitze wird sie zersezt, und giebt bei der trocknen Destillation eine eigenthümliche krystallisirbare Säure, die brenzliche Weinsteinensäure (*Acidum pyro-tartaricum*), die sich in ihrem Verhalten von der Weinsteinensäure deutlich unterscheidet, sublimirbar, scharf sauer ist, weder die Blei- noch die Silbersalze, wohl aber die Quecksilbersalze fällt, mit Kali ein neutrales aber kein saures Salz giebt, leicht in heißem Wasser sich auflöst, beim Erkalten aber krystallisirt (Göbel in Trommsd. N. J. X. 1. S. 26.). Außer dieser brenzlichen Weinsteinensäure werden brenzlichelches Del, kohlenfaures Gas, gekohltes Wasserstoffgas, Wasser, Essigsäure erzeugt; in der Retorte bleibt eine voluminöse Kohle. Walcker (Voggenreiff's Annalen. V. S. 556.) hat beobachtet, daß, wenn man krystallisirte Weinsteinensäure mit braunem Bleioryd bei einer Temperatur von  $12 - 15^{\circ}$  R. zusammenreißt, sich das Gemisch nach wenigen Augenblicken entzündet, und unter Entwicklung von Kohlenäure und unter Ausstoßen eines Geruchs nach Ameisensäure völlig verglimmet. Das schicklichste Verhältniß dazu ist ein Mischungsgewicht Weinsteinensäure (= 836,947) gegen 2 Mischungsgewichte braunes Bleioryd (= 1494,493). Mit den Basen bildet die Weinsteinensäure eigenthümliche Salze, in den sauren Salzen, wie der Weinstein ist, verdoppelt sich die Säure. Die neutralen auflöslichen Salze lassen, wenn sie mit saurem schwefelsaurem Kali vermischt werden, Weinsteinkrystalle nach einiger Zeit absetzen. Alle weinsteinsäuren Salze werden im Feuer zerstört.

Die Weinsteinensäure hat ein spec. Gew. von 1,75. Sie besteht aus 36,19 Kohlenstoff, 3,74 Wasserstoff und 60,07 Sauerstoff. Ihre specifische Zahl ist  $H^2C^4O^8 = 836,947$ . Ihre Sättigungscapacität beträgt  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffs, d. h. 12,01.

Da die Weinsteinensäure in der Medicin innerlich angewendet wird, so muß man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine reine Weinsteinensäure muß trocken seyn, weder aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, noch effloresciren. Zieht sie Feuchtigkeit an, so enthält sie Schwefelsäure, deren Daseyn durch salpetersauren oder salzsauren Baryt, wodurch Schwerspath präcipitirt wird, oder auch durch essigsaures Bleioryd, wenn der entstandene Niederschlag (weinsteinsaures Bleioryd) durch zugesetzte Salpetersäure nicht völlig wieder aufgelöst wird, sic zu erkennen giebt. Leichtere Trübungen sind zu verzeihen). Wäre saures schwefelsaures Kali vorhanden, so verräth sich dieses, wenn man eine kleine Portion der Weinsteinensäure verbrennt und glüheth, sogleich durch den schwefelleberartigen Geschmack des Rückstandes. Das Feuchtwerden an der Luft kann aber auch daher rühren, daß Aepfelsäure dadurch gebildet worden ist, daß man die gefärbte Lauge durch Salpetersäure entfärbt hat, und dann kann eine solche Säure auch noch unzersezte Salpetersäure enthalten, welche beim Erhitzen durch den Geruch erkannt wird. Enthält die Weinsteinensäure Aepfelsäure, so geben

die Krystalle beim Zerreiben kein trocknes Pulver. Enthält die Weinsäure Schwefel, und weinstein. Kalk, so werden diese Salze beim Auflösen in Alkohol zurückbleiben; wird dieser Rückstand in der Hitze verkohlt, so war es weinsteinsaurer, entgegengesetzten Falls, schwefelsaurer Kalk. Auch ist eine solche Säure in einer großen Menge Wasser nicht völlig löslich, und Dralsäure bringt darin einen Niederschlag hervor; ein Gleiches erfolgt mit orassäurem Kali in der mit Kali oder Ammoniak neutralisirten Säure.

Metallische Beimischungen, als Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, werden durch Schwefelwasserstoffwasser, durch Galläpfelinctur, blausaures Eisenkali und Goldauflösung erkannt werden. Kupfer giebt der Säure eine grünliche Farbe, und die Asche nach dem Verbrennen der Säure ertheilt dem damit digerirten Ammoniak eine blaue Farbe.

Die Weinsäure wird an sich zu kühlenden, angenehm säuerlichen Getränken gebraucht, wobei es besser ist, sie in fester Gestalt zu verordnen, als in der Auflösung, in welcher Gestalt sie, wie oben erwähnt, dem Verderben unterworfen ist. Ein angenehmes Limonadenpulver erhält man, wenn eine Drachme Weinsäure, sieben Drachmen Zucker und 2 — 3 Tropfen Citronenöl zusammengemischt werden. Sie bildet ferner mehrere officinelle Salze. Sie ist ein Reagens auf Kali, mit dem sie Weinstein bildet; auch wird von dieser Säure in der Färberei und Cattundruckerei Gebrauch gemacht.

### Aether aceticus. Essigäther.

(Naphtha Aceti. Essignaphtha.)

Nimm: bei gelinder Wärme ausgetrocknetes essigsäures Natron zwölf Unzen.

Zu den in eine gläserne Retorte geschütteten gieße hinzu rohe Schwefelsäure sechs Unzen, die vorher vorsichtig mit

zehn Unzen alkoholisirtem Weingeist gemischt worden sind. Nachdem die Fugen der Gefäße gut verklebt worden, geschehe die Destillation bei gelindem Feuer. Die übergezogene Flüssigkeit gieße auf den Rückstand wieder auf, und unterwirf ihn einer nochmaligen Destillation, so lange als Aether übergeht. Der Flüssigkeit setze hinzu

gemeines Wasser und essigsäure Kaliflüssigkeit gleiche Theile, so viel als von beiden erfordert wird, um die Trennung des Aethers zu bewirken; diesen rektificire bei gelinder Wärme über gebrannte Talkerde und Kohlenpulver, und bewahre ihn in aufs beste verschlossenen Gefäßen auf.

200 Aether phosphoratus — sulphuricus

Er sey von aller Säure frei, und werde in einer geringeren Quantität als in sieben Theilen destillirten Wassers nicht aufgelöst. Spec. Gew. = 0,885 bis 0,895.

**Aether phosphoratus.** Geposphorter Aether.

Nimm: getrockneten in sehr dünne Blättchen zerschnittenen Phosphor sechs Gran;

gieße darauf

frisch bereiteten Schwefeläther eine Unze.

Sie werden in einem verschlossenen Gefäße vier Tage hindurch hingestellt und oft durchgeschüttelt. Dann werde die Flüssigkeit von dem rückständigen Phosphor klar abgegossen, und in zwei Drachmen fassenden, wohl verstopften Gefäßen an einem dunkeln, der Kälte nicht zu sehr ausgesetzten Orte aufbewahrt, so lange, als der Phosphor nicht ausgeschieden wird.

Er sey klar, nach Phosphor riechend.

**Aether sulphuricus.** Schwefeläther.

(Naphtha Vitrioli. Vitriolnaphtha.)

Nimm: rohe Schwefelsäure,

alkoholisirten Weingeist, von jedem drei Pfund.

Dem Weingeiste mische in einer Retorte nach und nach und mit Vorsicht die Schwefelsäure hinzu. Nach Anfügung einer hinlänglich geräumigen Vorlage und nach guter Verklebung der Fugen, werde die Destillation aus dem Sandbade mit Aufstochen des Liquidums angesetzt, und anderthalb bis zwei Pfund überdestillirt. Auf den Rückstand werden, nachdem vier bis sechs Unzen davon abgenommen worden, aufgegoßen

alkoholisirter Weingeist anderthalb Pfund, welchen vorher

rohe Schwefelsäure vier bis sechs Unzen zugesetzt worden sind.

Die Destillation geschehe von neuem, bis das Destillat der Menge des aufgegoßenen Weingeistes gleichkommt, welche Operation mit einer ähnlichen Menge Weingeist und Schwefelsäure zwei- bis dreimal wiederholt werden kann. Auf zwölf Theile

von den durch diese Destillationen erhaltenen ätherischen Flüssigkeiten werden

gemeines Wasser drei Theile,

Aetzkaliflüssigkeit ein Theil,

hinzugesetzt und in einem verschlossenen Gefäße durchgeschüttelt. Der obenauf schwimmende Aether werde von der übrigen Flüssigkeit abgeschieden, und über Kohlenpulver und gebrannte Talkerde, bei sehr gelinder Wärme, rectificirt, so daß der vierte oder dritte Theil zurückbleibe. Bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Es ist auch erlaubt, ihn aus dem rohen Schwefeläther zu bereiten, durch eine auf die oben angegebene Weise bewirkte Rectification, wenn der rohe nicht mit der folgenden Beschreibung übereinkommen sollte.

Er sey farblos, von schwefeliger Säure oder Schwefelsäure und Weiniöl völlig, von Weingeist und auch von Wasser so viel als möglich, frei. Die erstere wird durch den Geruch, durch salpetersaure Barytauflösung und Schwefelwasserstoffwasser erforscht; das Weiniöl bleibt, nachdem sich der Aether verflüchtigt hat, in dem Gefäße zurück; Weingeist ist zugegen, wenn der Aether in einer geringeren Quantität als in zehn Theilen destillirten Wassers aufgelöst wird, das Wasser wird durch kohlensaures Kali, welches in dem davon freien Aether trocken zurückbleibt, ermittelt.  
Spec. Gew. = 0,730 — 0,740.

Schon im 13. und 15. Jahrhunderte scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben, wenigstens finden sich in den Schriften von Lull und Basilus Valentinus Spuren, welche dieses vermuthen lassen; mit Gewisheit kann jedoch weder die Zeit der Entdeckung noch der Name des Erfinders angegeben werden. Die erste bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, nach welcher eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl destillirt werden sollte, gab im Jahr 1544 Valerius Cordus, ein Arzt, der auf einer wissenschaftlichen Reise nach Italien in Rom starb; er nannte den erhaltenen Aether *Oleum Vitrioli dulce*. Dieses Präparat scheint jedoch wenig bekannt geworden zu seyn, und noch im Jahre 1716 war Stahl der Meinung, daß noch Niemand sich werde rühmen können, ein süßes Del aus Vitriolöl, womit Paracelsus so sehr geprahlt, bereitet zu haben. Erst nachdem Frobenius, ein deutscher Chemiker, 1729 in einem alchemistischen Briefe Nachricht von einem ätherischen Weingeiste gegeben hatte, ohne jedoch dessen Bereitungsweise

bekannt zu machen, was erst 1741 nach seinem Tode aus den hinterlassenen Schriften geschah, wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Flüssigkeit geleitet, welche nachher den Namen *Froben's Aether* (*Liquor s. Aether Frobenii*) erhielt. *Frobenius* hatte schon vorgeschrieben, daß auf den Rückstand der ersten Destillation die Hälfte des zuerst angewandten Weingeistes wieder aufgegossen, die Destillation aufs neue begonnen, und dies so lange wiederholt werden sollte, als sich noch Aether erzeuge. *Stahl* beschrieb darauf 1731 die bei der Destillation der versüßten Vitriolsäure vorkommenden Erscheinungen genauer als viele seiner Nachfolger, und *Friedrich Hoffmann* handelte 1732 ebenfalls von diesem Gegenstande. Diesem hatte *Martmeyer*, Apotheker zu Halle, der schon 1710 den Aether verfertigte, und unter dem pomphaften Namen *Panacea Vitrioli* verkaufte, den ganzen Proceß der Bereitung mitgetheilt, und *Hoffmann* trug zur Bekanntmachung desselben so viel bei, daß der ätherhaltige Weingeist in der Folge sogar *Hoffmann's* schmerzstillender Mineralgeist (*Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*) genannt wurde.

*Lomish* gab 1796 das Chlorcalcium als das zweckdienlichste Mittel an, den Aether wasserfrei darzustellen.

Zur Gewinnung des Aethers werden gleiche Theile Weingeist und Schwefelsäure mit einander der Destillation unterworfen. Die Mischung beider Flüssigkeiten erfolgt unter starker Erhitzung, man muß daher die Schwefelsäure unter langen Pausen dem Weingeiste zusehen, damit nicht die Erhitzung zu weit gehe, und ein Reissen des Glases veranlasse. Man thut daher wohl, das Gefäß, in welchem die Mischung vorgenommen wird, in recht kaltes Wasser zu stellen, und da die Aetherbereitung überhaupt im Winter am zweckmäßigsten vorgenommen wird, so kann man sich des Eiswassers mit Schnee bedienen. Nach *Geiger* lassen sich große Mengen Schwefelsäure und Weingeist schnell mischen, wenn man die Säure in einen Kessel von Gußeisen, der in kaltem Wasser steht, bringt, darüber vorsichtig den Weingeist lagert, indem man diesen langsam an der Wand des Kessels herablaufen läßt; nach einigen Minuten rührt man die Flüssigkeit schnell mit einem eisernen Spatel durch einander, und bedeckt den Kessel; die Flüssigkeit erwärmt sich kaum, und kann sogleich zur Aetherbereitung benutzt werden. Daß man in etwas längerer Zeit auf eine gleiche Weise Schwefelsäure und Alkohol auch in Glasgefäßen mischen, oder vielmehr der allmäligen Vermischung überlassen könne, ist bei *Acidum sulphuricum rectificato* erwähnt worden. Nach *Trommsdorff* nimmt man einen Glastrichter, steckt denselben in eine gläserne Röhre, die durch den Weingeist hindurch auf den Boden des Kolbens hinabreicht, und gießt durch dieselbe die Schwefelsäure auf einmal ein; sie wird sich unter dem Alkohol sammeln, und letzterer darüber schwimmen. Man lutirt nun einen Helm auf und läßt das Gemisch, ohne es zu schütteln, einige Tage stehen. Alkohol und Schwefelsäure müssen im möglichst concentrirten Zustande angewandt werden; am besten also nordhäuser Vitriolöl und absoluter Al-

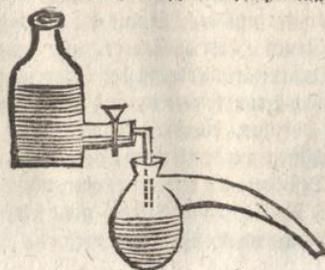
Kohol, wenn letzterer nicht zu hoch zu stehen käme; doch ist Alkohol von 90 Procent Nichter hinreichend. Die Retorte, welche diese geistige Mischung enthält, bringe man in eine Sandcapelle, deren Boden  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt seyn muß. Statt des Sandes kann man sich auch bei allen Aetherdestillationen der gesiebten Asche bedienen. An die Retorte wird eine geräumige Vorlage angefügt, und die Fugen werden mit eingeweichter Schweinsblase unwickelt, welche noch mit Bindfaden fest umschnürt wird. Einer Sicherheitsröhre bedarf es hier nicht, wohl aber der Fürsorge, daß die Vorlage durch Schnee oder durch mit eiskaltem Wasser angefeuchtete Tücher während der Destillation stets kühl erhalten werde. Die Destillation wird mit schwachem Feuer begonnen, welches jedoch bald zu schwachem Kochen der Flüssigkeit erhöht wird. Das mäßige Kochen der Flüssigkeit im Anfange trägt nämlich zur schnellern Bildung des Aethers bei, und es geht nicht so viel unveränderter Weingeist über. Der übergelohende Aether erscheint in ölähnlichen Striemen, welche im Halbe der Retorte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar sind. Sobald diese erscheinen, kann die Feuerung gemäßigt und die Destillation gelind betrieben werden. Mit dem Aether zugleich geht eine wäßrige Flüssigkeit über, auf welcher der Aether in der Vorlage, seiner Leichtigkeit wegen, schwimmt. Wenn der Inhalt der Retorte sich schwarz färbt, Blasen zu entstehen anfangen, und sich etwa schon ein schwefeliger Geruch wahrnehmen läßt, dann ist es die höchste Zeit, die Destillation sogleich zu beendigen.

Wenn der Apparat erkaltet ist, leert man das Destillat aus der Vorlage aus, und gießt halb so viel Alkohol als das erstemal in die Retorte, wobei es zweckmäßig ist, diesem wieder einen kleinen Theil frischer Schwefelsäure zuzusetzen. Sollte durch solche Zusätze die Retorte zu sehr angefüllt werden, so gieße man etwas von dem Inhalte der Retorte aus, wodurch zugleich das Verhältniß zwischen Schwefelsäure und Alkohol ein bleibendes wird, wie es in der Pharmakopöe bestimmt worden ist. Auf dieselbe Weise wird nun von neuem destillirt, und diese Operation noch einige Mal wiederholt. Da es zweckmäßig ist, im Winter den Bedarf an Aether für das ganze Jahr zu bereiten, so wird man wohl thun, die einmal begonnene Arbeit auch ohne Unterbrechung zu beendigen, und in dieser Absicht ist es vortheilhaft, wenn nicht die von Geiger angegebene Vorrichtung gewählt wird, wenigstens eine tubulirte Retorte und tubulirte Vorlage anzuwenden. Nach jedesmaliger beendigter Destillation wird nämlich nur der Tubulus der Vorlage geöffnet, ihr Gehalt durch einen gläsernen Heber ausgeleert, und durch den Tubulus der Retorte eine neue Quantität Alkohol zu der Schwefelsäure gegossen. Der Apparat darf gar nicht gerührt werden, und die Destillation beginnt von neuem, sobald beide Tubulus, die ohne besondere Mühe in jede Retorte, in jede Vorlage eingeschliffen werden können, gehörig verschlossen sind. Bei diesen wiederholten Destillationen erfordert es aber, wie Büchner in Mainz richtig bemerkt, die Vorsicht, den Alkohol nicht bloß auf den Rückstand heraufzugießen, sondern auch die Mischung vorsichtig mit einem Glasstabe

Glasstabe umzurühren, weil sonst die die untere Schicht bildende Schwefelsäure eine sehr hohe Temperatur annimmt, die dann auf einmal den Weingeist ins heftigste Sieden und Uebersteigen bringt, starke Entwicklung der Aetherdämpfe und Zersprengen der Geräthe nach sich zieht.

Wird die Destillation zu weit getrieben, so erzeugt sich schweflige Säure, welche dem Destillate einen schwefligen Geruch ertheilt, und während sich in der Retorte eine kohlige harzartige Masse ausscheidet, sieht man eine mehr oder weniger gelb gefärbte ölige Flüssigkeit übergehen, die zuweilen unter, gewöhnlich aber auf der gleichzeitig überdestillirenden wäsrigen Flüssigkeit sich lagert, was davon herrührt, daß sie im ersten Falle mit mehr schwefliger Säure und weniger Aether gemischt ist, im zweiten Falle aber mit mehr Aether und weniger schwefliger Säure. Diese ölige Flüssigkeit wird mit dem Namen Weinöl, Oleum Vini, belegt. Treibt man die Destillation noch weiter, wobei aber die Vorlage mit einem Gasleitungsrohr versehen seyn muß, so geht neben dem Weinöl eine saure, Essigsäure enthaltende, Flüssigkeit über, wobei sich zugleich viel schweflige Säure entwickelt, und die kohlig harzige Masse sich aufbläht; ölbildendes und kohlenf. Gas werden gebildet, zuletzt sublimirt sich etwas Schwefel, und im Rückstande bleibt eine lockere Kohle.

Schon Fourcroy und Bauquelin bemerkten, daß, so lange sich Aether und Wasser bildeten, keine schweflige Säure zum Vorschein kam und die Schwefelsäure sich wenig zu verändern schien, und sie schlossen daraus, daß sich wahrscheinlich immer Aether fortbilden würde, wenn man von Zeit zu Zeit wieder frischen Alkohol hinzubringen könnte. Gay-Lussac führte dieses aus, und in Deutschland hat Seiger zuerst diese verbesserte Methode zur Aetherbereitung eingeführt, welcher im Taschenbuch 1811 den hierzu dienenden Apparat beschrieben und abgebildet hat. (Vergl. auch Buchner's Repert. VII. und Brandes's Archiv III. S. 118. und XI. S. 58.). Eine zweiscentkligte rechtwinklig gebogene, mit einem Hahn versehene Glasröhre, deren kürzeres Ende in eine Spitze ausgezogen ist, wird mit diesem Ende durch den Tubulus der Retorte, in welche man eine Mischung von 4 Th. englischer Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol von 0,842 spec. Gew. gegossen hat, so gestellt, daß das Ende der Röhre ungefähr 1 Zoll von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. Das andere weite Ende der Glasröhre mündet in eine mit Alkohol gefüllte Flasche, die leicht bedeckt wird. Nach Trommsdorff durchbohrt man die Flasche an der

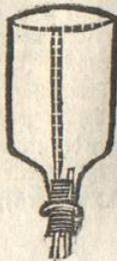


Setze etwa 1 Zoll über dem Boden, und befestigt mittelst eines durchbohrten Korkes eine 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Seiten offene, gerade messingene Röhre, in der sich ein Hahn befindet. In das außerhalb der Flasche befindliche Ende der Röhre befestigt man mittelst eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren herabhängender längerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen, und wie vorhin durch den Tubulus der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes gesteckt ist. Der Hahn wird geschlossen, und die Flasche mit Alkohol gefüllt.

Wenn 1 Th. Weingeist von 0,842 spec. Gew. mit 2 Th. engl. Schwefelsäure unter bleibendem Mengenverhältnisse kochend erhalten wird, so bilden sich nur Aether und Wasser. Wenn daher die Mischung in der Retorte ins Kochen gebracht worden und so viel übergegangen ist, daß das angegebene Verhältniß ungefähr stattfindet, dann wird der Hahn geöffnet, und zwar nur so weit, daß die zutropfelnde Menge Alkohol gerade zureicht, um den durch die Destillation in Aether und Wasser verwandelten Weingeist zu ersetzen, was sich bei einiger Aufmerksamkeit mittelst des mehr oder weniger zu öffnenden Hahns in der Röhre leicht reguliren läßt. Es erzeugt sich bei gut geregelter Arbeit immerfort nur Aether und Wasser, und die Schwefelsäure läßt sich, so lange man will, auf Aether benutzen, ohne merklichen Verlust zu erleiden. Die Vorlage wird durch laufendes kaltes Wasser oder Schnee möglichst kalt erhalten. Anstatt eines gläsernen Apparats kann auch eine mit Blei ausgelegte Blase mit Helm und Kühlröhre zur Aetherbereitung benutzt werden.

Ein behufs der Destillation zweckmäßig abgeänderter Woulf'scher Apparat, der gleichfalls ein stetes gleichförmiges Zufließen des Alkohols zur kochenden Schwefelsäure bezweckt, findet sich angegeben von *Planîà vâ* und abgebildet in *Kastn. Arch. X. 1. 1827. S. 48.*

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Destillate, Aether, Wasser und unzersehten Weingeist enthaltend, werden nun mit dem vierten Theile Wasser, dem man etwas Nephelilauge zugesetzt hat, in einer Flasche geschüttelt, bis der etwanige schweflige Geruch verschwunden ist, worauf man den Aether durch einen Scheidetrichter absondert, und aus einer Retorte über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia bei sehr gelinder Wärme rectificirt, wobei die noch etwa anhängende Säure und die weniger flüchtigen wäsrigen Theile größtentheils zurückbleiben. Zur Abscheidung des Aethers wird auch folgende vom *Hrn. Apotheker Lange* mir mitgetheilte Vorrichtung mit gutem Erfolge benutzt werden. Zu der Flasche, welche die zu scheidenden



Flüssigkeiten enthält, wird ein gut passender Korkstöpsel gesucht, durch welchen man mittelst einer runden Feile zwei Löcher macht zur Aufnahme von zwei dünnen Glasröhren, von denen die eine bis auf den Boden der Flasche, die andere aber nur gerade bis an das Ende des Korkes reicht. Die lange Röhre wird oben mit Lack zugeschmolzen, um das Eintreten der Flüssigkeit in dieselbe zu verhindern, und der so vorgerichtete Korkstöpsel in die nicht völlig angefüllte Flasche gesteckt. Jetzt verschließt man auch die kleine Glasröhre mit dem Finger und kehrt die Flasche um, so daß das offene Ende der langen Glasröhre sich außerhalb der Flüssigkeit befindet. Die wässerige Flüssigkeit mit der Lauge lagert sich unten, der Aether bildet die obere Schicht; sobald nun die Trennung vollständig geschehen ist, öffnet man die kleine Röhre durch Hinzunahme des Fingers, bricht zu gleicher Zeit den Lack von dem obern Ende der langen Röhre ab, so daß nun der Druck der äußern Luft auf die kurze Röhre durch den Gegenruck der mittelst der langen Röhre in die Flasche gelangten Luft aufgehoben wird, und die untere Lauge abfließt, welches man unterbricht, sobald der Aether, dessen Verflüchtigung hier verhütet wird, an die kleine Röhre gelangt. Die Rectification kann auch wohl über etwas Braunstein und kohlen-saures Kali vorgenommen werden, wobei es zweckmäßig ist, die Mischung einige Tage hindurch stehen zu lassen, bis aller schweflige Geruch verschwunden ist. Durch den Braunstein wird nämlich die etwa noch gegenwärtige schweflige Säure in Schwefelsäure oder in Unterschwefelsäure verwandelt, welche nun von dem Kali zurückgehalten wird. Das Kali hat aber außerdem noch den Zweck, den Aether möglichst zu entwässern, es ist daher gut, demselben durch Glühen vorher die wässrigen Theile zu entziehen. Ein solcher Aether ist nun zu pharmaceutischen Zwecken völlig brauchbar; soll jedoch ein ganz wasserfreier Aether dargestellt werden, so trägt man geglühtes Chlorcalcium in kleinen Portionen in den Aether, so lange, bis das Kalksalz nicht mehr zerfließt, sondern trocken bleibt. Der überstehende Aether wird ausgegossen, und zeigt nach *L o w i z* ein spec. Gewicht von 0,632 bei 15° C. Destillation erhöht nach *L h.* von *S a u s s u r e* seine Dichtigkeit wieder bis auf 0,7155 bei 22° C.

Sämmtliche Abwaschwasser von dem Aether werden gesammelt, und für sich einer Destillation unterworfen, durch welche man, bei gelinder Wärme angestellt, noch eine nicht unbedeutende Quantität Aether erhält.

Der gewonnene Aether wird in wohl verstopften und mit Blase verbundenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Eine Erklärung des Processes der Aetherbildung ist zuerst von *F o u r c r o y* und *V a u q u e l i n* (*Trommsd. J. VI. S. 139.*) versucht worden. Sie hatten beobachtet, daß die Schwefelsäure unzersezt bleibe, so lange als Aether und Wasser bei der Destillation gebildet werden; die Verwandlung des Alkohols erfolge demnach wegen der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche die Bestandtheile des Alkohols dahin disponire, daß aus denselben Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, daß

daraus Wasser hervorgehe, abgescieden werden, und die übrigen Bestandtheile des Alkohols sich zu Aether verbinden, wobei ein Theil Kohlenstoff abgesezt werde. Man fand jedoch, daß bei vorsichtiger Destillation sich Aether bilde, ohne daß sich eine kohlige oder harzige Substanz ausscheide, und Gay-Lussac erklärte den Proceß der Aetherbildung dadurch, daß der Alkohol als zusammengesetzt angesehen werden müsse aus 1 Antheilen ölbildendes Gas und 2 Antheilen Wasserdunst; bei dem gehörigen Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäure und Alkohol, und bei der erforderlichen Temperatur ziehe die Schwefelsäure 1 Antheil Wasserdunst an sich, worauf die 4 Antheile ölbildendes Gas mit 1 Anth. Wasserdunst zusammentreten und den Aether constituiren. Döberiner (Zur pneumatischen Chemie III.) sieht den Aether als das Product von gleichen Raumtheilen Alkoholdampf und ölbildendem Gas an. Dabit (Trommsdorff's J. XI. 2. S. 157.) sucht nachzuweisen, daß zur Bildung des Aethers eine Zersetzung der Schwefelsäure nothwendig sey, daß die Schwefelsäure hierdurch auf eine neue Stufe der Säuerung gebracht werde, und daß diese neue Säure ein mittlerer Zustand zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure sey. Gay-Lussac zeigte darauf, daß bei der Aetherbildung die Schwefelsäure nicht zersetzt werde, wenn man einen Zusatz von Braunstein anwendet. Der zur Zersetzung des Alkohols erforderliche Sauerstoff werde, wie Gay-Lussac angab, in diesem Falle von dem Braunstein geliefert; indeß sey die Gegenwart der Schwefelsäure nothwendig, um die Einwirkung des Braunsteins auf den Alkohol durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem eines Theils feines Sauerstoffs beraubten Braunstein zu bestimmen.

Im Jahre 1818 trat Sertürner (Gilbert's Ann. 1818. IX.) mit einer neuen Ansicht auf, und erwarb sich das doppelte Verdienst, sowohl durch eigene ausführliche Arbeiten zur Aufklärung unserer Kenntnisse über Aetherbildung beizutragen, als auch andere Chemiker zur Verfolgung seiner Erfahrungen zu veranlassen. Nach der von Sertürner angestellten Ansicht wird bei dem durch die Wärme vermittelten Aufeinanderwirken der Schwefelsäure und des Weingeistes eine neue Säure gebildet, die den Namen Schwefelweinsäure erhielt, und durch welche die Aethererzeugung bedingt sey; bei fortdauernder Einwirkung der Wärme auf die weingeistige Mischung werde eine zweite und eine dritte Schwefelweinsäure gebildet, die bloß in ihren Verhältnissen der Bestandtheile abweichend seyen. Die Annahme, daß die Schwefelsäure durch den Alkohol bei der Aetherbereitung gar nicht verändert werde, sey unrichtig, und daher entstanden, daß man sich begnügt habe, die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure gegen Basen durch Versuche vor der Vermischung mit Alkohol und nach der Destillation des Aethers auszumitteln. Anders falle das Resultat aus, wenn man die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure, während sie noch mit dem Alkohol sich in Mischung befinde, ausmittele; sie erfordere dann eine bedeutend geringere Menge Base zur Neutralisation, eben weil eine neue Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet worden sey. Diese Angaben Sertürner's

fanden bald in den mit Umsicht und großer Ausführlichkeit von Dr. Wittig angestellten Versuchen (dessen Beiträge) ihre Bestätigung, und auch von mir (Berl. Jahrb. XXI. S. 382.) wurden Versuche bekannt gemacht. Auch Vogel (Gilb. Ann. LXIII. S. 81.) unterwarf die Sertürnerschen Versuche einer Prüfung, stimmte zwar in der Hauptsache bei, bemerkte jedoch, daß die Schwefelweinsteinsäure die größte Aehnlichkeit mit der im J. 1819 von Welcher und Gay-Lussac entdeckten Unterschwefelsäure habe, und sich von dieser nur dadurch unterscheide, daß sie mit etwas schwerem ätherischen Oele verbunden sey. Sertürner (Gilb. Ann. LXIV. S. 67.) erklärte sich dagegen und vertheidigte seine frühere Ansicht, worin auch Wittig beistimmte. Beide behaupteten, daß die Schwefelweinsteinsäure, keinesweges der Hyposchwefelsäure analog, als eine wenig fixirte und sauerstoffarme Verbindung von Schwefel und Sauerstoff anzusehen sey, die mit der Hyposchwefelsäure auf einer gleichen Drydationsstufe stehe, sondern die Schwefelsäure sey in der Schwefelweinsteinsäure unverändert enthalten, welche letztere sich von der Hypo- (Unter-) schwefelsäure vorzüglich dadurch unterscheide, daß sie bei einer Temperatur von 60° R., auch selbst bei niedrigeren Wärmegraden, mit Alkohol vermischt, Aether liefere, und daß sie mit Basen Verbindungen gebe, die mit der Flamme eines Lichts in Berührung gebracht, sich entzünden lassen und brennen, welche Eigenschaft auch die Säure für sich zeigt. Auch Hensmans (Preissschrift über den Alkohol S. 45.) führt an, daß, wenn die Schwefelweinsteinsäure Hyposchwefelsäure wäre, jedes Sättigungsgewicht Alkohol bei seiner Zersetzung vier Sättigungsgewichte dieser Säure hervorbringen, und ein gleiches Sättigungsgewicht Essigsäure gebildet werden müßte, oder Kohlenoxyd oder Kohlensäure entweichen müßten, welches entweder nicht statt hat, oder nicht statt haben kann bei dem Verhältnisse, bei welchem Hyposchwefelsäure gebildet wird. Auch müßte die Hyposchwefelsäure mit Alkohol behandelt Aether geben können.

(Eine Uebersicht findet man Berl. Jahrb. XXIV. 2. S. 205.)

Nicht übergehen können wir hier, was Gay-Lussac (Gilbert's Ann. 1823. 4. S. 410.) über die Aetherbildung sagte: „Die ältere Theorie von Fourcroy und Wauquelin ist nicht mehr statthaft. Die Schwefelsäure tritt in der That dem Alkohol Sauerstoff ab, und es entsteht Aether, Unterschwefelsäure, und eine Pflanzenmaterie, welche dem süßen Weinoel ähnlich ist. Das letztere entsteht erst mit der schwefligen Säure. Beide sind vielleicht das Resultat der Zersetzung von Schwefelweinsteinsäure. Damit der Alkohol sich in Aether verwandele, braucht ihm nur Sauer- und Wasserstoff in Verhältniß der Wasserbildung entzogen zu werden; da aber die Schwefelsäure wirklich Sauerstoff abtritt, so muß sich auch Kohlenstoff aus dem Alkohol abscheiden, welchen man in dem süßen Weinoel wiederfindet.“

Van Mons äußert in einem Briefe an Kastner, daß seine Beobachtungen über die Natur der officinellen Gemische aus Schwefelsäure und Alkohol ihn lehrten, wie sehr diese Gemische hinsichtlich ihrer chemischen Be-

schaffenheit von ihrer Bereitung abhängig sind, indem Alkohol zur Säure gefest eine sauer Salzige Verbindung erzeuge, in welcher Aether die Salzgrundlage bilde, während nach dem gewöhnlichen Verfahren Säure zum Alkohol gemischt kaum mehr als eine mit ährigem Alkohol verdünnte Säure erzeuge. Reinen Schwefelsäuren Aether erhalte man, wenn man das nach der ersteren Vermischungsweise erzeugte Aethersalz mit Kali neutralisire und hierauf durch Weinstein säure zersehe. In Trommsdorff's Taschenbuch auf 1822 sagte derselbe Chemiker: Der Alkohol tritt in seiner Wechselwirkung mit der Schwefelsäure den Aether und nicht das Wasser an die Säure ab; es entsteht schwefelsaurer Aether, welcher in der Hitze zum Theil zerseht wird, so daß Aether entweicht, und überschwefelsaurer Aether im Rückstande bleibt, durch neue Wärmeeinwirkungen zerstört wird, und daher in neuen Producten, als Weindöl, Wasser u. s. w. sich ausscheidet.

Seiger (Handb. der Pharm. 2te Aufl. 1827. S. 342.) denkt sich die Aetherbildung folgendermaßen: Kommen Weingeist und Schwefelsäure in angemessenen Verhältnissen, nämlich 1 Mt. Weingeist mit 2 Mt. Schwefelsäure, mit der gehörigen Menge Wasser verbunden, zusammen, so entsteht Schwefelweinsäure, indem 1 Mt. Sauerstoff der Schwefelsäure an den Weingeist tritt, ihn oxydirt, welcher mit der neu entstandenen Unterschwefelsäure Schwefelweinsäure bildet. Wird diese Säure, in Verbindung mit ungefähr 4 Mt. Wasser, zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie; der Sauerstoff, der von der Schwefelsäure an den Weingeist trat, geht wieder an jene, und stellt vollkommene Schwefelsäure her. Der Weingeist kann aber als solcher nicht entweichen, theils wegen der durch die Schwefelsäure bereits erlittenen Veränderung, und der zum Kochen der Mischung nothwendigen hohen Temperatur, die den Siedepunkt des Wassers weit übertrifft, theils auch wegen der starken Affinität der Schwefelsäure zum Wasser entzieht diese ihm Sauerstoff und Wasserstoff, und er muß in Aether und Wasser zerfallen.

L. Gmelin hat nicht ohne Grund dagegen erinnert, daß man unter diesen Umständen die Erzeugung der Schwefelweinsäure gar nicht anzunehmen brauche; es findet aber, wie Seiger bemerkt, die Bildung dieser Säure wirklich statt, auch entwickelt dieselbe beim Erhitzen anfangs nur Aether, und erst später erzeugen sich andere Producte. Es scheint Seiger'n daher naturgemäßer, der Aetherbildung die Erzeugung von Schwefelweinsäure vorhergehen zu lassen, und erstere auf letztere zu bedingen.

Fechner (Schw. Jahrb. XIX. S. 75.) betrachtet den Alkohol als eine Verbindung von 2 Mt. ülbildendem Gas und 1 Mt. Wasser, den Aether als eine Verbindung nur mit halb so viel Wasser. Die Aetherbildung erklärt er als alleinige Folge der überwiegenden Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, von welchem die Hälfte dem Alkohol entzogen worden, so daß der Aether nur halb so viel Wasser enthält, als der Alkohol, und er zieht diese Ansicht der älteren vor, nach welcher der Aether sich dadurch bildet, daß dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte seiner Wasserbestand-

theile entzogen werden. Zuletzt wird eine gute Uebersicht der bisherigen Theorien über Aetherbildung gegeben.

Duflos (Kastn. Arch. XII. S. 153. und XIV. S. 291.) hat durch seine Untersuchungen über die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zu zeigen gesucht, daß die Bildung der Schwefelweinsäure in keinem nothwendigen Zusammenhange mit der Aetherbildung stehe, und daß beide, obgleich sie in einem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol stattfinden, von einander unabhängig seyn können. Das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol, wovon gewöhnlich der Aether destillirt wird, giebt, wenn es nicht erwärmt wird, nur Weinschwefelsäure und keinen Aether. Die Weinschwefelsäure entsteht nach Duflos durch Wasserbildung, indem sich 1 Theil Schwefelsäure in  $\ddot{S}\ddot{H}^2$ , und ein anderer Theil in Weinschwefelsäure umwandelt, dadurch, daß sie, nach dem Verlust von Sauerstoff, aufnimmt, was nach der Wasserbildung vom Alkohol übrig bleibt. Als er 4 Theile Schwefelsäure von 1,763 spec. Gew. (d. h.  $\ddot{S}\ddot{H}^2$ ) und 1 Th. wasserfreien Alkohol anwandte, erhielt er  $1\frac{1}{2}$  Theil Schwefelsäure wieder,  $2\frac{1}{2}$  Th. hatte sich in Weinschwefelsäure umgewandelt. In dem Weindöle fand Duflos keine Schwefelsäure.

Von besonderer Wichtigkeit sind die von Dumas und Boullay d. J. (Poggend. Ann. 1828. I. S. 93.; Schw. Jahrb. f. Ch. u. Ph. 1828. 5. S. 337. und in allen pharmaceutischen Zeitschriften) über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen. Sie analysirten den Alkohol, den Aether und das Weindöle. Den Alkohol fanden sie zusammengesetzt aus:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff . . .	52,37	2 oder 4	52,66
Wasserstoff . . .	13,31	6 — 12	12,90
Sauerstoff . . .	34,71	1 — 2	34,44

Der Alkohol ist hiernach  $C^2H^6O = 290,312$  oder  $C^4H^{12}O^2 = 580,625$ , und die Verfasser sehen ihn an als gebildet aus 1 oder 2 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 oder 2 Vol. Wasserdunst. Saussure hatte gefunden: Kohlenstoff 51,98; Wasserstoff 13,70; Sauerstoff 34,32. Die Analyse des Aethers gab folgendes Resultat:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff . . .	65,05 . . .	4 . . . . .	65,32
Wasserstoff . . .	13,85 . . .	10 . . . . .	13,31
Sauerstoff . . .	21,24 . . .	1 . . . . .	21,37

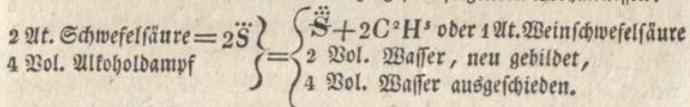
Der Aether ist hiernach  $C^4H^{10}O = 468,146$ , und kann auch als gebildet angesehen werden aus 2 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 Vol. Wasserdunst. Saussure hatte gefunden: Kohlenstoff 67,98; Wasserstoff 14,10; Sauerstoff 17,62.

Das Weindöle fanden sie zusammengesetzt aus:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff : . . .	88,80 . . . .	2 . . . .	89,09
Wasserstoff . . . .	11,20 . . . .	3 . . . .	10,91

Das Weινόl wäre hiernach  $C^2H^3 = 171,593$ . Das Weινόl war aber über Chlorcalcium und ein wenig Aeskali rectificirt, und ist dann dieser Analyse zufolge nichts anderes, als ein Kohlenwasserstoff, der aber durch das Verhältniß seiner Bestandtheile von allem bis jetzt untersuchten abweicht.

Die in der Weinschwefelsäure enthaltene Substanz ist nach den Verf. Weινόl. Sie analysirten die weinschwefelsauren Salze von Barpt, Kupferoxyd und Bleioxyd; letzteres war jedoch ein saures Salz. Es ergab sich aus dieser Analyse, daß die Weinschwefelsäure bestehe aus  $\ddot{S} + 2C^2H^3$ , oder aus 1 At. Unterschweifelsäure und 2 At. Weινόl, und in allen diesen Salzen waren 5 At. Krystallwasser enthalten. Hinsichts der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure nehmen sie an, daß 2 Atome Schwefelsäure, indem sie 1 At. Sauerstoff verlieren, um in Unterschweifelsäure überzugehen, 4 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff auf den Zustand von Weινόl zurückzuführen, und die Bildung des Weινόls bei der Aetherbereitung rührt von der Zersetzung der Weinschwefelsäure in Schwefelsäure, schweflige Säure und Weινόl her. Die Aetherbildung erfolge dadurch, daß Säure und Alkohol in zwei Theile zerfallen, wovon der eine, unter Bildung einer gewissen Menge Wasser, Weινόl und Unterschweifelsäure erzeugt, in folgenden Verhältnissen:



Der andere Theil der Säure und des Alkohols bilden durch ihre Reaction verdünnte Säure und Aether. Die Bildung der Unterschweifelsäure scheint bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Stoffe sehr häufig, wenn nicht gar überall, stattzufinden.

Die Verf. bemerken noch, daß diese ihre mit Gay-Lussac übereinstimmende Ansicht mit manchen Erfahrungen anderer Chemiker sich nicht vereinigen lasse, so mit der Entdeckung der Naphthalinschwefelsäure durch Faraday (Poggend. Ann. 85. S. 104.), die eine Verbindung der Schwefelsäure mit der Naphthaline ist, worin die Schwefelsäure durch die Naphthaline die Hälfte ihrer Sättigungskraft verloren hat; auch mit den Erfahrungen Hennell's (weiter unten). Wenn man also auch die Weinschwefelsäure als  $\ddot{S} + 2C^2H^3$  betrachten könne, so entstehe doch die Frage, ob sie nicht als aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. ölbildendem Gas, d. h.  $2\ddot{S} + 2C^2H^3$ , betrachtet werden müsse, wenn man nämlich die Bestandtheile von 1 At. Wasser, d. h.  $OH^2$ , zur ersten Formel hinzurechnet; denn die Weinschwefelsäure könne nicht wasserfrei erhalten werden, und auch aus ihren Salzen lasse sich das Wasser nicht, ohne anfangendes Erscheinen von Weινόl, austreiben. Wenn nun auch die Verf. weder für die eine noch für

die andere Ansicht sich entschieden erklären, so sind sie doch geneigt, die letztere als die wahrscheinlichere zu betrachten.

Die Verfasser haben auch ihre Untersuchungen auf die zusammengesetzten Aetherarten ausgedehnt. Die Sauerstoffsäuren: salpetrige Säure, Essigsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Dralsäure, Weinsäure, Citronensäure und Apfelsäure, können eigenthümliche Aetherarten bilden. Von diesen Säuren bewirkt Salpetersäure die Aetherbildung ohne weitere Beihülfe; mit Essigsäure, Ameisensäure und Dralsäure geschieht dies nur sehr schwierig, dagegen aber leicht, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird, und bei den übrigen Säuren geschieht es nur unter Mitwirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure. Es läßt sich hieraus schließen, daß die Schwefelsäure den Aether bilde, welcher nun in dem Augenblicke seiner Bildung sich mit der Pflanzensäure verbindet, so daß die verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten Verbindungen des Aethers mit den verschiedenen Säuren sind. Nach Versuchen von Thénard werden sie durch längere Einwirkung von ätzendem Kali zerstört; das Kali verbindet sich mit der Säure und Alkohol wird ausgeschieden. Thénard betrachtete demzufolge diese Aetherarten als Verbindungen von Alkohol mit wasserfreier Säure; es ist aber dabei nicht einzusehen, warum solche Verbindungen von Alkohol mit Säure Eigenschaften von Aether haben sollten, oder auf welche Weise die Schwefelsäure ihre Bildung begünstige. Berzelius (Lehrb. der Chem. III S. 1035.) hielt es für richtiger, diese Verbindungen als aus Aether und wasserhaltiger Säure gebildet zu betrachten, welche Ansicht von derjenigen Thénard's sich hauptsächlich darin unterscheidet, daß nach Thénard's Ansicht 1 At. Wasser zum Aether gelegt, und dieser dadurch in Alkohol verwandelt wird, wogegen nach Berzelius dies Atom Wasser zu der Säure tritt, diese in wasserhaltige verwandelt, welche sich als solche mit dem Aether verbindet, und den zusammengesetzten Aether bildet. Dumas und Boullay haben jetzt aber gezeigt, daß dieses Atom Wasser gar nicht in den Aetherarten enthalten ist, sondern daß, wenn eine solche zusammengesetzte Aetherart mittelst einer alkalischen Auflösung in Alkohol und Säure zerlegt wird, der darin enthaltene Aether durch Aufnahme von 1 At. Wasser aus der Auflösung des Kalihydrats in Alkohol verwandelt wird. Sie haben 4 solcher Aetherarten mittelst Kupferoxyds zerlegt, und ihre elementare Zusammensetzung bestimmt, wobei das Resultat vollkommen die angegebene Ansicht bestätigte. Der Salpeteräther gab folgendes Resultat:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . . .	31,46 . .	2 oder 4 . .	32,33
Stickstoff . . . .	49,00 . .	1 — 2 . .	18,74
Wasserstoff . . . .	6,85 . .	5 — 10 . .	6,59
Sauerstoff . . . .	41,46 . .	2 — 4 . .	42,32

Der Salpeteräther ist hiernach  $C^2N^2H^{10}O^4 = 945,182$ , oder  $C^2H^{10}O^4 + N^2$ , d. h., er ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At.

salpetriger Säure. Das specifische Gewicht seines Gases fanden sie bei  $\text{Om},76 = 2,627$ , was mit dem spec. Gew. übereinstimmt, welches er haben muß, wenn sich 1 Vol. Aether und 1 Vol. salpetrige Säure ohne Condensation verbunden haben.

Der Essigäther war zusammengesetzt aus:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	54,820 . . .	2 oder 8 . . .	55,02
Wasserstoff . . .	8,755 . . .	4 — 16 . . .	8,98
Sauerstoff . . .	36,426 . . .	1 — 4 . . .	36,00

Hierauf ist der Essigäther  $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3 = 1111,332$  oder  $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \bar{\text{A}}$ , d. h., er ist analog dem Salpeteräther, zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At. Essigsäure.

Benzoeäther bestand aus:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	73,32 . . .	19 . . .	73,00
Wasserstoff . . .	7,87 . . .	22 . . .	6,90
Sauerstoff . . .	19,10 . . .	4 . . .	20,10

d. h. er ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At. Benzoesäure, oder  $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^3 (\text{B}\bar{\text{e}}) = 1989,578$ .

Der Draläther wurde durch folgendes Verfahren erhalten: sie vermischten 2 Th. Kleesalz mit 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol, destillirten davon alle Flüssigkeit ab, gossen den Alkohol von dem zugleich übergegangenen Aether ab, cohobirten ihn noch einmal über die Masse in der Retorte, setzten hierauf noch eine Portion Alkohol zu, und erhielten so bei der dritten Destillation eine neue Portion Aether. Der Alkohol wurde davon abgegossen, der Aether zuerst mit Wasser geschüttelt und darauf über Bleioryd gekocht, bis der Siedepunkt unveränderlich blieb, was zwischen  $+183^\circ$  und  $184^\circ$  C. eintraf, worauf der Aether abgegossen und für sich destillirt wurde. Seine Zusammensetzung war:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	49,61 . . .	3 oder 6 . . .	49,80
Wasserstoff . . .	6,62 . . .	5 — 10 . . .	6,77
Sauerstoff . . .	43,77 . . .	2 — 4 . . .	43,43

was mit  $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^2\text{O}^2 = 921,021$  übereinstimmt, so daß auch dieser Aether aus 1 At. Aether und 1 At. Dralsäure zusammengesetzt ist. Bei ihren Versuchen über die Zersetzung des Draläthers fanden sie, daß 100 Th. Aether 48,98 Th. Dralsäure und 62,18 Th. Alkohol geben, was 11,16 mehr beträgt, als der Aether wog. Diese Gewichtsvermehrung kommt natürlicherweise von dem Wasser her, welches der Aether bei seiner Umwandlung in Alkohol aufnahm, dessen Menge nach der Rechnung 12,24 beträgt. Da bei einem solchen Versuche unmöglich ein Verlust vermieden werden kann, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten. Bei dem Versuche, in Draläther Ammoniakgas zu condensiren, erhielt

ten sie nur halb so viel Alkohol, und ein eigenes Salz, welches Ammoniak enthielt, in Verbindung mit einer eigenen Säure, die der Weinschwefelsäure analog, aus 2 At. Drallsäure und 4 At. ölbildendem Gas besteht, und eben so viel Basis sättigt, wie 1 At. reine Drallsäure. Sie nennen dieselbe Weinoralsäure, und sie entsteht dadurch, daß bei der Vereinigung des Ammoniaks mit dem Oralläther dieser die Hälfte des Kohlenwasserstoffs in Verbindung mit allem Wasser, als Alkohol fahren läßt, und die andere Hälfte in Verbindung mit der Säure zurückbehält, deren Zusammensetzung dann durch  $\ddot{E} + CH^2$  dargestellt werden kann. Das Ammoniaksalz wäre dann als ein Doppelsalz zu betrachten, als aus oralsäurem Ammoniak und der salzartigen Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Drallsäure, also  $NH^3\ddot{E} + CH^2\ddot{E}$ .

Die Verf. stellen dann noch die Ansicht auf, daß das ölbildende Gas eine dem Ammoniak analoge Salzbasis sey, gerade so aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, wie es das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist, welche in allen Verbindungen dieselbe Sättigungscapacität besitzt wie das Ammoniak, die sie auch zeigen würde, wenn sie, wie jenes, in Wasser auflöslich wäre. Der Aether ist ein Hydrat dieser Basis, der Alkohol ein zweites Hydrat davon. Die säurehaltigen Aetherarten sind Salze von dieser Basis mit den darin enthaltenen Säuren, und so wie das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren immer Salze giebt, die Krystallwasser enthalten, wovon man sie nur sehr schwer befreien kann, so zeigen die Verbindungen des ölbildenden Gases mit den Säuren dieselben Eigenschaften, d. h. die säurehaltigen Aetherarten sind Verbindungen von ölbildendem Gas, Säure und Wasser. Verbindet sich das Ammoniak mit den Wasserstoffsäuren, so giebt es immer wasserfreie Salze; eben so bilde das ölbildende Gas mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Aetherarten, d. h. Verbindungen von reinen Säuren und ölbildendem Gas, als Chlornwasserstoffäther, Jodwasserstoffäther. Im Verfolg dieser Betrachtungen sehen sie die Fette, Oele, Zucker u. s. w. als den Aetherarten und Salzen analoge Verbindungen an, indessen erinnert *W e r z e l i u s* (8ter Jahressb. 1829. S. 294.) mit Recht dagegen, daß diese Zusammensetzungen sich mit verschiedenen Formeln bezeichnen lassen, und daß, wenn man, in Berücksichtigung der Eigenschaften der Körper, das Natron nicht, wohl aber das Kochsalz zu den Salzen zählen müsse, auch diese organischen Verbindungen nicht zu den Salzen gerechnet werden können.

Auch *H e n n e l l* (*Schw. Jahrb. f. Ch. u. Ph.* XIX. 1827. S. 58.) hat sehr beachtungswerthe Versuche angestellt, aus denen er folgert, daß die Weinschwefelsäure von der Unterschwefelsäure verschieden, als eine (acide) Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 2 At. ölbildendem Gas, das Weινόel dagegen als eine neutrale Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. ölbildendem Gas zu betrachten sey. 200 Gran Weινόel wurden mit

Aetkali versetzt, die Flüssigkeit eingetrocknet, das Salz gegläht, hierauf die Masse aufgelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt betrug 288 3 Gr., entsprechend 75 Gr. Schwefelsäure. 100 Theile desselben Oeles, durch Kupferoxyd verbrannt, gaben 8,3 Wasserstoff, 53,7 Kohlenstoff und 38 Gr. Verlust, welcher Schwefelsäure seyn mußte, welche hiernach auf 200 Gran Weindöl 76 Gr. betrug; ein mit dem Resultate des vorigen Versuches hinreichend genau übereinstimmendes Resultat. Wenn man das Weindöl mit Kali oder einer anderen Base behandelt, so wird ein Theil desselben als ein dickes Del abgeschieden, während ein anderer Theil mit der Basis und Säure zu bestimmten Doppelsalzen vereinigt bleibt. Diese Salze, die aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. ölbildendem Gas und 1 At. der alkalischen Basis bestehen, sind löslich im Alkohol, der Krystallisation fähig, brennen bei Erhitzung mit Flamme, und lassen saure schwefelsaure Salze zurück. Das Kalisalz gab bei der Analyse: Kali 28,84; Schwefelsäure 48,84; Kohlenstoff 13,98; Wasserstoff 2,34; Wasser 7. Diese Zahlen kommen dem Verhältnisse von 1 At. Kali, 2 At. Schwefelsäure, 4 At. Kohlenstoff (eigentlich nur 3,75) und 8 At. Wasserstoff sehr nahe; das Wasser aber entspricht keinem ganzen Atom. Hennell bereitete auch weinschwefelsaures Kali, erhielt dasselbe Salz und auch dieselben Resultate. Das dicke Del, welches beim Zersezzen des Weindöls durch alkalische Auflösungen ausgeschieden wird, ist klar, hat eine bernsteingelbe Farbe, ungefähr 0,9 spec. Gew., riecht angenehm aromatisch, wird in der Kälte schwerflüssig, und setzt Krystalle ab; etwas über dem Kochpunkte des Wassers verflüchtigt es sich. Als Bestandtheile wurden gefunden: 85,81 Kohlenstoff und 13,116 Wasserstoff (Verlust 1,274). Dies Verhältniß nähert sich sehr dem im ölbildenden Gase. Die Krystalle gaben 82,106 Kohlenstoff und 25,444 Wasserstoff ( $4\frac{1}{2}$  Proc. Verlust). Schwefelsäure, die ihr 80faches Volum ölbildendes Gas absorhirt hatte, gab ebenfalls beim Sättigen mit Kali ein weinschwefelsaures Salz.

Bei Fortsetzung seiner Versuche (Voggend. Ann. 1828. Nr. 10. S. 173.) hat Hennell die Menge der Weinschwefelsäure, welche bei dem Vermischen von gleichen Gewichtstheilen Alkohol und Schwefelsäure, ohne andere als die bei der Vermischung selbst entstehende Erwärmung, gebildet wird, vermittelt Fällung durch essigsaures Bleioxyd bestimmt, und gefunden, daß durch das Vermischen sehr nahe  $\frac{1}{2}$  der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure umgewandelt, volle  $\frac{3}{4}$  des angewandten Alkohols aber unverändert zurückgeblieben waren. Wurde die Mischung destillirt, so wurde in dem Maße, als die Destillation weiter vorschritt, bei der Fällung mit essigsaurem Bleioxyd die Menge des unaufslölichen schwefelsauren Bleioxyds vermehrt, die Menge des aufslölichen weinschwefelsauren Bleioxyds dagegen vermindert, d. h. die Weinschwefelsäure verschwand in dem Maße, als Aether überdestillirte, und die Menge der Schwefelsäure zeigte sich vermehrt. Wurde unter öfteren Zusätzen von Wasser aller Aether und Alkohol durch Destillation abgeschieden, so zeigte sich die angewandte Menge Säure unverändert.

Auch aus dem weinschwefelsauren Kali, welches in 100 Th. 28,84 Kali enthält, wurde Aether dadurch gewonnen, daß 500 Gr. dieses Salzes mit 150 Gran Schwefelsäure, als nahe dem Aequivalent des Kalis in dem Salze, vermischt und erwärmt wurden; es destillirte ungefähr eine Drachme Flüssigkeit über, während ein geschwärztes und saures Salz in der Retorte zurückblieb, welches den Geruch der schwefligen Säure besaß. Ein paar Gran kohlenfauren Kalis, die zu dem Destillate hinzugethan wurden, entzogen demselben etwas Wasser, und als darauf die abgegossene Flüssigkeit mit etwas trockenem Chlorcalcium geschüttelt wurde, zerfiel sie in zwei Theile, von denen der obere, beinahe  $\frac{1}{2}$  Drachme betragend, sich als reiner Aether ergab. Wurde das weinschwefelsaure Salz vor der Vermischung mit Schwefelsäure in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst, so roch das Destillat gar nicht nach Aether, enthielt aber Alkohol, und hier fand keine Schwärzung des Rückstandes in der Retorte statt.

**Serullas** (Woggend. Ann. 1829. Nr. 1. S. 20.) erklärt, in Uebereinstimmung mit **Henell**, das gewöhnlich sogenannte Weινόl für eine chemische Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure, bezeichnet es aber mit dem Namen des neutralen schwefelsauren Kohlenstoffs, oder schwefelsauren Aethers, und nennt die Weinschwefelsäure sauren schwefelsauren Aether, die ölige Flüssigkeit endlich, die man erhält, wenn man dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff (dem gewöhnlich sogenannten Weινόle) durch stärkere Basen die Schwefelsäure entzogen hat, Weινόl. Um dieses Weινόl **Serullas**'s rein zu erhalten, wird das Destillat mit einer gewissen Quantität Wasser ausgewaschen, wodurch man ihm Schwefelsäure, einen Theil Alkohol, Aether und schweflige Säure entzieht. Dann unter die Glocke der Luftpumpe, neben einer Schale mit Schwefelsäure gebracht, geräth es, durch Verflüchtigung der schwefligen Säure, des Aethers und Alkohols, in ein lebhaftes Sieden, worauf die Flüssigkeit farblos und durchsichtig wird; man läßt sie jedoch im *Vacuo* stehen, um das Wasser verdampfen zu lassen. Nach 24 Stunden besitzt der schwefelsaure Kohlenwasserstoff, nachdem er durch verschiedene Farben, durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdbleu hindurchgegangen ist, eine schöne dunkelgrüne Farbe. In diesem Zustande ist er rein; der Luft ausgesetzt, wird er nach einiger Zeit farblos. Er wird auch grün, wenn man ihn erhitzt. Er hat einen eigenthümlichen, aromatischen, durchdringenden Geruch; sein Geschmack ist stechend, kühlend, ein wenig bitter, und hat einige Aehnlichkeit mit dem der Pfeffermünze. *Spec. Gem.* 1,135. Er ist wenig löslich im Wasser, löst sich aber sehr gut in Alkohol und Aether. Unter Wasser gebracht, verwandelt er sich nach einiger Zeit in leichtes, säurefreies Del (Weινόl), welches sich auf die Oberfläche begiebt, und in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, welcher sich auflöst. Diese Zersetzung wird durch Erhitzen beschleunigt, und erfolgt dann in einigen Augenblicken. Das leichte Del ist opak, und setzt, ruhig stehen gelassen, Krystalle von gleicher Natur mit seiner eigenen ab. Der saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff zerfällt beim Sieden im Was-

fer in Schwefelsäure und Alkohol, ohne daß dabei schweflige Säure oder irgend ein Gas entwickelt wird.

Der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff setzt mit Basen behandelt, wie bei der Behandlung mit Wasser, Weindöl ab, und bildet mit ihnen Salze, die man schwefelweinsäure Salze genannt hat, welche aber als Doppelsalze angesehen werden, deren eine Basis der Kohlenwasserstoff ist; sie sind sehr löslich in Wasser und Alkohol, und verwandeln sich beim Sieden mit Wasser in saure schwefelsaure Salze und in Alkohol. Kalium hält sich in dem reinen neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen aber in einer Röhre bilden sich sehr wenig Schwefelkalium und viel schwefelsaures Kali, während Kohlenwasserstoff und Kohle ausgeschieden werden. Wird der durch Wasser unter Erwärmung zersetzte neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff, d. h. das leichte auf der Oberfläche des Wassers, welches jetzt nur sauren schwefelsauren Aether (d. i. Weinschwefelsäure), und bisweilen, wenn die Erwärmung nicht mäßig geleitet wurde, etwas Schwefelsäure enthält, schwimmende Weindöl mit dem Wasser in eine Schale geschüttet, und dieselbe an einen kühlen Ort gestellt, so sieht man bei kaltem Wetter schon am andern Morgen, mitten im Weindöl, die Materie vollkommen krystallisirt in kleinen sich sehr symmetrisch durchkreuzenden Krystallen. Nach einigen Tagen, wenn die Krystalle wohl ausgebildet sind, bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes Filtrum, läßt die saure Flüssigkeit ablaufen, und gießt so lange Wasser auf das Filtrum, bis dessen Inhalt nicht mehr sauer ist. Wenn dann das Filtrum trocken geworden ist, geht das Weindöl durch, und die Krystalle bleiben zurück. Diese nimmt man mit Hülfe eines sehr dünnen und biegsamen Metallblättchens ab, und befreit sie von einigen Unreinigkeiten durch Destillation in einer Glasröhre, welche die Stelle einer Retorte vertritt. Hierauf schmilzt man sie von neuem, um sie in einer dünnen Schicht auf eine Glascheibe auszugießen, wo man sie mehrere Tage lang zwischen Fließpapier, bis dasselbe nicht mehr fleckig wird, ausdrückt. In diesem Zustande ist der feste Kohlenwasserstoff sehr glänzend, und in langen durchsichtigen Prismen krystallisirt, die keinen Geschmack besitzen, zerreiblich sind, zwischen den Zähnen knirschen, und besonders bei Erwärmung einen eigenthümlichen aromatischen Geruch aushauchen, welcher dem des Weindöls sehr analog ist. Er schmilzt bei  $+ 110^{\circ}$  C., nach Art der fetten Körper, und ist im flüssigen Zustande gleichfalls durchsichtig. Bei  $+ 260^{\circ}$  C. verflüchtigt er sich ohne Rückstand und unverändert. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, und noch besser in Aether auf, und nimmt bei Verdampfung dieser Lösungsmittel wiederum seine schönen Krystallformen an. In der Rothglühhitze zersetzt er sich in Kohle und Kohlenwasserstoff. Spec. Gew 0,980.

Der flüssige Kohlenwasserstoff, das Weindöl, von den Krystallen geschieden, und aus dem Filtrum durch Auswaschen mit einem Gemische von Alkohol und Aether, und durch gelindes Verdampfen der Auflösungsmittel gewonnen, ist ein wenig gelb, wie das Olivenöl, hat einen eigenthümlichen

aromatischen Geruch, welcher sich besonders bei Erhitzung oder beim Reiben zwischen den Fingern entwickelt. Spec. Gew. 0,921 (nach Boullay und Dumas 0,9174). Es siedet und destillirt bei + 280° C., macht nach Art der fetten Oele Flecken auf Papier, und verdickt sich bei Erkältung, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; bei - 25° C. hat es die Consistenz eines starken Terpenthins, bei - 55° ist es starr. Wenn es vollkommen von Wasser befreit ist, leitet es die Electricität nicht, und dies ist eine seiner merkwürdigsten Eigenschaften, so daß es als Typus der nichtleitenden öligen Flüssigkeiten genommen werden kann. Ist es dagegen mit Wasser gemengt, so wird es leitend.

(Wird der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff durch Kali zerseht, so bleiben merkliche Mengen von schwefelweinsauerm Kali beigemengt.)

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben die krystallisirte Substanz und das flüssige Oel sehr nahe dieselben Resultate, und zwar Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie beim ölbildenden Gase (siehe Carbo), nämlich 85,50 Kohlenstoff und 15,90 Wasserstoff; das stöchiometrische Verhältniß aus  $C^2H^4$  ist 85,06 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Die Resultate dieser vielfach wiederholten Analysen streiten gegen die von Dumas und Boullay gefundenen, nämlich 88,80 Kohlenstoff und 11,20 Wasserstoff, welche Zusammensetzung  $C^2H^3$  entspräche.

Den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff fand Serullas bei der Analyse zusammengesetzt aus: 55,02 Schwefelsäure, 53,05 Kohlenstoff, 5,49 Wasserstoff und 6,11 präeristirendem Wasser; es könne also dieser Körper als zusammengesetzt angesehen werden aus: 2 At. Schwefelsäure, 2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 At. Aether, oder als ein schwefelsaures Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff.

Nach diesen vorausgeschickten Erfahrungen kommen wir auf die Bedingungen zur Aethererzeugung zurück. Diese sind nämlich, daß sowohl Schwefelsäure als Weingeist von einer gewissen erforderlichen Stärke seyen, und daß dem chemischen Aufeinanderwirken beider Stoffe nichts entgegenstehe. Ist die Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad verdünnt, so vermag sie nicht mehr den Alkohol in Aether umzubilden, und eben so wenig erfolgt diese Umbildung, wenn die starke Säure mit dem Alkohol unter Vermeidung jeder Erwärmung in einem mit Eis umgebenen Gefäße gemischt wird. Wird ein Gemisch aus verdünnter Säure und Alkohol so weit destillirt, daß das Gewicht des Destillats dem Gewichte des zugemischten Alkohols gleich ist, so zeigt sich dieses als einen wässerigen Weingeist, und der Rückstand in der Retorte enthält jekt diejenige Verbindung, welche allgemein Schwefelweinsäure, oder nach Berzelius Weinschwefelsäure, richtiger vielleicht nach Serullas saurer schwefelsaurer Aether genannt wird. Die Wirkung der Schwefelsäure bei der Aetherbildung beruht also keineswegs auf einer bloßen Neigung derselben, sich mit Wasser zu verbinden, daher sie solches den Bestandtheilen des Alkohols entziehe, denn wir sehen hier gerade das Entgegen-

gesetzte, daß nämlich das Wasser weniger zurückgehalten werde als der flüchtigere Weingeist, sondern die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist eine chemische; diesen strebt sie zurückzuhalten, um, sobald die chemische Action hindernde Wassermenge durch Verdampfung oder Destillation entfernt worden ist, den Alkohol chemisch umbilden zu können. Die Wärme, sey diese durch die Vermischung des Alkohols mit der Schwefelsäure, wie bei so vielen andern chemischen Verbindungen dieser Erfolg eintritt, entstanden, oder äußerlich hinzugefügt worden, regt, wie gewöhnlich, auch hier die gegenseitigen Verwandtschaftskräfte auf, und befördert das gegenseitige Aufeinanderwirken der Stoffe. Ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure, z. B. die *Mixtura sulphurico-acida*, kann also wirklich chemisch verschieden seyn, je nachdem bei der Vermischung mehr oder weniger Wärme frei wurde.

Daß die Umbildung des Alkohols in Aether und Wasser ein chemischer Proceß sey, wird demnach nicht in Abrede gestellt werden können, und wir müssen die elektro-chemische Theorie auch auf diesen chemischen Proceß anwenden. Elektro-chemismus äußert sich bei Stoffen von elektrischem Gegensatz; wir wissen jedoch auch, daß das elektrische Verhalten eines Stoffes nicht unabänderlich ist, sondern durch das elektrische Verhalten desjenigen Stoffes, mit welchem der erstere in Verbindung gebracht wird, abgeändert werden kann, so daß ein und derselbe Stoff bald mit negativer, bald mit positiver vorwaltender elektrischer Kraft, bald als Säure, bald als Base auftreten wird, und dieses finden wir bei einfachen und zusammengesetzten Stoffen; so ist der Schwefel gegen den negativen Sauerstoff positiv, gegen den positiven Wasserstoff aber negativ-elektrisch; so sind viele Metalloxyde, als Antimonoryd, Silberoryd u. c., gegen die starken Säuren Basen, und gegen die starken Basen Säuren. Bei den organischen zusammengesetzten Körpern ist diese Umwandlung des elektro-chemischen Verhaltens mit einer Umbildung der Körper verbunden, indem die leicht beweglichen elementaren Bestandtheile derselben veranlaßt werden, zu neuen Gebilden zusammenzutreten. Auf diese Weise wird auch in den sogenannten indifferenten oder amphoteren Substanzen der zur chemischen Thätigkeit erforderliche elektrische Gegensatz hervorgerufen, und sie werden sich zu einer Säure oder zu einer Base constituiren, je nachdem sie mit einer mächtigen Base oder mit einer mächtigen Säure in Wechselwirkung kommen. Wenn demnach mit Unterstützung der Wärme Alkali auf Weingeist einwirkt, so werden dadurch, daß diese mächtige Base den elektrischen Gegensatz, d. h. Säure, fodert, um sich damit verbinden zu können, Essigsäure und Kohlensäure gebildet (siehe *Tinctura kalina*), und das Entgegengesetzte wird erfolgen, d. h. die Elemente des Weingeistes werden sich zu einer Base zu gestalten streben, wenn die mächtige Schwefelsäure auf denselben einwirkt, um sich mit dieser Säure zu verbinden. Die hieraus hervorgehende Verbindung sieht man gewöhnlich als zusammengefaßt an aus 1 Aet. Aether ( $C^4H^{10}O = 468,147$ ) und 2 Aet. Schwefelsäure ( $2S = 1002,330$ ), und bezeichnet dieselbe als eine eigen-

thämliche Säure mit dem Namen: Schwefelsäure oder Weinschwefelsäure, welche demnach die stöchiometrische Zahl erhalten würde:  $2\text{S} + \text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O} = 1470,477$ , wornach sie in 100 Th. bestehen würde aus 68,17 Schwefelsäure und 31,83 Aether. Bei dieser Ansicht müßte man annehmen, daß die Schwefelsäure, bei den niedrigeren Wärmegraden und im verdünnten Zustande, aus den Elementen des Alkohols noch nicht eine vollkommene Base zu bilden vermögend ist, sondern nur eine mehr als der Alkohol der Base nahe stehende Substanz, nämlich den Aether, der zwar nicht alkalisch reagirt, der sich jedoch gegen die Säuren alkalisch verhält, und dieselben zu sättigen vermag. Diese Base ist aber äußerst flüchtig, und die unter Einwirkung der Wärme entstandene salzartige Verbindung zwischen einer äußerst flüchtigen Base und einer nur in hohen Temperaturgraden flüchtigen, beinahe feuerbeständigen Säure, der Schwefelsäure nämlich, muß durch die fortdauernde Einwirkung der Wärme wieder aufgehoben, und der Aether, unter Zurücklassung der Schwefelsäure, verflüchtigt werden. Das Streben der Schwefelsäure geht demnach dahin, aus den Elementen des Alkohols den negativen Sauerstoff zu entfernen, was aber nur auf die Weise erfolgt, daß der Sauerstoff sich mit der zur Constituirung des Wassers erforderlichen Menge Wasserstoff verbindet und als Wasser ausscheidet, so daß der Weingeist  $\text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O}^2$  in Aether,  $\text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O}$ , und Wasser  $\text{H}^2\text{O}$  (=  $\text{H}$ ) zerfällt, wodurch der Gehalt an dem (— elektrischen) Sauerstoff im Aether vermindert, an dem (+ elektrischen) Wasserstoff und Kohlenstoff aber vermehrt wird. Wenn also Alkohol und Schwefelsäure gemischt werden, so kann niemals die ganze Menge Schwefelsäure in die sogenannte Weinschwefelsäure umgeändert werden, weil hierbei Wasser ausgeschieden wird, welches der ferneren Einwirkung entgegen ist; die Mischung enthält daher immer unveränderte Säure und Alkohol. Nach dieser Ansicht wäre der Aether in dem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol schon fertig gebildet vorhanden, so daß er bloß durch die Wärme von der Schwefelsäure abgetrennt würde; indessen kann aus dem Gemische nur durch Erwärmung und auf keine andere Weise Aether abgeschieden werden.

Die sogenannte Weinschwefelsäure können wir aber auch als zusammengesetzt ansehen aus 2 At. Schwefelsäure, 2 At. Kohlenwasserstoff ( $2\text{C}^{\text{A}}\text{H}^4 = 555,668$ ) und 1 At. Wasser ( $\text{H} = 112,479$ ), wonach wir sie als  $2\text{S} + 2\text{C}^{\text{A}}\text{H}^4 + \text{H} = 1470,477$  bezeichnen, und in 100 Th. bestehend annehmen aus 68,17 Schwefelsäure, 24,19 Kohlenwasserstoff und 7,64 Wasser. Nach dieser Ansicht ist hier eine wirkliche Base, nämlich der Kohlenwasserstoff, gebildet worden, die sich mit 2 At. Schwefelsäure zu einem sauren Salze, dem sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, verbindet. Bei dieser Ansicht müssen wir annehmen, daß bei der Zerlegung dieses sauren Salzes durch die Wärme der überdestillirende Aether erst aus den 2 At. Kohlenwasserstoff und aus 1 At. Wasser, die als solche mit der Schwefelsäure verbunden waren, gebildet werde. Dieser Erfolg tritt aber wirklich

ein, und es ist durch Versuche bewiesen, daß Kohlenwasserstoff durch Aufnahme von Wasser in Aether und Alkohol, und eben so Aether in Alkohol übergeben könne, und daß dieses jedesmal erfolgt, wo diesen Substanzen hierzu Gelegenheit gegeben wird, so daß z. B. eine die obige Verbindung (sauren schwefelsauren Aether nach Serullas, Weinschwefelsäure nach Serturner,) enthaltende Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol bei der Destillation nach vorheriger Verdünnung mit Wasser Alkohol giebt, und zwar die ganze Menge Alkohol, welche früher mit der Schwefelsäure vermischt worden war. Ist bei fortgesetzter Destillation der in der Retorte befindlichen Mischung das Wasser größtentheils entzogen, wobei zugleich die Temperatur höher steigt, so wird durch die jetzt gesteigerte chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol die Bildung des basischen Kohlenwasserstoffs noch mehr begünstigt, und dadurch eine völlig neutrale Verbindung erzeugt, in welcher die Schwefelsäure so fest gebunden ist, daß sie leicht mit überdestillirt, nach Serullas jedoch noch mit einem Gehalt an Wasser. Serullas giebt nämlich, wie oben erwähnt, als Bestandtheile des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs (des gewöhnlich sogenannten Weindöls) an: 55,02 Schwefelsäure; 33,03 Kohlenstoff; 5,49 Wasserstoff und 6,11 präexistirendes Wasser. Nehmen wir dieser Analyse zufolge den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff als zusammengesetzt an aus 4 At. Kohlenwasserstoff, 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser, so erhält er die Zahl  $4C^2H^4 + 2\ddot{S} + \ddot{H} = 1826,145$ , und die hieraus berechneten Bestandtheile sind: Kohlenwasserstoff 38,95 (nämlich Kohlenstoff 33,48 und Wasserstoff 5,47); Schwefelsäure 54,89; Wasser 6,16, was mit den Resultaten der Analyse von Serullas sehr gut übereinstimmt. Serullas sieht diese Verbindung als ein Doppelsalz an, aus schwefelsaurem Kohlenwasserstoff ( $2C^2H^4 + \ddot{S} = 856,833$ ) und schwefelsaurem Aether ( $2C^2H^4 + \ddot{H} + \ddot{S} = 969,312$ ), wonach sie die stöchiometrische Zahl  $(2C^2H^4 + \ddot{S}) + (2C^2H^4 + \ddot{H} + \ddot{S}) = 1826,145$  erhalten, und in 100 aus 46,92 schwefelsaurem Kohlenwasserstoff und 53,08 schwefelsaurem Aether bestehen würde. Dieser Gehalt an Wasser, der den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff beim Ueberdestilliren begleitet, kann und wird aber bei einem gewissen Zeitpunkte nicht mehr vorhanden seyn, und das Destillat allein aus schwefelsaurem Kohlenwasserstoff bestehen, so daß auch die Bildung des von Hennell analysirten Weindöls (schwefelsauren Kohlenwasserstoffes) möglich ist, in welchem 53,7 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 38 Schwefelsäure gefunden wurden. Sehen wir diese (basische?) Verbindung als bestehend an aus 4 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Schwefelsäure, also als  $4C^2H^4 + \ddot{S} = 1212,501$ , so erhalten wir durch Rechnung: Kohlenwasserstoff 58,67 (nämlich 50,42 Kohlenstoff und 8,25 Wasserstoff) und 41,33 Schwefelsäure, Zahlen, welche ziemlich nahe mit den von Hennell gefundenen übereinkommen.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Elemente des Alko-

hols werden demnach Kohlenstoff und Wasserstoff (ähnlich wie Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak) zu Kohlenwasserstoff condensirt, der eine Base ist, und der auch selbst nach seiner Ausscheidung aus dieser Verbindung mit der Schwefelsäure seine concrete Form beibehält, nämlich zum Theil als ölige Flüssigkeit, zum Theil als Krystalle. 2 Atome dieses Kohlenwasserstoffs gehen durch Aufnahme von 1 At. Wasser in 1 At. Aether, durch Aufnahme von 2 At. Wasser in 1 At. Alkohol über. Der Aether ist hiernach gleichsam ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs, und der Alkohol ein anderes Hydrat desselben, und diese Hydrate werden überall gebildet, wo der aus einer Verbindung auscheidende Kohlenwasserstoff sich mit 1 oder 2 At. Wasser zu den stüchtigen Producten, Aether und Alkohol, verbinden kann, und die Zersetzung des schwefelsauren Kohlenwasserstoffs erfolgt eben durch die Wärme, weil bei derselben der Kohlenwasserstoff sich mit den Elementen des Wassers zu dem so sehr stüchtigen Aether zu verbinden strebt. Es wird also Aether, entweder allein oder mit dem gemeiniglich sogenannten Weινόil zusammen, gebildet werden, so lange Wasser in der destillirenden Mischung vorhanden ist.

Die Aetherbildung setzt also immer die Entstehung des sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, der sogenannten Weinschwefelsäure voraus, und der überdestillirende Aether ist erst Product aus der durch äußere Wärme herbeigeführten Zersetzung dieser Verbindung. Dieser führt auch während der ganzen Operation eine gewisse Quantität dieser Verbindung mit hinüber, wovon man sich überzeugt, wenn man das Destillat vom Anfange der Operation an portionenweise sättigt; man erhält immer mehr oder weniger eines sogenannten weinschwefelsauren Salzes. Wenn die Operation schon etwas vorgerückt ist, und sich schweflige Säure und freies Kohlenwasserstoffgas zu erzeugen anfangen, so enthalten die Aetherportionen auch neutralen (und basischen?) schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und setzen ihn bei freiwilliger Verdampfung ab. (Serullas hat in diesen Rückständen von der freiwilligen Verdampfung sehr zarte, jedoch gut ausgebildete Nadeln von schwefelsaurer Kalkerde, gleichfalls mit übergerissen, gefunden.) Im Anfange der Destillation erzeugt sich kein neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff (kein gewöhnlich sogenanntes Weινόil), denn die zuerst übergehenden Portionen Aether sind ganz frei davon, und nur erst, wenn schweflige Säure zum Vorschein kommt, wird gleichzeitig oder selbst noch etwas früher diese neutrale Verbindung gebildet. Man darf hierbei nicht glauben, daß die anfängliche Temperatur nicht hoch genug sey, denn, wenn man schon fertigen neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff zugleich mit Alkohol und Schwefelsäure in die Retorte bringt, so geht gleich bei den ersten Momenten der Destillation diese ölige Flüssigkeit über. Auch findet sich diese Verbindung nicht in den Rückständen von der Aetherdestillation vor der Bildung der schwefligen Säure, denn Aether, damit geschüttelt, löst, wie geschehen müßte, kein Weινόil daraus auf.

Wenn Aether und Schwefelsäure gemischt werden, so erzeugt sich viel

fogenannte Weinschwefelsäure; nach dem Durchschütteln theilt sich das Gemenge in 2 Schichten, von denen die untere fast die ganze Menge dieser Verbindung enthält, während sich in der obern nur ungemein wenig davon findet. Wenn das Gemenge zusammen erhitzt wird, so findet sich sowohl saurer als neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff (sowohl Weinschwefelsäure als Weinöl) unter den Producten, und da diese bei Verdünnung mit Wasser und Destillation leicht in Alkohol und Säure zerlegt werden, so ist dies ein Mittel, Aether in Alkohol zu verwandeln, und wir können nach Belieben Alkohol in Aether, und Aether in Alkohol umbilden.

Die fogenannte Weinschwefelsäure werden wir demnach nicht als eine eigenthümliche Säure, sondern als ein saures schwefelsaures Salz, und die weinschwefelsauren Salze als wirkliche Doppelsalze zu betrachten haben. Wenn aus der Verbindung  $2\ddot{S} + 2C^2H^4 + \ddot{H}$  (d. i. saurer schwefelsaurer Aether oder Weinschwefelsäure) 1 At. Schwefelsäure sich mit 1 At. einer andern Base, z. B. Kalkerde, verbindet, so hört jene Verbindung auf eine saure zu seyn, wird neutral und verbindet sich mit dem durch die andere Base, z. B. Kalkerde, gebildeten neutralen Salze zu einem neutralen Doppelsalze, in diesem Falle zu  $Ca\ddot{S} + (2C^2H^4 + \ddot{S} + \ddot{H})$ , zusammengesetzt also aus 1 At. schwefelsaurer Kalkerde und 1 At. schwefelsaurem Kohlenwasserstoff mit Wassergehalt (oder 1 At. neutralem schwefelsaurem Aether). Diese Doppelsalze haben ihre besondern Eigenschaften; sie sind in Wasser und Alkohol auflöslich, verwandeln sich beim Sieden mit Wasser (woburch die eine Base, nämlich der Kohlenwasserstoff, durch Aufnahme von 2 At. Wasser in Alkohol umgebildet wird) in saure schwefelsaure Salze und Alkohol, und werden ebenso in der Flamme, durch welche der brennbare Kohlenwasserstoff (oder Aether) verbrannt wird, in saure schwefelsaure Salze verwandelt.

Bei der ferneren Einwirkung der Hitze auf das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol wirkt die ausscheidende harzige kohlige Substanz auf die Schwefelsäure desoxydirend ein, daher denn, neben den neu gebildeten gasförmigen und tropfförmigen Stoffen, sehr viel schweflige Säure entsteht, die kohlig-harzige Masse bläht sich stark auf, indem die gasförmigen Stoffe zu entweichen streben, und die Desoxydation der Schwefelsäure gedeihet am Ende dahin, daß sich Schwefel sublimirt, wozegen eine lockere Kohle im Rückstande bleibt.

In der elektro-chemischen Ansicht der Aetherbildung finden wir zugleich die Ursache, warum die schwächeren Säuren, z. B. die Essigsäure, für sich mit Alkohol destillirt, gar nicht oder doch nur sehr schwierig Aether zu bilden vermögen, und warum ein geringer Zusatz von Schwefelsäure zu der Essigsäure, welche kaum nach den zahlreich wiederholten Destillationen mit Alkohol Aether zu erzeugen vermag, die Aetherbildung sehr begünstigt, und warum, wenn die zur Erzeugung des Essigäthers erforderliche Essigsäure, wie gewöhnlich, aus einem essigsauren Salze entwickelt wird, ein größerer

Zusatz von Schwefelsäure nothwendig ist, als die stöchiometrische Rechnung zur vollständigen Zersetzung des essigsauren Salzes als erforderlich nachweist. Durch die starke, bei der Essigsäure nur schwache — elektrische Kraft der Schwefelsäure wird die + elektrische Kraft des Alkohols hervorgerufen, d. h. die Bestandtheile desselben werden zur Bildung einer Base, des Kohlenwasserstoffs, disponirt, damit dieselbe sich mit der Schwefelsäure verbinden könne. Bei der fortdauernden Einwirkung äußerer Wärme wird aber diese Verbindung wieder aufgehoben; die flüchtige Base vereinigt sich im Momente des Freiwerdens mit der gleichfalls flüchtigen Essigsäure und 1 Mt. Wasser zu einer vollkommen neutralen Verbindung, dem Essigäther, welcher, da alle Bestandtheile desselben in mäßiger Wärme flüchtig sind, durch die Wärme keine Zersetzung erleidet, sondern unverändert überdestillirt.

Dieser Erfolg wird bei allen Verbindungen des Aethers mit flüchtigen Säuren, der entgegengesetzte aber bei den feuerbeständigen oder nur bei hohen Wärmegraden flüchtigen Säuren eintreten müssen, und der Erfolg wird sich mit Sicherheit vorher bestimmen lassen. Die feuerbeständigen Säuren, als die Schwefel-, Phosphor-, Arsenik-, Chrom-, Flußspathsäure, werden unter Vermittelung der Wärme sauren schwefel-, phosphor-, arseniksauren Kohlenwasserstoff bilden, diese Verbindungen werden aber sämmtlich durch die fortdauernde Einwirkung der Wärme zersetzt und Aether verflüchtigt werden, wogegen die Säuren im Rückstande bleiben, und auch bei weiter fortgesetzter Destillation der Mischung können die völlig feuerbeständigen Säuren, wie die Phosphorsäure *rc.*, keine neutralen destillirbaren Verbindungen mit dem Kohlenwasserstoff eingehen, wie es die Schwefelsäure zu thun vermag. Die Wirkung dieser Säuren auf den Alkohol ist dieselbe, das Resultat dieser Wirkung muß demnach, da von den feuerbeständigen Säuren nichts überdestillirt, stets ein gleiches seyn, d. h. zwischen Schwefel-, Phosphor-, Arsenik-, Chrom-, Flußspathäther wird durchaus kein Unterschied stattfinden, was wir durch die Erfahrung hinreichend bestätigt sehen. Anders verhält es sich mit den Aetherarten der flüchtigen Säuren, wo jeder Aether als eine eigenthümliche salzartige und völlig neutrale Verbindung des Kohlenwasserstoffhydrats (?) (des Aethers) mit der angewandten Säure betrachtet werden muß, welche den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen anderer salzartigen Verbindungen unterliegt, wie Duflos (Trommsd. N. J. VII. 2. S. 141.) durch Versuche gezeigt hat.

Es findet daher ein wesentlicher Unterschied statt zwischen den durch feuerbeständige Säuren und den durch flüchtige Säuren dargestellten Aetherarten; erstere sind eine dem Alkohol analoge Zusammensetzung, die andern dagegen wirklich salzartige Verbindungen, und man hat daher, nicht ohne Grund, bereits angefangen, nicht beide Arten mit einem und demselben Namen zu bezeichnen, sondern sie durch die Benennungen Aether und Naphtha zu unterscheiden, so daß Schwefel-, Phosphor-, Arsenikäther *rc.* im Allgemeinen Aether genannt wird, wogegen die zusammengesetzten Aetherarten: Essignaphtha, Salpeternaphtha, Salznaphtha zu nennen sind.

Der Aether (Schwefeläther) ist eine vollkommen klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, im höchsten Grade durchdringenden Geruch und Geschmack besitzt. Er ist sehr flüchtig, besonders im wasserfreien Zustande, und kocht bei dem gewöhnlichen Luftdruck in einer Temperatur von  $35^{\circ} \text{C}$ . Bei dem Verdunsten bringt er eine große Kälte hervor. Bei  $-31^{\circ} \text{C}$ . fängt er an in weißen glänzenden Nadeln zu krystallisiren, und bei  $-44^{\circ} \text{C}$ . bildet er eine krystallisirte, weiße, feste Masse. Er besitzt eine sehr stark lichtbrechende Kraft und ist höchst verbrennlich; wegen seiner großen Flüchtigkeit entzündet sich der Dunst desselben schon in weiter Entfernung von dem Lichte, daher man denn den Aether nie in der Nähe eines brennenden Lichtes aus einem Gefäße in das andere gießen muß, oder, wenn dieses nicht vermieden werden kann, wenigstens in weiter Entfernung; schon mehrmals sind Unglücksfälle durch Vernachlässigung dieser Vorsicht veranlaßt worden. Angezündet brennt er mit einer hellen weißgelben, Ruß absetzenden Flamme, ohne einen namhaften Rückstand zu hinterlassen; bei hinreichender Anwesenheit von Sauerstoff (bei vollkommener Oxydation) wird er, ohne Ruß abzusetzen, gänzlich in Wasser und Kohlensäure verwandelt. Bei langsamer Verbrennung am glühenden Platindraht in der Davy'schen Glühlampe bildet er eine unangenehm riechende Säure, die sogenannte Lampensäure, die aber nichts anders als eine brenzliche Essigsäure ist. Bei Zutritt der Luft wird der Aether, unter Absorption von Sauerstoff, allmählig in Essigsäure und Wasser umgewandelt, und dies erfolgt bei höherer Temperatur, beim Kochen des Aethers an der Luft, schneller. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt sich der Aether sehr heftig, und ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine Entzündung des Gemisches. Er löst den Campher, Phosphor, das Kautschuk, die ätherischen Oele, viele Harze und andere Pflanzenstoffe, auch mehrere Chlormetalle, als ätzenden Sublimat, Chlorgold, Chloreisen u. a. m. auf. Mit dem Alkohol läßt er sich in allen Verhältnissen mischen; allein von dem Wasser braucht er sein zehnfaches Gewicht zur Auflösung. Der Aether ist ein Nichtleiter der Electricität. Er ist zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, und erhält hiernach die Zahl  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} = 468,147$ ; hieraus berechnet besteht er aus 65,32 Kohlenstoff, 13,31 Wasserstoff und 21,57 Sauerstoff. Oder wir sehen ihn als Kohlenwasserstoffhydrat an, als zusammengesetzt aus 2 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Wasser, und bezeichnen ihn  $2\text{C}^2\text{H}^4 + \text{H}_2 = 468,147$ , wonach 100 Th. Aether bestehen aus 75,97 Kohlenwasserstoff und 24,03 Wasser. Spec. Gew. bei  $12,5^{\circ} \text{C}$ . = 0,7240, bei  $20^{\circ} \text{C}$ . = 0,7165. Zum arzneilichen Gebrauche darf der Aether nur ein spec. Gew. von 0,73 bis 0,74 haben. Er muß in gut verschlossenen, völlig angefüllten Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

(Versuche über das Verhalten der verschiedenen Aetherarten zu verschiedenen Körpern, von Henry in Buchn. Repert. XXVI, 1827. S. 346.)

Dulfs preuß. Pharmat. II,

Ein reiner Aether darf das Lackmuspapier nicht röthen, nicht nach schwefliger Säure riechen, auch sonst keinen fremden Nebengeruch besitzen. Einen solchen erhält er, wenn die zur Bereitung des Aethers angewandte Schwefelsäure selenhaltig war, wodurch der Aether einen rettig- oder lauchartigen Geruch erhält, der selbst durch Rectification über Kohlenpulver nicht wegzubringen ist. Bringt Barytaausfällung in dem Aether einen Niederschlag hervor, der durch zugetropfelte Salpetersäure wieder aufgelöst wird, so war schweflige Säure, wird der Niederschlag nicht zum Verschwinden gebracht, so war Schwefelsäure vorhanden. Enthält der Aether Weindöl, so bleibt dieses, wenn man den Aether in einem Uhrgläschen an der Luft verdunsten läßt, zurück. Er muß sich nur in zehn Theilen Wasser auflösen, oder auch mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt darf das feine nicht bedeutend vermindert werden, sonst enthält er Alkohol oder Wasser, welches letztere sich noch dadurch zu erkennen giebt, daß das in den Aether hineingeschüttelte kohlen-saure Kali zerfließt, wogegen es in einem guten Aether trocken bleiben muß.

Die Bereitung des gephosphorten Aethers gründet sich auf die Auflöslichkeit des Phosphors in Aether. Er muß hiezu in möglichst dünne Scheibchen zerschnitten werden, um die Berührungsfächen so viel als möglich zu vermehren; Wärme bleibt hier wegen der großen Flüchtigkeit des Aethers ausgeschlossen, auch nimmt der Aether bei einer meh-rere Tage dauernden, durch Umschütteln beförderten Berührung so viel auf als er aufzulösen vermag. Doch ist die Menge des aufgelösten Phosphors nicht groß, denn selbst absoluter Aether löst nur  $\frac{1}{10}$ , gewöhnlicher Weingeist und wasserhaltender aber etwa  $\frac{1}{20}$  Phosphor auf, so daß in einer Unze gephosphorten Aethers etwa 2 Gran Phosphor aufgelöst sich befinden; man muß daher, um nicht die Auflösungskraft des Aethers noch mehr zu schwächen, den Phosphor trocken zu dem Aether bringen. Die Auflösung wird von dem unaufgelösten Phosphor abgegossen, und in kleinen zwei Drachmen fassenden, gut verstopften Gläschen an einem dunkeln, nicht gar zu kalten Orte aufbewahrt. Bei sehr erniedrigter Temperatur kann nämlich der Aether nicht allen Phosphor aufgelöst erhalten und läßt daher einen Theil fallen. Noch mehr ist die Auflösung vor dem Zutritte des Lichts zu schützen, welches die besondere bei Phosphorus im 1ten Th. erwähnte Wirkung auf den Phosphor äußert, daß es ihn aus der ätherischen Auflösung als rothen Phosphor niederschlägt, so daß die Auflösung am Ende kaum noch etwas Phosphorgeruch zeigt. Doch selbst bei aller angewandten Vorsicht hält sich die Auflösung nicht gar zu lange, sie muß daher nur in kleinen Mengen, dem Verbräuche entsprechend, vorräthig gehalten werden.

Der gephosphorte Aether ist eine klare, kaum etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach Aether und Phosphor riecht, im Dunkeln an der Luft leuchtet, und mit siedendem Wasser in Berührung gebracht, sich entzündet. Ein damit getränktes Stückchen Zucker im Finstern in eine Schale

mit warmem Wasser gelegt, versetzt die ganze Oberfläche des Wassers in ein schönes Leuchten.

Der Essigäther, die Essignaphtha, wurde zuerst von Graf Lauragais bereitet, der sein Verfahren 1759 bekannt machte, welches darin bestand, daß er eine Mischung aus gleichen Theilen aus gereinigtem Grünspan desillirter concentrirter Essigsäure und Alkohol der Destillation unterwarf.

Wöigt gab 1781 eine vortheilhaftere Art an, den Essigäther zu bereiten, nach welcher 8 Th. trocknes essigsaures Kali mit einem Gemische aus 5 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol in einer Retorte übergossen und der Destillation unterworfen werden. Scheele erklärte 1782, daß die Bildung der Essignaphtha ohne Anwendung einer Mineralsäure, vorzüglich der Schwefelsäure, nicht gelinge. Hermbstädt und Kemler stellten jedoch bloß aus Essigsäure und Alkohol Essignaphtha dar. 1784 wandte Fiedler das essigsaure Bleioryd, worauf bereits Scheele hingedeutet hatte, zur Vereitung der Essignaphtha an. Bucholz pflichtete 1805 der Behauptung Scheele's bei, daß nach seinen Versuchen auf keine Weise durch Destillation reiner concentrirter Essigsäure und Alkohols Essigäther erhalten werden könne. Schulze erhielt 1806 dasselbe Ergebniß, wobei er aber zugleich fand, daß die geringste Spur Schwefelsäure die Aetherbildung begünstige. Auch Lichtenberg konnte um dieselbe Zeit aus Essigsäure und Alkohol keinen Essigäther erhalten. Indessen bildet sich bei wiederholter Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist nach und nach etwas Naphtha, aber immer sehr wenig, während ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure die Essignaphthabildung sehr merklich befördert.

Nach der Vorschrift unserer Pharmakopöe werden 12 Unzen gelind ausgetrocknetes essigsaures Natron in einer Retorte mit einem Gemische aus 10 Unzen Alkohol und 6 Unzen Schwefelsäure übergossen. Die Menge der Schwefelsäure wäre aber nicht hinreichend, um ein völlig wasserleeres essigsaures Natron zu zersetzen, welches 7,15 erfordern würde, daher bei Anwendung eines solchen essigsauren Natrons  $7\frac{1}{2}$  Unze Schwefelsäure genommen werden müßten; ein gewöhnliches krystallisirtes essigsaures Natron würde dagegen nicht mehr als  $4\frac{1}{2}$  Unze erfordern. Wenn nun das essigsaure Natron nur bei gelinder Wärme ausgetrocknet werden soll, auch bei einer etwas größeren Hitze leicht Essigsäure verjagt wird, demnach nicht ein völlig wasserleeres Salz angewandt wird, so werden die vorgeschriebenen 6 Unzen Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. wohl ausreichend seyn; bei großer Trockenheit des Salzes müßte diese aber vergrößert werden. Immer aber hat man dahin zu sehen, daß etwas mehr Schwefelsäure in der Mischung vorhanden, als zur Zersetzung des essigsauren Salzes erforderlich ist. Auch hier bringt man die Mischung möglichst bald ins Kochen, und hört mit Destilliren auf, wenn nicht Aether mehr übergeht.

Die überdestillirte Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Essignaphtha, Weingeist, Wasser, und gewöhnlich aus freier Essigsäure, oder schwefliger Säure oder Schwefelsäure; man schüttet daher nach Befinden das Destillat wieder

zurück, um die Stoffe durch eine nochmalige Destillation sich inniger verbinden zu lassen. Das jetzt erhaltene Destillat versetzt man mit einer Auflösung des essigsauren Kalis (aus Kali und destillirtem Essig eben bereitet), bis sich der Aether abscheidet, und rectificirt es bei gelinder Wärme über gebrannte Magnesia und Kohlenpulver. Der Rückstand von der Destillation ist schwefelsaures Natron mit freier Schwefelsäure und Essigsäure.

Mit Nutzen kann man sich auch des Bleizuckers bedienen zur Bereitung der Essignaphtha. Es werden hierzu 16 Th. trocknes essigsaures Bleioxyd in eine Retorte gegeben, und mit einer Mischung aus 9 Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäure übergossen, und wie vorhin destillirt. Sollte das Destillat nicht die gehörige Menge Aether ausscheiden lassen bei der Vermischung mit essigsaurem Kali, so gießt man es auch hier zurück und verfährt übrigens wie vorhin. Die Abwaschwasser werden auch hier der Destillation unterworfen, da sie viel Naphtha aufgelöst enthalten.

Die Essignaphtha bildet eine vollkommen klare, farblose, sehr leichtflüssige Flüssigkeit, welche sich durch einen eigenthümlichen, sehr durchdringenden, höchst erquickenden Geruch (einigermaßen dem der concentrirten Essigsäure ähnlich) und angenehmen Geschmack auszeichnet. Ihr spec. Gew. ist 0,885 bis 0,895. Sie ist ziemlich flüchtig, verdunstet ohne Rückstand zu hinterlassen und kommt bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei  $56^{\circ}$  R. zum Sieden. Bei dem Verdunsten bringt sie eine starke Kälte hervor. Sie brennt unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs nach Essigsäure, mit einer blaugelben Flamme, welche Ruß absetzt, und hinterläßt dann einen säuerlichen Rückstand. In 7 Theilen Wasser löst sie sich auf, und mit dem Alkohol verbindet sie sich in allen Verhältnissen. Mit Salpetersäure destillirt liefert sie Salpeterminaphtha und Essigsäure. Gegen ätherische Oele, Harze u. s. w. verhält sie sich wie der Aether. Durch die ägenden und kohlenfauren Alkalien wird sie zerlegt, essigsaure Salze werden gebildet und aus der Retorte geht Alkohol über. Die Alkalien enthalten nämlich Hydratwasser, welches gleichsam die Rolle der Säure übernimmt, daher aber auch einer wirklichen Säure, der Essigsäure weichen muß, welche der stärkern Base, dem Alkali folgt, indem sie die schwächere Base, den Aether verläßt. Dieser verbindet sich mit dem aus dem Alkali ausgeschiedenen Hydratwasser, und es entsteht wieder Alkohol; denn dieser wurde, wie wir gesehen haben, gerade dadurch in Aether umgebildet, daß ihm Sauerstoff und Wasser genau in demjenigen Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, entzogen wurden. Die Essignaphtha ist  $C^4H^{10}O + C^4H^6O^5$ , oder  $C^4H^{10}O + \bar{A}$ , oder  $2C^2H^4 + \bar{A} + \bar{H} = 1111,333$ , d. h. aus 1 At. Aether und 1 At. Essigsäure zusammengesetzt, und besteht hiernach in 100 Th. aus 55,02 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 36,00 Sauerstoff, oder aus 42,12 Aether und 57,88 Essigsäure, oder aus 32,00 Kohlenwasserstoff; 57,88 Essigsäure und 10,12 Wasser.

Eine gute Essignaphtha muß weder sulphurisch noch nach Aether riechen, welches dann der Fall seyn kann, wenn man zu wenig von dem essig-

sauren Salze angewandt hätte. Sie muß Lackmuspapier nicht röthen, auch selbst in langer Zeit nicht sauer werden. In weniger als 7 Theilen Wasser muß sie nicht aufgelöst, oder mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt, das übrige nicht bedeutend vermindert werden. Wassergehalt wird durch das Zerfließen des hineingeschütteten kohlen-sauren Kalis angezeigt. An der Luft muß sie schnell verdunsten, ohne Rückstand zu hinterlassen. Angezündet muß die Essignaphtha ohne Rückstand verbrennen, wobei sie höchstens einen geringen Anflug von Kohle erzeugen darf. Hierbei verbrennt aber zuerst der verbrennlichere Theil der Verbindung, der Aether, daher findet man denn auch, daß die Essignaphtha, die einige Zeit gebrannt hat, jetzt stark sauer reagirt.

Mit Wasser und essigsaurem Baryt versetzt darf die Essignaphtha nicht getrübt werden, sonst enthält sie schweflige Säure oder Schwefelsäure, was durch zugehörte Salpetersäure entschieden wird. Wenn ein mit salzsauren Salzen verunreinigtes essigsaures Salz angewandt worden seyn sollte, so kann die Naphtha auch Salzsäure enthalten, worauf mit salpetersaurer Silberauflösung geprüft wird. Bei der Bereitung der Naphtha aus dem Melezucker wäre bei unreinlicher Verfahrungsweise eine Beimischung dieses schädlichen Metalles möglich, welches sich durch die dunkle Farbe, die der Essignaphtha durch Schwefelwasserstoffwasser ertheilt wird, verräth.

### Alumen ustum. Gebrannter Alaun.

(Sulphas aluminico-kalicus.)

Roher Alaun werde in einem weiten Schmelztiegel, oder in einem irdenen nicht glasirten hinreichend geräumigen Topfe gebrannt, bis er fast ganz in eine leichte schwammige Masse übergeht, welche von der festen Masse abgetrennt an einem trocknen Orte aufbewahrt werde.

Er sey farblos und zum größten Theile in Wasser auflöslich.

Wenn der krystallisirte rohe Alaun in die Hitze kommt, so zerfließt er anfangs in seinem Krystallisationswasser, dann wird er wieder trocken und schwillt jetzt durch die entweichenden Wasserdämpfe stark auf, so daß er leicht aus dem Topfe übersteigt. Man muß daher, um dieses zu verhüten, eine nicht zu große Menge Alaun in den Topf bringen, sondern wenn die erste Portion ihres Krystallwassers beraubt und in die leichte schwammige Masse verwandelt ist, diese herausnehmen, und eine neue Portion hineintragen, womit man so lange fortfährt, bis die gehörige Menge bereitet ist. Läßt man dagegen den Alaun übersteigen, und auf den den Topf oder Ziegel umgebenden glühenden Kohlen liegen und ausglühen, so wird ein ganz fehlerhaftes Präparat erhalten. Die Schwefelsäure des Alauns wird nämlich ihres Sauerstoffs beraubt, und der Schwefel derselben bildet nun mit den gleichfalls reducirten metallischen Radicalen der Alaunerde und des Ka-

lis Schwefelverbindungen, aus welchen der Schwefel wegbrennt, so daß fast nichts als Alaunerde erhalten wird, indem das Aluminium statt des Schwefels wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aber auch durch ein zu starkes anhaltendes Glühen kann nach *Du Menil* das Präparat leiden, indem ein Theil Schwefelsäure sich verflüchtigt. *Du Menil* hat daher vorgeschlagen, den kristallisirten Alaun möglichst fein pulverisirt in dünnen Lagen in der Nähe des Ofens einige Tage der Wärme auszusetzen. Der Alaun wird dadurch um 40 Procent leichter und entspricht allen Forderungen, die man an dieses Präparat macht. *Seiger* hat sich aber durch direct angestellte Versuche von dem Ungrunde dieser Behauptung überzeugt, da die Schwefelsäure erst in der Weißglühhitze entweicht. Wenn also auch ein frisch gebrannter Alaun völlig geschmacklos und unauflöslich in Wasser ist, so ist der Grund hiervon nicht in der verflüchtigten Schwefelsäure zu suchen, sondern in der durch die Hitze stark vermehrten Cohäsion der Theile. Wirft man den frisch gebrannten Alaun in Wasser, so umgiebt die dichte Masse desselben die Theilchen und verhindert gleichsam das Auseinandertreten derselben, während beim Liegen des Alauns an der Luft das in letzterer gelöste Wasser mehr allmählig und feiner zertheilt auf die Theilchen einwirkt, diese mehr auseinander treten, und der Alaun jetzt Geschmack und Löslichkeit erhält. Zeigt sich demnach der schon vor längerer Zeit bereitete gebrannte Alaun in Wasser unauflöslich, so ist er verwerflich; ein geringer Rückstand wird sich jedoch leicht zeigen, indem bei dem starken Glühen des Alauns wirklich etwas schwefeligsäures Gas und Sauerstoffgas entweicht und hierdurch eine basisch schwefelsaure Thonerde zurückbleibt.

Der gebrannte Alaun bildet eine weiße, leichte, schwammige, etwas bernsteinartige Masse, die an einem trocknen Orte aufbewahrt werden muß. Er ist  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}} = 3236,910$ , und enthält in 100 Th. 33,71 schwefelsäures Kali und 66,29 schwefelsaure Thonerde, oder 18,23 Kali, 19,84 Thonerde und 61,93 Schwefelsäure.

### Ammoniacum depuratum. Gereinigtes Ammoniacum.

Auserlesenes Ammoniacum werde bei kalter Witterung durch Reiben in Pulver gebracht, welches von den anhängenden Unreinigkeiten mittelst eines Haarsiebes abgefondert werden muß. Bewahre es in Papier eingewickelt an einem nicht zu warmen Orte auf.

Auf dieselbe Weise müssen bereitet werden:

Asa foetida depurata. Gereinigter Stinkasand.

Galbanum depuratum. Gereinigtes Galbanum. Mutterharz.

Sagapenum depuratum. Gereinigtes Sagapenum.

Der Zweck dieser mechanischen Operation ist allein, die Schleimharze von den mechanisch anhängenden Unreinigkeiten zu befreien, welches sich nur in der Kälte bewirken läßt. Das Ammoniacum wird schon bei niedrigen Kältegraden so spröde, daß es sich gut zu Pulver zerreiben läßt. Der Stinkasand, das Galbanum und Sagapenum erfordern wenigstens eine Temperatur von  $-10^{\circ}$  R. Man muß zu diesem Ende die Schleimharze in möglichst kleine Stücke gebracht der Kälte einige Zeit aussetzen, auch während des Pulverisirens das Stoßen vermeiden, wodurch die Temperatur erhöht und das Zusammenbacken der Substanzen befördert wird. Das nicht Durchgeseibte wird von neuem der Kälte ausgesetzt, und dieses so lange wiederholt, bis das Rückständige größtentheils aus Unreinigkeiten besteht und daher weggeworfen wird. Das bereitete Pulver wird reinlich in Papierfüten eingewickelt, die zum jedesmaligen Einfassen dienen, und an einem nicht zu warmen, jedoch auch nicht feuchten Orte aufbewahrt, damit eines-theils das Pulver nicht wieder zusammenfließe, auch nicht die riechenden Theile verloren gehen, anderntheils dasselbe nicht mit Schimmel sich bedecke.

### Ammonium carbonicum depuratum. Gereinigtes kohlen-saures Ammoniak.

(Alcali volatile depuratum. Gereinigtes flüchtiges Laugen-salz. Carbonas ammonicus depuratus.)

Das rohe kohlen-saure Ammoniak werde in einer mit weitem Halse versehenen gläsernen Retorte, nach Anfügung einer Vorlage, die gut abgekühlt werden muß, sublimirt. Dann bewahre das Herausgenommene in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey durch diese Reinigung gänzlich vom Bleie befreit.

H. Davy, welcher die feuerfesten Alkalien reducirt und gefunden hatte, daß sie aus einer metallischen Basis und Sauerstoff bestehen, versuchte auch das Ammoniak auf ähnliche Weise zu zerlegen. Er glaubte anfangs auch wirklich gefunden zu haben, daß, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zerlegt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, daß wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Zersetzung nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und daß das Gewicht dieser Gase demjenigen des zerlegten Ammoniakgases völlig entspricht.

Berzelius fand, als er, wie bei Zersetzung des Kalis durch eine schwache elektrische Säule, Quecksilber als negativen Leiter anwandte, daß sich beim Ammoniak ebenfalls ein metallischer Körper am Quecksilber absetzte, welches durch gleichartige Versuche von Seebeck, Trommsdorff u. m. A. bestätigt wurde. Das Verfahren ist folgendes. Man legt

ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, eines Uhrgläschens, und führt darein einen Draht von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes äzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pole der Säule verbundener Platindraht so eingefest wird, daß er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloß der + Draht Gas, aber bald fangen Gasblasen an sich auch vom Quecksilber zu entwickeln, dieses schwillt auf, wird dick wie Butter, erhält eine silberweiße Farbe, und wird zu einem 5—6 mal größeren Volum erweitert. Dieses jezt nicht mehr stüssige Amalgam verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volum wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statthabende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muß also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden seyn. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet, und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die durch einen Draht von Platin mit dem negativen Pole der Säule verbunden wird, während man vom entgegengesetzten Pole einen Platindraht in den feuchten Salmiak hineinsüßet, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, als es, ohne es zu berühren, nur möglich ist, so schwillt die Quecksilberkugel dermaßen an, daß sie allmählig das ganze Loch füllt, und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art das Ammoniumamalgam in größerer Quantität trocken erhalten.

Ohne Hülfe des Quecksilbers wird das Ammoniak nur in Wasserstoffgas und Stickstoffgas zerlegt, und das Ammoniummetall hat eben so wenig für sich allein, als in Verbindung mit einem andern Metalle, als Quecksilber, dargestellt werden können; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Electricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, daß keine genügenden Versuche damit vorgenommen werden können. Dieses Amalgam ist bleigrau, krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn es recht viel Ammonium enthält, mit Hitze und Dampf zersetzt; es entwickelt, während seiner Verwandlung in Alkali, Wasserstoffgas, und das wieder hergestellte Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf.

Es giebt zwei Arten, diese Erscheinungen zu erklären:

1) Analog den Zersetzungen der festen Alkalien läßt sich vermuthen, daß der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein aus Wasserstoff und dem muthmaßlichen Radicale des Stickstoffs, Nitricum (der Stickstoff als zusammengesetzt aus Nitricum und Sauerstoff betrachtet, siehe die Einleitung), zusammengesetztes Metall sey, und daß, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig ist, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so daß, wenn

das Ammonium bei der Berührung mit Wasser zerlegt wird, der Sauerstoff des Wassers das Nitricum in Stickstoff verwandelt (eben so wie er das Kalium in Kali, das Natrium in Natron u. s. w. verwandelt), der andere Bestandtheil des Wassers aber, der Wasserstoff, in Freiheit gesetzt wird. In diesem Falle wäre das Ammoniak aus 55,4 metallischem Ammonium und 46,6 Sauerstoff, und das Ammonium aus 32,56 Wasserstoff und 67,44 Nitricum zusammengesetzt. Berzelius, der diese Ansicht zuerst aufstellte, erinnert aber dagegen selbst, daß die präsumtive Zusammensetzung des Stickstoffs aus Nitricum und Sauerstoff nur auf Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen beruhe, und daß es bis hierher nicht gelungen sey, den Stickstoff zu zerlegen oder Sauerstoff daraus zu ziehen. Doch ist diese Ansicht unlängst von Duflos (Brandes's Arch. XXI. 2. 1827. S. 122.) wieder vertheidigt worden, und es folgt wenigstens aus diesem lehrreichen Aufsatze, daß alle Erscheinungen auch unter dieser Voraussetzung erklärt werden können.

2) Gay-Lussac und Thénard erklärten bei den ersten Reductionsversuchen mit den Alkalien den Verlauf auf die Weise, daß nicht das Alkali reducirt, sondern daß ein Antheil Wasser zerlegt würde, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweiche, während der Wasserstoff sich an dem negativen Leiter mit dem Alkali verbinde und damit das Metall bilde. Sie überzeugten sich zwar später, daß für das Kali und Natron diese Erklärung nicht die richtige seyn könne, für die Metallisation des Ammoniaks scheint sie es aber zu seyn, daß nämlich, wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Ammoniakgas und Wasserstoffgas verbinde. Dieses Amalgam möchte demnach anzusehen seyn als ein metallartiger Körper, zusammengesetzt aus Quecksilber und aus Stickstoff mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, welcher aus dem durch die elektrische Säule zerlegten Wasser ausgeschieden, sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet, wogegen der Sauerstoff des Wassers am positiven Pole ausgeschieden wird. Das Ammoniak nimmt dabei noch  $\frac{1}{2}$  so viel Wasserstoff auf, als es zuvor enthielt, und wird dadurch in einen mit metallischen Eigenschaften begabten Körper verwandelt. Diese Vorstellung hat zwar keine directe Analogie mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, aber sie wird durch Versuche mehr unterstützt. Wenn man eine Quantität des Ammoniumamalgams in eine Barometeröhre aufsteigen läßt, so wird es im luftleeren Raume zerlegt in Ammoniakgas und Wasserstoffgas, und zwar in einem solchen Verhältnisse, daß man das Ammonium aus 1 Volum Stickstoffgas und 4 Volum Wasserstoffgas zusammengesetzt ansehen kann. Eine dem Quecksilberamalgam nicht unähnliche Verbindung scheint von Kupferfeilspähen gebildet werden zu können. Werden nämlich Kupferfeilspähe in reinem sauerstofffreiem Ammoniakgas erhitzt, so absorbiren sie dieses Gas (oder vielleicht die Bestandtheile dieses Gases in dem veränderten Verhältnisse), und nehmen eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird diese Verbindung

schnell in blaues Kupferammonial verwandelt, wobei sie Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt.

Kalium und Natrium werden bei der Berührung mit Wasser durch den Sauerstoff desselben oxydirt, und Wasserstoffgas, der zweite Bestandtheil des Wassers, wird dabei entwickelt. Ammonium wird unter gleicher Gasentwicklung durch Wasser in Ammonial verwandelt, aber das Wasserstoffgas rührt nun nach dieser zweiten Ansicht nicht vom Wasser, sondern von der metallartigen Substanz her, aus Ammonial und Wasserstoff bestehend, wogegen jene metallischen Stoffe die Radicale des Kalis und Natrons sind. Das Ammonium wäre hiernach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Stickstoff ( $N = 177,036$ ) und 4 Doppelat. Wasserstoff ( $H = 49,918$ ), erhält also die Zahl  $NH^4 = 226,954$ , und besteht hieraus berechnet aus 78 Stickstoff und 22 Wasserstoff. Das Ammonial ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Stickstoff und 3 Doppelat. Wasserstoff, erhält die Zahl  $NH^3 = 214,474$ , und besteht hieraus berechnet aus 82,08 Stickstoff und 17,92 Wasserstoff.

Das Ammonial giebt, wie die andern Alkalien, mit den Säuren eigene, vollkommen neutrale Salze, welche immer eine Portion Wasser enthalten, dessen Wasserstoffgas gerade so viel beträgt, als nöthig ist, um das Ammonial in Ammonium zu verwandeln, so daß ein neutrales Ammonialsalz mit einer Sauerstoffsäure, z. B. schwefelsaures Ammonial, auch als ein Haloidsalz betrachtet werden kann (vergl. die Einleitung: Von den Salzen). Dieses Wasser kann nicht ohne Zersetzung des Salzes abgeschieden werden. Die Ammonialsalze geben ferner mit einem fixen Alkali oder einer solchen Erde behandelt den eigenthümlichen Geruch des Ammoniafs aus, oder, wenn die Menge desselben zu geringe ist, so entwickeln sie um eine mit Chlornasserstoffsäure, Essigsäure oder Salpetersäure befeuchtete Glasröhre einen Rauch, oder sie ertheilen, in salpetersäure Quecksilberoxydulauflösung geleitet, derselben eine schwarze Farbe. Sie sind im Allgemeinen in Wasser löslich und krystallisirbar; sie werden alle bei einer mäßigen Rothglühitze verflüchtigt, und wenn ihre Säure fix ist, wie die Borsäure oder Phosphorsäure, so wird reines Ammonial entwickelt. Sehr oft wird aber auch das Ammonial auf solche Weise zerlegt, daß der Wasserstoff desselben die Säure entweder zu einem niedrigeren Oxyde oder ganz und gar reducirt, wobei Wasser und Stickstoff entwickelt werden. Viele Ammonialsalze verlieren beim Abdampfen ihrer Auflösungen Ammonial, werden sauer, und müssen daher wieder neutralisirt werden. Wenn sie in eine Auflösung von Chlorplatin gebracht werden, so fällt ein gelber Niederschlag zu Boden. Sie sind sehr geneigt, Doppelsalze zu bilden.

Von diesen Ammonialsalzen sind mehrere officinell, und zu diesen gehört auch das kohlen-saure Ammonial, dessen Gewinnungsweise in Fabriken bereits im 1. Theile S. 61. beschrieben worden ist. Aus der in England üblichen Bereitungsweise dieses Salzes ging es auch hervor, daß dasselbe leihaltig vorkommen könne, und auch wirklich vorkomme, daher denn die

Nothwendigkeit, ein solches unreines kohlenfaures Ammoniak durch eine neue Sublimation vom Bleie zu befreien, wobei die dort angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind.

Das Ammoniak kann sich mit der Kohlen Säure in verschiedenen Verhältnissen verbinden, und bildet a) Einfach kohlenfaures Ammoniak. Dieses wird gebildet, wenn trocknes kohlenfaures Gas mit trockenem Ammoniakgase zusammengebracht wird, wobei 1 Vol. (= 1 At.) kohlenfaures Gas 2 Vol. (= 1 At.) Ammoniakgas aufnimmt, wenn auch ein großer Ueberschuß des ersteren vorhanden seyn sollte. Dieses Salz ist also  $\text{NH}^3\text{C} = 490,911$ , und besteht hieraus berechnet aus 43,69 Ammoniak und 56,31 Kohlen Säure. Sind aber diese Gase feucht, so wird eins der beiden folgenden Salze gebildet. b) Aderthhalb kohlenfaures Ammoniak; dies ist das officinelle Salz, nämlich  $(\text{NH}^3)^2\text{C}^2 + 2\text{H}$ ; und c) Doppelt oder zweifach kohlenfaures Ammoniak. Dieses entsteht, wenn das gewöhnliche kohlenfaure Ammoniak einige Zeit lang in unvollkommen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, wobei die Hälfte der Basis verdunstet, und ein geruchloses, in kaltem Wasser minder leichtlösliches Salz zurückbleibt; auch kann man dasselbe erhalten, wenn man eine gesättigte Auflösung des gewöhnlichen Salzes mit kohlenfaurem Gase schwängert. Es löst sich in 8 Th. kalten Wassers auf, und kann zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man es in einer verforkten Flasche mit weniger Wasser, als zu dessen kalter Auflösung erforderlich ist, erwärmt. Es löst sich dann auf und krystallisirt beim Erkalten. Es schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich wie Alkali. Erhitzt man die wäßrige Lösung, so verflüchtigt sich erst ein Theil der Kohlen Säure, und dann das zurückbleibende basische Salz. Dieses Salz kann nicht ohne Wasser bestehen, und der Sauerstoff desselben beträgt die Hälfte vom Sauerstoffe der Kohlen Säure, wogegen sich in dem anderthhalb kohlenfauren Salze der Sauerstoff des Wassers zu dem der Kohlen Säure wie 2:3 verhält. Das zweifach kohlenfaure Ammoniak, aus 1 At. Ammoniak, 2 At. Kohlen Säure und 2 At. Wasser,  $\text{NH}^3\text{C}^2 + 2\text{H} = 992,306$ , enthält in 100 Th. 21,60 Ammoniak, 55,73 Kohlen Säure und 22,67 Wasser.

Schon früher hatte Davy (Klaproth's chemisches Wörterbuch, Suppl. Bd. II. S. 621.) bemerkt, daß das Verhältniß der Bestandtheile im kohlenfauren Ammoniak nicht beständig sey, daß es vielmehr von 20 bis 50 Theilen Alkali in 100 Theilen Salz variire. War die Temperatur, bei welcher das Salz gebildet wurde, niedrig, so waren die Kohlen Säure und das Wasser in reichlicher Menge vorhanden; war die Temperatur hingegen hoch, so war die Menge des Alkalis größer. Auch Th. Martius (Buchn. Neper. XV. S. 74. und Brandes's Archiv IX. S. 136.) hat auf die Verschiedenheit des im Handel vorkommenden kohlenfauren Ammoniak's aufmerksam gemacht, und die Meinung ausgesprochen, daß dasselbe selten ein reines einfach kohlenfaures Salz sey (Carbonas ammonicus), sondern ent-

weber ganz oder doch zum Theil aus dem zweifach kohlensauren Salze (Bicarbonas ammonicus) bestehe. Herr E. Dingler (Zitronsd. N. J. VIII. 1. S. 256.) hat nun zwar einige Versuche bekannt gemacht, nach welchen das Vorkommen eines Bicarbonats in einer festen derben Masse für unmöglich erklärt wird, da einfach kohlensaures Ammoniak selbst in Kohlsäuregas eingeschlossen nichts von demselben absorbirte, so daß alles im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak für einfach kohlensaures Salz, aus 44 Ammoniak und 56 Kohlsäure bestehend, genommen werden könne; indessen erklärt sich der Erfolg der Versuche dadurch, daß die notwendige Bedingung zum Gelingen, das Wasser, fehlte, und das angegebene Verhältniß der Bestandtheile gilt nur für das durch Zusammen-treten des Ammoniak- und des kohlensauren Gases im völlig trocknen Zustande gebildete Salz, welches durch Wasser zerlegt und in anderthalb kohlensaures Ammoniak verwandelt wird. Auch wissen wir, daß dem in England bereiteten Ammoniak, welches sich durch seine große Festigkeit auszeichnet, der starke Zusammenhang seiner Krystalle durch künstliche Behandlung gerade auf Kosten seines Ammoniakgehalts ertheilt wird, daß es nur 25 Procent Ammoniak enthält, die übrigen 75 Procent aber Kohlsäure und Wasser sind, so daß dieses Salz beinahe Bicarbonat ist. Dieser bedeutende Zusatz wird dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak dadurch ertheilt, daß man das lockere Sublimat mit durch Kohlsäure gesättigtem Wasser anfeuchtet, nachdem man es zuvor in starke, weite und weitmündige Flaschen geschüttet hat. Nach einigen Minuten drückt man es mittelst einer Mörsereule fester ein, füllt die Flaschen ganz an, tröpfelt noch etwas kohlensaures Wasser darauf, und läßt sie im kalten Keller leicht bedeckt stehen, worauf sie verstopft, verschlossen und zur Versendung bereit gehalten werden.

Gempt (Brandes's Archiv XI. 3. S. 355.) hat diesen Gegenstand einer nochmaligen Prüfung unterworfen, und Martius's Angabe vollkommen bestätigt gefunden, wobei sich zugleich ergab, daß das in durchaus gleichförmigen, schweren, derben Massen im Handel vorkommende Salz mit dem nach der vorigen preussischen Pharmatopde bereiteten völlig übereinstimmt, daß es aber über 12 Proc. Ammoniak zu wenig enthalte, um als reines Carbonat betrachtet werden zu können, indem die Berechnung der Versuche nur 31,46 Proc. ergab (daß es die geforderten 43,79 Proc. nicht enthalten konnte, geht aus dem Obigen hervor). Eine andere Sorte kohlensauren Ammoniafs, die geprüft wurde, von geringerer Härte, deutlich abwechselnd weißere, gleichsam pulverige, und dann mehr feste etwas durchscheinende Lagen zeigend, war in sich von verschiedenem Ammoniakgehalt, nämlich die festeren Stücke zeigten 26,97, die pulverigen Stücke 23,76 Proc. Ammoniak.

Nach Ure besteht das Carbonat des Handels aus 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlsäure und 15 Wasser.

Das officinelle kohlensaure Ammoniak bildet ein völlig weißes, vollkommen trocknes Salz, das gemeiniglich in Massen vorkommt, die ein feinerig

Krystallinisches Gefüge haben und sehr hart sind, an der Luft aber efloresciren und zerfallen. Es ist, wie erwähnt,  $(\text{NH}^3)^2\text{Ü}^3 + 2\text{H} = 1485,217$ , und enthält nach der Rechnung in 100 Th.: Ammoniak 28,92, Kohlensäure 55,91, Wasser 15,17. Bei nachlässiger Aufbewahrung verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak, und es bleibt das zweifache Salz zurück. Ein solches Salz wird, als weniger Ammoniak enthaltend, eine geringere Menge Säure zu seiner Sättigung bedürfen, was auf pharmaceutische Zubereitungen von Einfluß ist. Das gewöhnliche kohlen saure Ammoniak zeigt einen sehr starken ammoniakalischen Geruch, der aber nichts unangenehmes Brenzlich-liches besitzen darf. Erhitzt muß es sich vollständig verflüchtigen, ohne den geringsten Rückstand zu lassen; bleibt ein Rückstand, oder wird der Platinlöffel während der Verflüchtigung schwarz, so ist das Salz nicht rein. In Wasser muß es sich vollkommen auflösen und eine völlig farblose Auflösung geben, die mit Silberauflösung einen Niederschlag erzeugt, der in Salpetersäure vollkommen wieder auflöslich seyn muß, sonst enthält es Salmiak; salzsaures Kali und Natron bleiben schon bei dem Verflüchtigen zurück. Schwefelsaure Salze werden durch den Niederschlag angezeigt, welcher in der mit Salzsäure saturirten Ammoniaklösung durch Baryt-ösolution hervorgebracht wird. Die mit Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirte Auflösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Blutlaugensalz keine Trübung, Fällung oder Färbung erleiden, sonst deutet dieses einen Metallgehalt an.

Das kohlen saure Ammoniak wird für sich selten in Pulverform verordnet, es geht aber in mehrere Präparate ein.

**\*\* Ammonium carbonicum pyro-oleosum. Brenzlich-öliges kohlen saures Ammoniak.**

(Sal volatile Cornu Cervi. Flüchtig-tes Hirschhornsalz.)

Das brenzlich-ölige kohlen saure Ammoniak ist schon seit geraumer Zeit bekannt, als man nämlich die Producte der Verbrennung thierischer Körper einer genauen Untersuchung zu unterwerfen anfang. Man gewann es vorzugsweise durch die trockne Destillation des Hirschhorns, daher es den Namen flüchtig-tes Hirschhornsalz erhielt.

Am vortheilhaftesten wendet man zu der trocknen Destillation eine eis-ferne tubulirte Retorte an, welche man mit thierischen Theilen, als Hufen von Pferden, Kühen, Schafen, Hörner, Knochen u. s. w. bis zum vierten Theile anfüllt, und hierauf den Tubulus mit einem aus gestoßenen Schmelztiegelsherben oder Sand und Volus gefertigten Teige völlig luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverbiröfen und verbindet den Hals derselben mit einer schicklichen Vorlage ebenfalls luftdicht, doch muß für eine Oeffnung gesorgt werden, durch welche die während der Destillation erzeugten Gasarten entweichen können. Dies kann nun bei einer

tubulirten Vorlage leicht geschehen, wenn man in den Tubulus derselben den kürzeren Theil einer zweischenkligen Röhre kittet, deren anderer Theil in ein Gefäß mit Wasser, oder bei Vereitung im Großen noch besser unter den Rost des Feuerraums geleitet wird, indem die sich entwickelnden Gasarten dann verbrennen, und auf diese Weise zur Ersparung des Brennmaterials beitragen. In diesem Falle bedient man sich einer blechernen Röhre, welche mit der Vorlage verbunden ist.

Man giebt im Anfange nur sehr mäßiges Feuer, das nur nach und nach etwas verstärkt wird. Es erscheint in der Vorlage ein weißer Anflug, welcher bei seiner Vermehrung immer mehr ins Gelbe fällt. Zugleich geht eine wässrige Flüssigkeit nebst einem braunen überliechenden empyreumatischen Oele über. Es entbinden sich Gasarten, welche viel empyreumatisches Del in Dunstform mit sich fortführen, und dadurch nicht nur den sehr ekelhaften Geruch, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Del veranlassen. Größtentheils kann man dies verhindern, wenn man die gasförmigen Flüssigkeiten durch Wasser streichen läßt, in welchem das meiste Del sich abkühlt, und in tropfbar flüssiger Form über dem Wasser schwimmt. Oft entweicht auch eine nicht unbedeutliche Menge des Salzes in Dunstform, welches auch von dem Wasser aufgenommen wird. Dieses erreicht man vollständig, wenn man das Gas durch drei Flaschen streichen läßt. Die Feuerung wird so lange fortgesetzt, bis die Vorlage warm wird, wo zuletzt das Feuer bis zum Glühen der Retorte verstärkt, und so lange damit fortgefahren wird, bis die von neuem erwärmte Vorlage bei diesem Feuersgrade sich wieder abkühlt. Jetzt ist die Destillation als beendigt anzusehen. Man läßt daher alles erkalten.

Die Flüssigkeit enthält kohlen-saures Ammoniak mit empyreumatischem Oele verunreinigt (Liquor Ammonii pyro-oleosi), das Del ist das Oleum animale foetidum. Das im obern Theile der Vorlage angestogene Salz enthält noch zuviel empyreumatisches Del beigemischt, und muß mit der doppelten Menge trockenem weißen Bolus, dessen Thonerde das Del mechanisch bindet, zurückhält und nur den ätherischen Theil desselben entläßt, gemengt, und einer nochmaligen Sublimation im Sandbade unterworfen werden, wozu man sonst, doch weniger paflich, das Salz mit gleichen Theilen Kreide zu mengen pflęgte. Das jetzt gewonnene Sublimat wird in einem gut verstopften und mit Blase verbundenen Gefäße aufbewahrt. Der Rückstand in der Retorte von der ersten Destillation ist die thierische Kohle (Ebur ustum nigrum).

Die thierischen Substanzen sind aus denselben entfernten Bestandtheilen, wie die vegetabilischen, zusammengesetzt, d. h. aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen hier aber noch der Stickstoff kommt, ein Bestandtheil, welcher sich nur selten und gleichsam ausnahmsweise im Pflanzenreiche findet, wogegen er im Thierreiche einheimisch ist. Durch das Zusammentreten dieser Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen werden nun auch die verschiedenen Producte der trocknen Destillation gebildet, und da nun Am-

moniak, wie wir gesehen haben, aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, so kann es auch nur da gebildet werden, wo Stickstoff zu den letzten Bestandtheilen des zerstörten Körpers gehört. Daher eignen sich nur thierische Substanzen zur Gewinnung des Ammoniaks, indem der Stickstoff in denjenigen vegetabilischen Stoffen, wo er sich findet, doch nur in geringer Menge vorhanden ist, so daß das etwa erzeugte Ammoniak in der zugleich mit erzeugten Essigsäure aufgelöst wird. Das Ammoniak ist demnach hier Product, nicht Educt, wie bei der Zerlegung des Salmiaks durch Kreide. Auch bildet sich bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe aus dem Kohlenstoffe, Stickstoffe und Wasserstoffe bald mehr bald weniger Blausäure, welche sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit findet.

Das flüchtige Hirschhornsalz sieht gelblichweiß aus, riecht und schmeckt unangenehm nach dem ätherisch-thierischen Oele; es löst sich in Wasser etwas schwieriger auf, als das reine kohlen-saure Ammoniak. Gegen die Reagentien, mit denen man die Reinheit des Präparats prüft, verhält es sich wie das vorige.

Das hier gewonnene brenzlich-ölige kohlen-saure Ammoniak ist von dem reinen kohlen-sauren Ammoniak nur durch den Gehalt an ätherischem brenzlichem thierischem Oele verschieden, dessen Gehalt jedoch etwas verschieden ausfallen kann. Man hat daher, um ein stets gleichförmiges Präparat zu erhalten, vorgeschlagen, 32 kohlen-saures Ammoniak mit 1 Th. ätherischem thierischen Oele zu mischen, und das Ganze bei mäßigem Feuer zu sublimiren.

Man giebt dieses Salz in Pulver und Pillenform, auch wohl in Tropfen und Mixturen, wobei man sowohl Säuren als erdige und metallische Salze, die durch dasselbe zersezt werden, zu vermeiden hat.

### Ammonium muriaticum depuratum. Gereinigtes salzsaures Ammoniak.

(Sal Ammoniacum depuratum. Gereinigter Salmiak. Hydrochloras ammonicus depuratus. [Chloretum Ammonii.].)

Das rohe salzsaure Ammoniak werde in einer hinreichenden Menge warmen Wassers aufgelöst. Das Aufgelöste werde filtrirt, und verdampfe in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße über mäßigem Feuer. Dann werde es zur Krystallisation bei Seite gestellt, und diese Operation werde so lange wiederholt, als weiße Krystalle entstehen. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt.

Man sehe darauf, daß sie nicht mit Zinn verunreinigt seyen, was durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, und durch die

Auflösung des Präcipitats in schwefelwasserstoffiger Ammoniakflüssigkeit zu erkennen ist.

Die Auflösung des rohen sublimirten Salmiaks geschieht nicht allein, um die etwanigen mechanisch beigemengten Unreinigkeiten abzuschneiden, sondern auch, weil der Salmiak in kleinen Krystallen ausgeschieden sich viel bequemer zerreiben läßt, als der sublimirte, welcher einer gewissen bereits im ersten Theile S. 66. erwähnten Elasticität halber, vermöge welcher die Theilchen unter der Keule ausweichen, schwer zu pulvern ist. Man bringt zu diesem Zwecke in einer Schale von Porzellan oder Sanitätsgeschirr reines Wasser zum Sieden, trägt unter fleißigem Umrühren zerstoßenen Salmiak hinein, so lange als noch etwas aufgelöst wird. Die Auflösung wird dann heiß filtrirt, und zum Erkalten hingestellt, worauf der größte Theil des aufgelösten Salzes in Krystallen anschießt. Die davon abgegossene Lauge wird wieder zum Kochen erhitzt, abermals so viel Salmiak aufgelöst, als sich in der Hitze aufzulösen vermag, und wie vorhin verfahren. Die letzte Lauge raucht man zur Trockne ab, und hebt den Rückstand als unreinen Salmiak zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit auf.

Die Bestandtheile dieses Salzes, Ammoniak und Salzsäure, wurden erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von Boyle entdeckt, der es aus Harngeist und Salzsäure zusammensetzen lehrte. Um die Zusammensetzung dieses Salzes nach Berzelius's Theorie verstehen zu können, ist Folgendes zu bemerken. Bei den Verbindungen des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren finden wir, daß der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden (siehe Ammonium carbonicum depuratum), und daß folglich ein solches Salz, ähnlich wie die aus wirklichen einfachen Metallen, aus dem zusammengesetzten Metalle Ammonium und einem Salzbildner besteht (siehe die Einleitung). Ein Volum gasförmige Chlornwasserstoffsäure z. B. verbindet sich mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium (d. h. dem aus Ammoniak und Wasserstoff zusammengesetzten Metall) besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muß. Das Verhältniß zwischen dem Ammoniak und dem Wasserstoff der Chlornwasserstoffsäure ist von der Art, daß daraus Ammonium entsteht. Das Chlornwasserstoffgas enthält nämlich sein halbes Volum Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält  $1\frac{1}{2}$  mal sein Volum Wasserstoffgas, d. h. 3mal so viel als das saure Gas. Um aber Ammoniak in Ammonium umzuwandeln, muß ersteres den dritten Theil von dem Wasserstoffgas, welches es schon enthält, noch in sich aufnehmen, und dieser wird ihm gerade durch das Chlornwasserstoffgas dargereicht; das Ammoniak wird dadurch zu metallartigem Ammonium, welches sich nun mit dem Chlor von dem zersehten Chlornwasserstoffgas zu Chlorammonium verbindet. Dadurch ist erklärlich, daß Ammoniak sich zwar mit Chlornwasserstoff, aber nicht mit Chlor, wenn nicht

eine Zersetzung vorhergegangen ist, vereinigt; eben so wenig, wie sich Kali mit Chlor vereinigt, wohl aber Kalium mit Chlor, und Kali mit Chlorwasserstoff. Kommt Ammoniak mit Chlor in Berührung, so wird ersteres zerlegt in Stickstoff und metallartiges Ammonium; ersteres bleibt gasförmig, letzteres bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniß der beiden Bestandtheile des Ammoniaks — Stickstoff und Wasserstoff — wird nämlich dahin ungeändert, daß der Gehalt an Wasserstoff um ein Drittel vermehrt (Ammonium), und eben dadurch der vorher gebunden gewesene Stickstoff frei wird. Dieses geht aus folgenden Versuche hervor: Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne daß etwas davon umhergeworfen wird. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäßes befürchten sollte. Ist die Ammoniakflüssigkeit verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer und mit langsamer Entwicklung von Stickstoffgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann. Ein Theil Ammoniak giebt nämlich seinen Wasserstoff ab, um mit einem andern Theile Ammoniak Ammonium zu bilden, wobei Stickstoff frei wird.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniums oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Bereitung des reinen und kohlenfauren Ammoniaks bedienen, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor aus dem Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor zu Calcium reducirt wird. Der Wasserstoff aber, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, ist genau hinreichend, um den Antheil Kalk zu Calcium (das metallische Radical der Kalkerde) zu reduciren, welcher zur Neutralisirung desjenigen Antheils Chlor, womit das Ammonium verbunden war, erforderlich ist. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniak und Wasser. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur, und wird flüchtiges Alkali, aber nicht durch Oxydation einer metallischen Basis, wie bei dem Kali und Natron, sondern dadurch, daß  $\frac{1}{2}$  seines Wasserstoffs, welches sich vom Ammonium trennt, durch den Sauerstoff der Kalkerde zu Wasser wird.

Der Salmiak krystallisirt in weißen, federartigen, biegsamen Krystallen und langen vierseitigen Pyramiden. Sein spec. Gew. ist 1,450. Er hat einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack, ist luftbeständig, läßt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen und ohne zersezt zu werden, sublimiren, löst sich in 2,72 kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, in Weingeist sehr wenig auf. Auf glühende Kohlen gestreut theilt er der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt giebt er 16,78 Proc. Wasser. Kalium, Zink, Eisen entbinden daraus Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Er wird aus gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäurem Gase und Ammoniakgas gebildet, die sich unter Wärmeentwicklung zu Salmiak

verdichten. Als salzsaures Salz betrachtet ist der Salmiak  $\text{NH}^3 + \text{ClH} = 669,603$ , und besteht hiernach aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Salzsaure; als Chlorammonium ist er  $\text{NH}^3 \text{Cl} = 669,603$ , und besteht dann aus 33,82 Ammonium und 66,18 Chlor.

Der käufliche krystallisirte Salmiak ist nicht als rein zu betrachten, sondern häufig durch schwefelsaures Natron, von der Bereitung herrührend, (1. Th. S. 61.), verunreinigt, was bei dem sublimirten nicht eintreffen kann, daher dieser zum Auflösen und Krystallisiren anzuwenden ist. Ein guter Salmiak muß trocken und völlig neutral seyn, und eine vollkommen weiße Farbe haben. Ist er gefärbt, so deutet dies auf Beimischungen, hat er z. B. eine schwärzliche Farbe, so deutet dies auf einen Gehalt an Kohle oder empyreumatischem Oele. Er muß sich ohne allen Rückstand verflüchtigen, ohne dabei in Fluß zu kommen; der in Hüten vorkommende krystallisirte Salmiak hinterläßt oft 10 Proc. Kochsalz oder Glaubersalz oder beide. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung zeigt der mit Silberauflösung entstandene käsige Niederschlag (Chlor Silber) Kochsalz oder salzsaure Talkerde, der durch salzsaure Barytauflösung erzeugte Niederschlag (Schwerspath) Glaubersalz oder Bittersalz an. Der Salmiak kann aber auch mit schwefelsaurem Ammoniak verunreinigt seyn und in diesem Falle wird sich der Salmiak völlig verflüchtigen, die Auflösung desselben würde aber doch durch Barytauflösung gefällt werden. Ist der Rückstand in Wasser gar nicht auflöslich und von rother Farbe, so deutet dies auf Eisen, welches vom Zerstoßen im eisernen Mörtel herrühren kann; und in diesem Falle wird schon der Salmiak selbst eine mehr oder weniger gelbe Farbe haben, auch wird die Auflösung desselben durch Galläpfelinctur eine schwärzliche Farbe erhalten. Sollte der Rückstand Kupfer seyn, etwa vom messingenen Mörtel herrührend, so wird Ammoniak davon eine blaue Farbe annehmen, auch die Salmiakauflösung durch blausaures Eisenkali roth gefällt werden. Eine Verunreinigung mit Blei, die wohl nicht häufig vorkommen möchte, deren jedoch Meißner (Berl. Jahrb. XXIX. 1. S. 291.) erwähnt, indem er einen auf das Pfund 12 Gran betragenden Rückstand in weißen sehr kleinen Nadeln beim Auflösen des Salmiaks in Wasser als Chlorblei erkannte, wird durch Schwefelwasserstoffwasser entdeckt. War der Niederschlag braunes Schwefelzinn, so ist dieses in Hydrothionammoniak auflöslich.

Der Salmiak wird in der Medicin sowohl innerlich als äußerlich angewandt; beim innerlichen Gebrauche wird der stechende Geschmack desselben am besten durch Laktrizenast oder Laktrizenholz versteckt. Dabei muß man sich hüten, ihn mit firen Alkalien, Kaltwasser oder auch solchen alkalischen Salzen zusammenzubringen, die eine schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsaure enthalten, als essigsaures, weinsaures Kali, aber auch nicht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Erd- und Mittelsalzen dieser Säuren, wie Alaun &c. Außerlich ist der Salmiak in Wasser, Essig und Weingeist aufgelöst als ein sehr wirksames Mittel bei Contusionen und Quetschungen be-

währt. In den Gewerben wird der Salmiak beim Löthen und Verzinnen gebraucht, um die Oberfläche des Metalls gegen die Oxydation zu schützen, wozu jedoch auch der unreine Salmiak anwendbar ist.

**Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum.** Eisenhaltiges salzsaures Ammoniak.

(Flores Salis ammoniaci martiales. Eisenhaltige Salmiakblumen. Hydrochloras ammoniacus cum Sesquichloreto Ferri. [Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri].)

Nimm: gereinigtes salzsaures Ammoniak acht Unzen,  
oxydirte salzsaure Eisenauflösung anderthalb Unzen.

Löse sie auf in  
einer hinreichenden Menge destillirten  
Wassers.

Das Filtrirte setze nach der Abdunstung zur Krystallisation bei Seite, und wiederhole diese Operation so lange als deutliche Krystalle erhalten werden. Sämmtliche pomeranzengelbe gesammelte und zerriebene Krystalle, die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, bewahre in einem gut verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte auf.

Es sey in drei Theilen Wasser auflöslich, ohne eine zu große Menge Bodensatz zurückzulassen.

Dieses Arzneimittel wird zuerst von Basilius Valentinus in der letzten Hälfte des 15. Jahrhunderts angeführt. Später wurde es von mehreren älteren Chemikern unter allerhand mystischen Namen angeführt, als: philosophische Säure, aroma Philosophorum, flos auri u. s. w. Die Bereitung dieses Mittels war außerordentlich kostspielig und umständlich, und blieb es bis auf die neuere Zeit, bis im Jahr 1787 Schieler ein Verfahren beschrieb, dieses Salz dadurch zu bereiten, daß 1 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit  $\frac{1}{2}$  einer mit Eisen gesättigten Salzsäure zur Trockne eingedickt wurde, da es früher immer durch Sublimation aus Blutstein oder Crocus martis adstringens mit Salmiak dargestellt wurde, wodurch man eine verschieden geschichtete Masse erhielt, die zu Pulver gerieben wurde. 1804 gab Nolloff das Verfahren an, das Salz aus der wäßrigen Auflösung durch Krystallisation zu gewinnen, wodurch er ein stets gleiches Präparat darzustellen hoffte. Dieses Verfahren hat mit zweckmäßiger Abänderung unsere Pharmatopöe angenommen.

Das vorgeschriebene Verfahren ist einfach, und bedarf keiner weitern Erläuterung. Die Vorschrift zur Bereitung der oxydirten salzsauren Eisenauflösung findet man unter Liquor Ferri muriatici oxydati angegeben, und man hat nur darauf zu sehen, daß das Eisen in dieser Auflösung völlig oxydirt (doppelt Chloreisen) sey, weil sonst das Präparat nicht die gebörige Farbe zeigt. Nach dem Verdampfen schießt das Salz in schönen rubinrothen kubischen Krystallen an, die ihrer hohen Farbe ungeachtet kaum 2 Proc. Eisenchlorid enthalten, und in denen Salmiak und doppelt Chloreisen sich zu einer Doppelverbindung vereinigt haben, die aber nach dem Mengenverhältniß der beiden Salze verschieden ausfällt, nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt, und überhaupt so lose ist, daß sie durch Umkrystallisiren völlig getrennt werden kann, so daß man dadurch reinen Salmiak erhält und der geringe Eisengehalt in der Auflösung zurückbleibt. Berzelius ist daher geneigt, dieses Salz weniger für ein wirkliches Doppelsalz, als für eine gleichzeitige Krystallisation beider Salze zu halten.

Der eisenhaltige Salmiak bildet ein Pulver von orangengelber Farbe, welches safranartig riecht, stechend und zusammenziehend schmeckt, aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, und sich in Wasser beinahe vollständig auflöst. Bleibt ein Rückstand, so enthielt die Eisenauflösung einfach Chloreisen, Eisenchlorür (salzsaures Eisenoxydul), welches sich bei der Berührung mit der Luft während des Abdampfens zersetzte, und nun bei der Auflösung des Salzes ein basisches Salz gebildet haben, wenn bei der Verdampfung eine zu starke Hitze angewendet worden war, wobei sich Chlornwasserstoffsäure verflüchtigte. Ferner erleidet dieses Präparat eine Veränderung durch das Sonnenlicht, es wird heller, eben so, wie wir es an dem Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus sehen. Andererseits muß aber das Präparat nicht freie Chlornwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstabe beim Darüberhalten weiße Dämpfe (Salmiak) bildet. Mit Aetzammoniak muß es einen hinlänglichen rothbraunen Niederschlag geben. Sollte unreines kupferhaltiges Eisen zur Bereitung der Eisenauflösung angewendet worden seyn, so wird ein in die Auflösung hineingestellter blanker Eisenstab in kurzer Zeit sich mit Kupfer überziehen.

Da dieses Präparat aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, so läßt es sich nicht gut in Pulver oder Pillenform verordnen, wogegen es in der Auflösung sich am besten geben läßt, wobei aber alle adstringirende Mittel, die das Eisen niederschlagen, und alle bei Ammonium muriaticum depuratum erwähnten Substanzen, die den Salmiak zersetzen würden, vermieden werden müssen.

**Aqua Amygdalarum amararum.** Bittermandelwasser.

Nimm: bittere Mandeln zwei Pfund.

Zu den gut zerstoßenen und durch ein Sieb durchgeschlagenen  
gieße allmählig unter dem Reiben hinzu

Brunnenwasser zehn Pfund,

höchst rectificirten Weingeist vier Unzen.

Laße sie in einem gut verschlossenen Gefäße zwölf Stunden hin-  
durch stehen. Dann werden sie in eine Destillirblase geschüttet  
und zwei Pfund abdestillirt. Dieses trübe, mit der giftigen  
Blausäure sehr angeschwängerte Wasser bewahre in gut verschlos-  
senen Flaschen vorsichtig auf.

Vier Unzen müssen, nach Hinzumischung einer hinreichenden  
Menge von Aetzkalilauge, dann von salzsaurer oxydirter Eisen-  
auflösung, und endlich von Salzsäure, fünf Gran blausaures Ei-  
sen geben.

Die Destillation der Wässer geschieht im Allgemeinen in den bekann-  
ten Destillirblasen. Die Blase ist von Kupfer, muß aber stets inwen-  
dig gut verzinnt seyn. Der Helm ist am besten von reinem englischen  
Zinn, weil durch die flüchtigen Theile, die aus den Pflanzen mit den  
Wasserdämpfen zugleich mit hinübergeführt werden, eine Verunreini-  
gung der Wässer mit Kupfer herbeigeführt werden kann. Zu vielen De-  
stillationen ist ein zinnerner Helm und dergleichen Kühlröhre unerläß-  
lich, daher wenigstens eine mit solcher Vorrichtung versehene Blase vor-  
handen seyn muß. Der Kühlapparat ist gewöhnlich ein Kühlfaß, doch  
kann die Abkühlung der Dämpfe auch durch andere Vorrichtungen be-  
wirkt werden, von denen vorzüglich Temlich's Refrigerator Erwäh-  
nung verdient. (Buchn. Repert. XXIV. S. 432. und XXVI. S. 456.  
Vergl. hierüber ferner: Schraders Apparat in Trommsd. N. J. I.  
4. S. 266.; Fleischl in Buchn. Repert. XIV. S. 26.)

Beim Destilliren wird die Blase, die nicht nur selbst gehörig rein seyn,  
sondern deren Helm und Kühlröhre auch vor dem jedesmaligen Gebrauche  
nochmals ausgespült werden muß, aus den bei Aqua destillata anzufüh-  
renden Gründen, nicht über  $\frac{2}{3}$  angefüllt, damit die kochende Flüssigkeit  
nicht übersteige, sie muß jedoch auch so viel Wasser enthalten, daß, nach-  
dem die verlangte Menge abgezogen worden ist, doch noch hinlängliche  
Flüssigkeit bleibe, damit nicht die Masse anbrenne, und das Destillat einen  
emphysematischen Geruch erhalte. Man sucht die Flüssigkeit möglichst bald  
zum gelinden Aufkochen zu bringen, dämpft dann aber sogleich etwas das  
Feuer, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Feuer wird jetzt mäßig und  
gleichförmig unterhalten, so daß die Flüssigkeit beständig kocht, und das  
Destillat in einem dünnen Strahle abfließt. Der Kühlapparat muß aber  
vollkommen im Stande seyn, die Dämpfe zu verdichten, und zugleich so  
abzutühlen, daß das Destillat nicht warm gehe. Wenn nämlich die Dämpfe

nicht vollständig im Kühlapparat erkalten, sondern noch warm in die Vorlage gelangen, welches auch bei sonst gutem Kühlapparat durch zu sehr übereilte Destillation bewirkt wird, so verderben die destillirten Wässer leicht, werden bald zähe und verlieren den Geruch. Besteht der Kühlapparat in einem Kühlfasse, und erlaubt es die Dertlichkeit, so kann man das Wasser in dem Kühlfasse stets kalt dadurch erhalten, daß man aus einem hochgestellten Behälter kaltes Wasser durch ein Rohr auf den Boden des Kühlfasses leitet, während das leichtere warme Wasser oben abgeleitet wird. Wo diese Vorrichtung nicht anzubringen ist, muß man das warme Wasser aus dem obern Theile des Kühlfasses fleißig ablassen, und kaltes hinzutragen. Wenn das destillirte Wasser ätherisches Oel enthält, so muß dieses gehörig abgefondert, und dann das Wasser durch ein reines weißes Colatorium geseiht werden. Ist das destillirte Wasser in mehreren Flaschen vertheilt, so muß es vor dem Aufbewahren gemischt werden.

Die Substanzen, welche zur Bereitung der destillirten Wässer dienen sollen, müssen von untadelhafter Beschaffenheit seyn, auch vorher zerschnitten oder zerstoßen werden; wenn sie von sehr harter Beschaffenheit sind, so ist eine der Destillation vorhergehende Maceration erforderlich, die auch durch andere Rücksichten geboten werden kann.

Die frisch destillirten Wässer haben häufig einen unangenehmen Geruch, der sich beim Aufbewahren in nur mit Papier verbundenen Kannen oder Flaschen im kühlen Keller sehr verbessert und auch stärker wird. Werden sie in recht fest verstopften Flaschen aufbewahrt, so verderben die Wässer, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur um so früher. Doch darf dies Aufbewahren nicht leicht über ein Jahr gehen, weil die destillirten Wässer zu lange aufbewahrt verderben. Licht, Luft und Wärme befördern dieses Verderben sehr, daher in den Apotheken selbst nur kleine, dem Verbräuche angemessene Quantitäten gehalten werden müssen. Mehrere Wässer, wie Lindenblüth-, Lilien-, Löffelkrautwasser u. s. w. halten sich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit, und können darum nie lange vorrätzig gehalten werden; bei andern, wie beim Rosenwasser, wird der Geruch mit der Länge der Zeit bis auf einen gewissen Punkt angenehmer.

Um das baldige Verderben der destillirten Wässer möglichst zu verhüten, welches vorzüglich durch die bei der Destillation mit übergerissenen schleimigen Theile eingeleitet und befördert wird, hat man solche Vorrichtungen vorgeschlagen und ausgeführt, in welchen die ausziehenden Substanzen nicht mit dem Wasser selbst in Berührung kommen, sondern nur von den Dämpfen des kochenden Wassers durchdrungen werden, welche durch die nachfolgenden verdrängt mit den flüchtigen Theilchen der der Destillation unterworfenen Substanzen beladen in den Helm sich erheben und übergehen. Dieser Zweck kann nun dadurch erreicht werden, daß man in dem obern Theile der Blase auf einem angebrachten Ringe ein fein durchlöcherteres metallenes Sieb ruhen läßt, welches zur Aufnahme der ausziehenden Substanzen bestimmt ist, oder man leitet die heißen

Wasserdämpfe in ein zweites mit dieser Vorrichtung, wie die Blase mit einem Helme versehenes Gefäß von Holz, und dieser zweite Helm wird erst mit dem Kühlfasse in Verbindung gesetzt. (Vogel in Brandes's Archiv XXI. S. 42.; vergl. auch Firnhaber und Büchner in Brandes's Archiv VII. S. 98. und 284.)

Man hat aber auch große Kochapparate eingerichtet, bei denen die Benutzung der Wasserdämpfe zu vielen gleichzeitigen Operationen ausgeführt worden ist, daß sie nämlich zur Bereitung der Infusionen und Decocte, zur Abdampfung der Extracte und Salzlösungen, zur Bereitung der destillirten Wässer dienen, und wobei das einfache destillirte Wasser in hinreichender Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Ein solcher Apparat ist der von Zeise angegebene (Beiträge zur Nuhanwendung der Wasserdämpfe 1826.). Als besonders brauchbar hat sich aber der von Veindorff in Frankfurt am Main angegebene Koch- und Destillirapparat erwiesen, wovon eine Beschreibung und Abbildung sich findet in Geiger's Magazin XI. 1825. S. 174. u. 291. und XIV. 1826. S. 390. Vergl. auch Brandes's Archiv XIV. S. 241. Zweckmäßige Veränderungen und Verbesserungen dieses Apparats von Cullenberg und Dr. R. Brandes findet man noch in den sehr lesenswerthen Abhandlungen angegeben in Brandes's Archiv XVI. S. 69.; XXI. S. 140. u. 152. Vorzüglich empfehlenswerth scheint der von Dyck (Buchn. Repert. XXIX. S. 91.) ausgeführte und beschriebene Apparat zu seyn.

Die Güte der destillirten Wässer besteht im Allgemeinen darin, daß sie farblos, dünnflüssig und nicht durch herumschwimmende Fäden und Flocken getrübt sind, daß sie den Geruch und Geschmack der Substanzen, aus denen sie bereitet sind, in hohem Grade und rein besitzen, da sie eigentlich als Lösungen ätherischer Oele und flüchtiger Stoffe in Wasser oder wäfrigem Weingeiste zu betrachten sind, und daß sie nicht brenzlich riechen. Werden sie wiederholt über eine frische Menge derselben Substanz abgezogen, um sie noch mehr mit dem destillirbaren Stoffe dieser Substanz zu beladen, so wird diese Operation das Cohobiren, die Producte selbst werden cohobirte Wässer (Aquaes cohobatae) genannt.

Zur Bereitung des Bittermandelwassers werden zwei Pfund bittere Mandeln zerstoßen und durch ein Sieb geschlagen. Ohne Nachtheil kann von diesen das fette Del kalt abgepreßt werden, denn dieses kalt gepresste Del nimmt auch nicht eine Spur des in den bitteren Mandeln enthaltenen ätherischen blausäurehaltigen Oels in sich auf, sondern dieses bleibt unverfälscht bei den übrigen Bestandtheilen der Mandeln zurück, nur muß durchaus alle Wärme bei dem Abpressen vermieden werden, in welchem Falle nämlich ein blausäurehaltiges fettes Del erhalten würde. Die jetzt rückständige Mandelmasse wird mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser und Weingeist in kleinen Zusätzen zerrieben, gemischt, und dann in einem gut verschlossenen Gefäße 12 Stunden hindurch stehen gelassen, wodurch die Flüssigkeit Zeit erhält, recht auflösend auf die Mandelsubstanz einzuwirken.

Hierauf werden aus der gut verklebten Destillirblase zwei Pfund Flüssigkeit abgezogen. Zuerst gehen die weingeistigen Theile mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln reich beladen, aber klar über; die nachfolgende wäsrige Flüssigkeit, gleichfalls mit ätherischem Oele beladen, verdünnt allmählig den zuerst übergegangenen Weingeist, so daß dieser nun nicht mehr alles ätherische Oel aufgelöst erhalten kann, daher wird denn das Destillat trübe, welches ohne den Gehalt an Weingeist die Menge des ätherischen Oels gar nicht erhalten könnte, sondern einen Theil desselben ausscheiden lassen würde.

Das ätherische Oel der bittern Mandeln enthält Blausäure, und diese ist als der vorzüglich wirksame Bestandtheil desselben, und demnach auch des destillirten Wassers, anzusehen, wenn gleich auch das ätherische Oel als solches nicht unberücksichtigt bleiben darf, wodurch sich diese beiden Präparate von der reinen Blausäure unterscheiden. Da jedoch die Blausäure ohne Bedenken als der vorzüglich wirksame Bestandtheil dieser Zubereitungen angesehen werden muß, so wird auch bei einer Prüfung auf die Güte des destillirten Wassers besonders der Gehalt an Blausäure zu berücksichtigen seyn, deren Menge durch die Menge des erzeugten Berlinerblaus bestimmt und angegeben wird, auf die bei *Acidum hydrocyanicum* erörterte Weise. Um jeder möglichen Verschiedenheit dieses Wassers, von einer etwa verschiedenen Beschaffenheit der bittern Mandeln herrührend, zu begegnen, hatte Schrader (Berl. Jahrb. XXII. S. 117.) vorgeschlagen, es aus dem ätherischen Oele der bittern Mandeln in dem Verhältnisse von einer Drachme auf anderthalb Unzen Alkohol und sechzehn und eine halbe Unze destillirtes Wasser zu mischen, und als *Aqua hydrocyanica vegetabilis* aufzubewahren.

Das Bittermandelwasser sieht etwas milchig aus, hat den bekannten Geruch der Blausäure in hohem Grade, und erfordert sowohl bei der Aufbewahrung als bei der Anwendung wegen der giftigen Blausäure Vorsicht.

### Aqua aromatica. Gewürzhaftes Wasser.

Nimm: Salbeifraut acht Unzen,  
 Rosmarinfraut,  
 Pfeffermünzkräut,  
 Lavendelblumen, von jedem vier Unzen,  
 Fenchelsaamen,  
 Zimtcassia, von jedem zwei Unzen.

Nachdem diese zerschnitten und zerstoßen worden, werden aufgegossen

rectificirter Weingeist sechs Pfund,  
 Brunnenwasser zwanzig Pfund.

Macerire es vier und zwanzig Stunden hindurch, und ziehe durch

Destillation zwölf Pfund ab. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey trübe, von starkem gewürzhaftem Geruche.

Dieses destillirte Wasser ersetzt die Aqua cephalica, Aqua s. Balsamum Embryonum, Kinderbalsam, Mutterkasser. Es sieht milchig aus, und hat einen starken gewürzhaften Geruch und Geschmack. In früherer Zeit ist es sehr häufig von den Frauen zur Zeit der Schwangerschaft innerlich genommen worden, jetzt wird es mehr zum Waschen des Leibes angewandt, ist jedoch überhaupt ziemlich außer Gebrauch gekommen.

**Aqua Asae foetidae. Stinkasandwasser.**

Nimm: Stinkasand drei Drachmen,  
giese

eine hinreichende Menge Brunnenwasser auf, und laß bei der Destillation sechs Unzen übergehen.

Es sey trübe.

Es enthält das Aetherische des Stinkasands, welches ihm das trübe milchige Aussehen ertheilt.

**Aqua Asae foetidae composita. Zusammengesetztes Stinkasandwasser.**

(Loco Aquae foetidae Pragensis. Statt des Prager stinkenden Wassers.)

Nimm: Stinkasand,

Angelicawurzel,

Kalmuswurzel, von jedem drei Drachmen.

Nachdem sie zerschnitten worden, giese auf

Brunnenwasser eine hinreichende Menge,

höchst rectificirten Weingeist drei Drachmen.

Durch Destillation ziehe sechs Unzen über. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen.

Es ist trübe, wenigstens im Anfange.

Das eigentliche prager Stinkwasser wurde nach einer in der sächsischen Pharmacopöe enthaltenen, mit der hier bald bei Aqua foetida antihysterica folgenden beinahe übereinstimmenden, bei weitem kostspieligeren und zusammengesetzteren Vorschrift bereitet, nach welcher Galbanum, Stinkasand, russisches Bibergeil, Valeriana, Myrrhe, Campher, Galgant, Cubeben, Cascarille, Zimmtcassia blumen, Gliederblumen, Rosmarinblumen, Kamillen,

Krauseminze, Raute, Schafgarbe, der Destillation mit Wasser unterworfen wurden; indessen wird sich diese kostspielige Vorschrift wohl durch die in der Pharmacopöe gegebene ersetzen lassen. Die Wirksamkeit desselben wird durch den Gehalt an ätherischem Oele von den angewandten Substanzen bedingt.

### Aqua Calcariæ. Kalkwasser.

(Aqua Calcis.)

Nimm: frisch gebrannten Kalk ein Pfund.

Allmählig gieße darauf

gemeines Wasser dreißig Pfund.

Nach beendigtem Aufkochen werde das überstehende Wasser klar abgegossen, und in gehörig verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es sey klar, nicht mit abgekochter kohlensaurer Kalkerde.

Die Anfertigung des Kalkwassers geschieht am besten dadurch, daß man auf frisch gebrannten Kalk kaltes Wasser allmählig aufgießt, so daß er sich in Kalkhydrat umändert, welches man dann mit vielem Wasser übergießt und stehen läßt. Heißes Wasser ist zu vermeiden, weil der Kalk die Eigenschaft hat, sich in größerer Menge in kaltem Wasser aufzulösen, als in heißem. 1 Th. Kalkhydrat löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in 6 — 700 Theilen Wasser auf, vom heißem Wasser erfordert es aber 12 — 1300 Theile, daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser beim Aufkochen. Nachdem das Wasser ungefähr 48 Stunden lang mit dem Kalk in Berührung gewesen ist, gießt man es klar ab und verwahrt es in gut verstopften Flaschen. Man kann es jedoch auch, um es immer so stark wie möglich zu haben, in den Flaschen auf etwas Kalkhydrat stehen lassen, und beim jedesmaligen Gebrauche das klare Wasser von oben mit einem Heber abnehmen. Man muß aber zur Bereitung des Kalkwassers nicht Brunnenwasser, sondern Regen- oder Flußwasser anwenden.

Das Kalkwasser ist vollkommen klar und durchsichtig, es hat einen schrumpfenden, schwach alkalischen Geschmack, bräunt das Kurkumepapier bedeutend, und überzieht sich an der Luft mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, welches so lange fortgeht, bis die Kohlensäure aus der Luft den ganzen Kalkgehalt des Wassers niedergeschlagen hat. Wird kohlensaures Gas in das Kalkwasser gebracht, so trübt es sich sogleich stark, und eben aus demselben Grunde wird es auch durch kohlensaure Alkalien stark gefällt, welches also Proben von der guten Beschaffenheit des Kalkwassers sind. Kocht man das Kalkwasser in einer Netorte zur Hälfte ein, und läßt es mit Ausschluß der Luft langsam erkalten, so schießt das Kalkhydrat daraus in kleinen nadel-förmigen Krystallen an. Wenn man das Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, so krystallisirt das Kalkhydrat, wie Gay-Lussac

gefunden hat, in regelmäßigen sechsseitigen Prismen, die aus 1 Mt. Kalk und 1 Mt. Wasser, oder dem Gewichte nach aus 76 Kalk und 24 Wasser bestehen. Das Kalkhydrat ist  $\text{CaH} = 468,498$ .

Die Güte des Kalkwassers wird an den oben angeführten Eigenschaften, und an dem reichlichen rothgelben Niederschlage erkannt, den es in der Auflösung des ätzenden Quecksilbersublimats erzeugt.

Das Kalkwasser wird innerlich und äußerlich für sich gebraucht, indem es nicht leicht eine Beimischung verträgt; mit den fetten Oelen bildet es Liniment, mit dem Quecksilbersublimat die Aqua phagedaenica. Das Kalkwasser ist ein Reagens auf Arsenik, auf Kohlen säure, Phosphorsäure und Quecksilbersublimat. Auf verschiedene Metallsalze, vorzüglich auch die von Blei und Quecksilber, wirkt es auflösend. (Bleisaurer Kalk u. s. w.)

### Aqua Cerasorum. Kirschwasser.

Nimm: getrocknete, zugleich mit den Kernen zerstoßene, saure  
Kirschen drei Pfund,  
Brunnenwasser soviel als genug.

Durch Destilliren ziehe vier und zwanzig Pfund über.

Es rieche nicht zu stark nach bittern Mandeln.

Anmerkung. Niemals darf ein aus bittern Mandeln oder andern Vegetabilien, welche die Blausäure in größerer Menge enthalten, bereitetes Wasser untergeschoben werden.

Das officinelle Kirschwasser wurde häufig aus bittern Mandeln destillirt, wobei man sich des von Trommsdorff angegebenen Verhältnisses bediente, nämlich auf ein Pfund Mandeln zwölf Quart Wasser. Wenn nun auch in den bittern Mandeln wie in den Kirschkernen ein und dasselbe Princip, nämlich die Blausäure, waltet, so ist es doch wichtig darauf zu halten, daß von demselben eine stets gleiche Menge, nicht weniger, nicht mehr, in dem Wasser enthalten sey, es muß also nach der hier gegebenen, leicht ausführbaren Vorschrift in allen Apotheken bereitet werden. Bei Verordnungen muß auf den Blausäuregehalt dieses Wassers Rücksicht genommen werden, bei Kindern hat es bisweilen Convulsionen hervorgebracht.

### Aqua Cerasorum amygdalata. Mandelhaltiges Kirschwasser.

Nimm: getrocknete zugleich mit den Kernen zerstoßene  
saure Kirschen,  
zerstoßene bittere Mandeln, von jedem ein Pfund.  
Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Durch Destilliren ziehe vier und zwanzig Pfund ab.

Dieses Wasser weicht durch einen größeren Gehalt an Blausäure, und durch den Gehalt an dem ätherischen Oele der bittern Mandeln von dem vorigen ab, und erfordert bei der Anwendung schon etwas mehr Vorsicht.

### Aqua Chamomillae. Kamillenwasser.

Nimm: gemeine Kamillenblumen zwei Pfund,  
Brunnenwasser dreißig Pfund.

Laß zwanzig Pfund überdestilliren,

Es sey klar.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

### Aqua Sambuci. Fliederwasser.

Welches eben so klar seyn muß.

Das Fliederwasser ist wegen der, besonders bei heftiger Destillation, mit übergeführten Schleimtheile leicht dem Schleimigwerden und Verderben unterworfen. Um diesem zu begegnen, sind verschiedene Vorschläge gethan, als die Blumen 3 bis 4 Tage vor der Destillation mit milch-warmem Wasser in einem Topfe anzubrühen, in einer Temperatur von 48° R. stehen zu lassen, und sobald sie in Gährung treten wollen, wodurch der Schleim zerstört wird, zu destilliren, oder die Hollunderblumen einzufalzen. Man wird aber auch den Zweck erreichen durch eine vorsichtige Destillation bei gelindem Feuer und sorgfältigem Abkühlen, noch mehr aber, wenn man die Fliederblumen nicht selbst mit dem Wasser in Berührung bringt, sondern nur die Dämpfe des siedenden Wassers hindurchstreichen läßt, was dadurch bewirkt werden kann, daß man bei der gewöhnlichen Destillirblase die Blumen in eine über die Oeffnung der Blase gespannte und sackförmig vertiefte Leinwand legt. Das Destillat muß in nicht zu fest verstopften Gefäßen im Keller aufbewahrt werden.

Gl e i t s m a n n (Kastn. Archiv VIII, S. 224.) bemerkte, daß Hollunderblüthwasser von Quecksilbersublimat getrübt wurde, und aus den deshalb weiter angestellten Versuchen ergab sich, daß in dem Hollunderblüthwasser Ammoniak enthalten war.

### Aqua Cinnamomi simplex. Einfaches Zimtwasser.

Nimm: zerstoßene Zimtcassia ein Pfund,

Brunnenwasser, so viel als hinreichend ist.

Bei der Destillation werden zehn Pfund übergezogen.

Es sey nach einiger Zeit klar.

Frisch bereitetes Zimmtwasser ist gewöhnlich etwas milchig, von starkem, süßem, etwas brennendem Zimmtgeruche und Geschmache, mit der Zeit setzt sich etwas von dem schweren Oele zu Boden, das Wasser wird klarer, aber auch schwächer an Geruche und Geschmache. Es ist ein sehr angenehmes destillirtes Wasser.

Stoekmann (Trommsb. N. J. 1827. XIV. 1. S. 237.) bemerkte in dem Zimmtwasser die Bildung von Benzoesäure, wobei der Zimmtgeruch sich immer mehr verminderte, und das Wasser sauer wurde (vergl. 1. Th. S. 243.). Dieser Gehalt an Benzoesäure in dem Zimmtwasser kann bisweilen Zerfetzungen herbeiführen, z. B. wenn Quecksilbersublimat in Zimmtwasser aufgelöst wird, so erzeugt sich ein flockiger verhältnismäßig bedeutender Niederschlag, der, wie schon Art und Form der Absonderung deutlich zu beweisen scheinen, benzoësaurer Quecksilberoxyd ist. Ein solcher Niederschlag kann Nachtheil herbeiführen.

Ein Zimmtwasser, welches aus den Zimtblüthen (Flores Cassiae) destillirt wäre, ist im Geruche und Geschmache stärker und brennender, und bei weitem nicht so angenehm (1. Th. S. 244.).

### Aqua Cinnamomi vinosa. Weiniges Zimmtwasser.

Nimm: zerstoßene Zimtcassia ein Pfund,  
rectificirten Weingeist zwei Pfund,  
Brunnenwasser so viel als genug.

Es werden neun Pfund abdestillirt, welche gut aufbewahrt werden.

Es ist trübe, mit der Zeit klar.

Dieses Wasser unterscheidet sich vom vorigen durch einen bedeutenden Weingeistgehalt, so daß in jeder Unze desselben 1½ Drachmen, also beinahe 2 Drachmen Weingeist enthalten sind. Auch ist das Verhältniß der Zimtcassia etwas größer, da hier von einem Pfunde Cassia nur neun, dort zehn Pfund Wasser abgezogen werden, so daß es also auch etwas stärker an ätherischem Oele ist, welches hier durch den Weingeist besser in Auflösung erhalten werden kann.

### Aqua Citri. Citronenwasser.

Nimm: Frisches Gelbes von Citronen ein Pfund,  
Brunnenwasser so viel als genug.

Durch Destillation werden zwölf Pfund übergezogen.

Es sey klar.

## \* \* Aqua Cochleariae. Löffelkrautwasser.

Nimm: frisch zerstoßenes Löffelkraut zwei Pfund,  
 Brunnenwasser so viel als genug.  
 Durch Destillation werden zehn Pfund abgezogen.

Dieses Wasser hat einen scharfen Geruch und Geschmack, von dem flüchtigen, scharfen und schweren Löffelkrautöle (1 Lb. S. 362.) herrührend. Der Dunst erregt Thränen der Augen, und auf der Haut bewirkt es Rötze und Entzündung. Dieses Wasser ist aber sehr dem Verderben unterworfen, und da es nur aus dem frischen Kraute bereitet werden kann, so wird es auch nur während eines kleinen Theiles des Jahres angewendet werden können, wenn man nicht das nicht unähnliche Wasser, über zwei Pfund Meerrettig zehn Pfund abgezogen, substituiren will.

## \* Aqua coerulea. Blaues Wasser.

Nimm: Kalkwasser ein halbes Pfund,  
 Destillirtes Wasser vier Pfund.  
 Mische und setze hinzu:  
 gereinigtes salzsaures Ammoniak zwei  
 Drachmen,  
 Kupferfeile eine Drachme.  
 Laß es zwölf Stunden hindurch stehen. Dann filtrire.  
 Es sey von blauer Farbe und klar.

Das Blauwasser wurde nach sehr verschiedenen Vorschriften bereitet; so wurde krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd mit Alesammoniak zerseht, und durch mehr zugefetztes Ammoniak das ausgeschiedene Kupferoxyd aufgelöst; man ließ eine Auflösung von Salmiak in Kalkwasser in einem kupfernen Kessel so lange stehen, bis sie sich blau gefärbt hatte u. s. w. Die hier erteilte Vorschrift giebt ein mehr gleichförmiges Präparat, wenn das Kalkwasser von der gehörigen Stärke ist. Dieses wirkt nämlich auf den Salmiak zersezend ein (vergl. Ammonium muriaticum depuratum), und das frei gewordene Ammoniak löst nun Kupfer auf, und die blaue Farbe dieser Auflösung theilt der ganzen Mischung diese Farbe mit. Es ist einleuchtend, daß, sowie durch sorgloses Aufbewahren oder durch öfteres Öffnen der Flasche das Ammoniak Gelegenheit findet zu entweichen, auch das Kupferoxyd in Form des Hydrats sich ausscheidet, und das Wasser seine blaue Farbe verliert; durch einen vorsichtigen Zusatz von Alesammoniak wird das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst und dem Wasser die blaue Farbe wiedergegeben werden. Es wird nur äußerlich angewandt.

**Aqua destillata. Destillirtes Wasser.**

Nimm: Brunnenwasser drei Theile.

Es werden zwei Theile abdestillirt, mit Verwerfung des zuerst übergehenden kleinen Theiles.

Ehe man das Wasser der Destillation zur Bereitung des destillirten Wassers unterwirft, ist es nicht unzweckmäßig, dasselbe erst aufzukochen, um das in dem Wasser enthaltene kohlenfaure Gas zu verjagen. Bleibt dieses nämlich in dem Wasser, so enthält das zuerst übergehende Destillat viel kohlenfaures Gas, auch wohl mit demselben mit übergerissene Kalktheilchen. Nimmt man Flußwasser, so ist diese Verunreinigung weniger zu beforgen. Auch enthält das gewöhnliche Brunnenwasser fast immer etwas salzsaure Talkerde, und man muß, um die Salzsäure fest zurückzuhalten, dem Wasser etwas Pottasche zusetzen, weil ohne diese das Wasser salzsäurehaltig wird, so daß viele Chemiker, die diese Vorsicht versäumten, geglaubt haben, man könne durch Destillation kein von dieser Säure vollkommen freies Wasser erhalten. Man pflegt das übergehende Wasser so lange wegzuschütten, bis es sich mit dem Bleiessig ohne Trübung mischen läßt; dann erst wird es zum Gebrauch aufgefangen.

Man bereitet das destillirte Wasser in den gewöhnlichen großen Destillirgeräthen mit kupfernem Helme und dergleichen Kühlröhre, in welchen auch die Rectification des Weingeistes vorgenommen wird. Hierdurch kann aber eine Verunreinigung des destillirten Wassers herbeigeführt werden. Bleibt nämlich etwas vom Weingeiste in der Kühlröhre zurück, so wird sich derselbe beim Zutritt der Luft säuern, es entsteht Essigsäure, und durch die auflösende Wirkung derselben auf das Kupfer essigsaures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden destillirten Wasser aufgelöst wird, und dieses nun kupferhaltig macht. Daher wird ein solches destillirtes Wasser blan, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak gemischt wird, auch bekömmt es beim Mischen mit Schwefelwasserstoffwasser eine bräunliche Farbe. Dies kann von einer durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Außer diesem Kupfergehalt kann aber das Wasser auch noch unzersetzten Weingeist enthalten, der sich dann allmählig zerlegt, und wovon nach einigen Wochen das Wasser trübe wird, und einen schlammigen Bodensatz absetzt. Zu ganz genauen chemischen Versuchen muß das Wasser in Metallgefäßen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre verdichtet werden. Die Kühlgeräthschaft muß entweder von reinem Zinn oder von stark verzinntem Kupfer seyn. Sie darf keine Löthung von Zinn oder Blei haben, weil sonst das Wasser immer zinn- oder bleihaltig wird. Glasgefäße eignen sich hierzu weniger gut, weil das Glas in dem Retortenhalse, wo sich die Dämpfe condensiren, gewöhnlich angegriffen wird, und man ein unreines Wasser bekommt.

Die Destillation muß nur so weit fortgesetzt werden, daß noch  $\frac{1}{4}$  von

dem Inhalt der Blase zurückbleibt, weil sonst das Destillat einen etwas brenzlichen Geschmack erhält, besonders bei zu starker Feuerung; der Geschmack eines solchen Wassers ist dem von aufgethauem Schneewasser nicht unähnlich.

Ein gutes destillirtes Wasser muß völlig klar und unschmackhaft seyn, auch gegen alle Reagentien sich indifferent verhalten, also weder von Pottasche noch von Kleesalz, salzsaurem Baryt, Kalkwasser u. s. w. getrübt werden.

Das Wasser ist zusammengesetzt aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; dem Gewichte nach besteht es aus 88,94 Sauerstoff und 11,06 Wasserstoff; seine stöchiometrische Zahl ist  $H = 112,479$ .

### Aqua Florum Aurantii. Pomeranzenblüthenwasser.

(Aqua Naphae.)

Nimm: frische Pomeranzenblüthen zwei Pfund oder  
mit Salz eingemachte drei Pfund,  
rohes kohlensaures Kali eine Unze,  
Brunnenwasser so viel als genug.

Es werden davon zehn Pfund eines klaren Wassers abgezogen.

Die Pomeranzenblüthen werden dadurch eingemacht, daß man zwei Theile Blüthen mit einem Theile Kochsalz mengt.

Dieses Wasser gehört zu denen, welche leicht schleimig werden und ihren Geruch verlieren, es ist daher hier die Methode, die Blüthen nur von den heißen Wasserdämpfen durchdringen zu lassen, sehr zu empfehlen. Wo dieses nicht ist, thut man wohl, auf die Blüthen sogleich kochendes Wasser aufzugießen, das dann abdestillirte Wasser ist angenehmer, hält sich länger, und ist vollkommen durchsichtig. Ueberhaupt muß man eine lange fortgesetzte Wirkung der Wärme vermeiden, also jedesmal nur höchstens von einigen Pfunden das destillirte Wasser bereiten, und die Destillation sogleich unterbrechen, wenn das Wasser nicht mehr völlig klar übergehen sollte.

Das frisch destillirte Orangenblüthenwasser zeigt, wie mehrere andere destillirte Wässer, nicht sogleich nach der Destillation den eigentümlichen, äußerst angenehmen Wohlgeruch, sondern erhält ihn erst, wenn es einige Zeit im Keller aufbewahrt worden ist, wo es dann wohl noch lieblicher riecht, als die Blüthe selbst.

Von französischen Droguisen ist ein sogenanntes dreifaches Orangenblüthenwasser, welches also zum Gebrauch mit zwei Theilen destillirten Wassers vermischt werden muß, in den Handel gebracht worden; dasselbe hat einen ausnehmend lieblichen Geruch und Geschmack, und übertrifft nicht selten in dieser Hinsicht das selbst bereitete Orangenblüthenwasser.

**Aqua Foeniculi.** Fenchelwasser.

Nimm: zerstoßenen Fenchelſaamen ein Pfund,  
Brunnenwaſſer ſo viel als genug.  
Durch Deſtillation werden zwanzig Pfund abgezogen.  
Es ſey klar.

Auch dieſes Waſſer iſt friſch bereitet milchig, wird aber nach und nach klar, indem es bei niedrigern Temperaturgraden ätheriſches Del abſetzt; ſinkt die Temperatur bis auf 0° R., ſo ſcheidet ſich faſt alles ätheriſche Del ab, das Waſſer wird unwirksam, und muß mit friſch bereitetem vertauſcht werden.

\* **Aqua foetida antihysterica.** Hyſteriewidriges ſtin-  
kendes Waſſer.

(Aqua foetida Pragensis.)

Nimm: Galbanum eine Unze,  
Stinkſand anderthalb Unzen,  
Myrrhe ſechs Drachmen,  
Baldrianwurzel,  
Zittwerwurzel, von jeder zwei Unzen,  
Angelicawurzel eine halbe Unze,  
Pfeffermünzkraut anderthalb Unzen,  
Feldkümmelkraut,  
Römische Kamillen,  
Mutterkümmel,  
Canadiſches Bibergeil, von jedem eine Unze.

Nachdem ſie zerſchnitten und zerſtoßen ſind, gieße darauf  
höchſtrectificirten Weingeiſt anderthalb  
Pfund.

Sie bleiben vier und zwanzig Stunden ſtehen. Dann ſetze hinzu:  
Brunnenwaſſer ſo viel als genug,  
damit durch Deſtilliren drei Pfund abgezogen werden können.  
Es ſey trübe, aber frei von obenaufſchwimmendem ätheri-  
ſchen Dele.

**Aqua hydrosulphurata.** Schwefelwaſſerſtoffwaſſer.

(Aqua hepatica. Aqua hydrothionica. Schwefelleber-  
luſtwaſſer. Hydrothionwaſſer.)

Nimm: Schwefelkalk ſo viel als man will.  
Dul's preuß. Pharmat. II.

Schütte ihn in ein zur Gasentwicklung taugliches gläsernes Gefäß. Dann gieße allmählig darauf  
 rohe Schwefelsäure, die mit  
 sechs Theilen gemeinen Wassers verdünnt worden,  
 so viel als genug ist.

Das sich entwickelnde Gas fange unterhalb der Oberfläche des Wassers einer pneumatischen Wanne in mit destillirtem Wasser angefüllten Flaschen auf, bis zwei Drittel ausgetrieben sind. Dann verschließe die Flaschen und schüttle sie, bis das Gas mit dem Wasser verbunden seyn wird. Bewahre es in vollkommen angefüllten und sorgfältig verschlossenen kleinen Flaschen auf.

Es sey klar, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechend.

Das Schwefelwasserstoffgas, hepatische Luft, wurde von Sch e e l e im J. 1772 entdeckt und von ihm stinkende Schwefelluft genannt; er wußte sie aus dem Schwefelkalk, Schwefelkali und Schwefeleisen darzustellen. K i r w a n machte 1785 zuerst auf die sauren Eigenschaften dieser Luft, von ihm Schwefelleberluft genannt, aufmerksam, nämlich auf ihre Verbindungsfähigkeit mit den Alkalien und andern Salzbasen. H a h n e m a n n zeigte, ein mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser schnell darzustellen, nämlich durch Schütteln des Wassers mit Schwefelkalk und gereinigtem Weinstein, welches er zur Entdeckung der Vergiftung der Weine mit Blei anwendete, daher denn diese in der Folge verbesserte Aqua hydrothionica extemporanea den Namen H a h n e m a n n's Weinprobe (Liquor vini probatorius Hahnemanni) erhielt. B e r t h o l l e t zeigte 1796 die wahre Zusammensetzung dieser Gasart, die er Hydrogène sulphurée, schwefelhaltigen Wasserstoff nannte, und T r o m s d o r f stellte dieselbe zuerst unter den Säuren auf, unter dem Namen Hydrothionsäure (Acidum hydrothionicum). Später haben noch G a y - L u s s a c und T h é n a r d dieselbe analysirt.

In der Natur findet sich diese Gasart mit Natron und mit Wasser verbunden in den Schwefelquellen, erzeugt vielleicht durch einen im Innern der Erde stattfindenden chemischen Proceß, häufig aber auch durch Fäulniß organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde verstreut liegen; sie erzeugt sich bei der Fäulniß thierischer Stoffe, z. B. der Eier, der Excremente in den Cloaken, in den Morästen u. s. w.

Künstlich erhält man diese Gasart, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel- und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens (in statu nascenti) mit einander verbinden zu einer Säure, die bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas ist, und meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden kann. Will man eine rasche Gasentwicklung

bewirken, so nimmt man nach *Verzelius* feingeriebene Schwefeleisen (welches aber weder Eisen noch Schwefel im Ueberschusse enthalten muß; im ersteren Falle wird nämlich das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und im letzteren wird das Schwefeleisen nicht zersezt; die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweißhize erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten) und eine etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit viermal so viel Wasser verdünnt. Bedarf man aber nur einer langsamen Entwicklung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trocknes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden, aber die Hefigkeit, womit diese von der Säure zersezt werden, macht sie zu diesem Zwecke nicht so tauglich, wobei man zugleich darauf zu sehen hat, daß diese Präparate nicht noch unzersehtes kohlensaures Kali oder unzersehte kohlen-saure Kalkerde enthalten, weil sonst gleichzeitig Kohlen-säure entbunden wird. Man muß daher dieses Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, wenn man es recht rein haben will, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besondern Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwicklung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien. Will man dieses Gas in Gasform auffammeln, so geschieht dies am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in merklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählig zersezt. Es darf nicht Kaltwasser trüben (sonst ist es durch kohlen-saures Gas verunreinigt) und muß von kauftischem Kali ohne Rückstand absorbirt werden.

Das Schwefelwasserstoffgas hat einen eigenen starken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Kubitzoll davon in die Luft eines größern Zimmers gelassen ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden. Läßt man das Gas aus der Entwicklungsröhre gegen die Zünge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos, es läßt sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und starker Entwicklung von schweflig-saurem Gase, welches nebst Wasser durch den Sauerstoff der Luft gebildet wird. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Hefigkeit. Dasselbe erfolgt, wenn eine solche Mischung durch eine Flamme angesteckt wird, daher man sich zu hüten hat, das Gas etwa bei dem Ausströmen aus der Entbindungsröhre (ebenso wie das Wasserstoffgas) anzuzünden, da hier gewöhnlich noch atmosphärische Luft beigemischt ist, wodurch ein explodirendes Gasgemisch entsteht, das Entbindungröhre und Löthrohre zerschmettert.

Fast alle Metallsalze, sowohl in trockner als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersezt. Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser

zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so leitet sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockne Metallsalze gewöhnlich schwarz oder braun zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, daß sie als Reaktionsmittel auf dieses Gas mit dem Geruche wetteifern. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsaurem Bleiorxyde auf ein Papier, und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar) getaucht ist, unter den andern Deckel legt, und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle laufen davon schwarz an, so daß man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe und dergl. verwahren muß, wenn sie nicht auf der Oberfläche sich mit Schwefel verbinden und anlaufen sollen.

Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt seyn, daß sie einen höchst unbehaglichen Geruch hat, ohne daß sie deshalb beim Einathmen schädlich ist. In größerer Menge aber bewirkt es Entzündung in der Luftröhre, die sich schwierig heilen läßt, und in noch größerer Menge eingeathmet bewirkt es sogleich den Tod. Arbeiten, bei denen dieses Gas in Menge entbunden wird, müssen daher im Freien vorgenommen werden, und der Arbeiter hat dabei eine solche Stelle für sich zu wählen, daß er von dem entweichenden Gase so wenig als möglich belästigt werde.

Schwefelwasserstoffgas wird langsam von Wasser aufgenommen. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchig und unklar, aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas vom Gase zersetzt, sich mit dem Wasserstoffe desselben zu Wasser verbindet und Schwefel fällt, man thut daher gut, zum Auffangen des Gases sich des gekochten Wassers zu bedienen. Wird die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung. In verschlossenen Gefäßen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus vertrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt, welche das Gas zersetzen. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall. Schwefelwasserstoff wird auch von Alkohol aufgenommen, welcher nach *Sau s u r e* bis zu sechs-mal sein Volumen davon aufnehmen kann.

Die Schwefelwasserstoffsäure besteht aus 94,176 Schwefel und 5,824 Wasserstoff, und es ist wahrscheinlich, daß sie aus 2 Vol. Wasserstoff und

1 Vol. gasförmigem Schwefel (Schwefelgas), zu 2 Vol. condensirt, besteht. Ihre stöchiometrische Zahl ist demnach  $HS = 215,644$ .

Die Schwefelwasserstoffsäure kann sich mit den ersten Schwefelungsstufen verschiedener Metalle, besonders mit denen der Alkali bildenden Metalle verbinden. Man hat diese Salze schwefelwasserstoffsaure Salze, Hydrothionsalze, genannt. Der Schwefelwasserstoff enthält eben so viel Schwefel, wie das Schwefelmetall, womit es verbunden ist. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Aetzkali oder Aetzammoniak, oder bedient man sich zur Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers des Woulf'schen Apparats, und giebt in die zweite Glasche Aetzkalilösung oder Aetzammoniak, wobei kein Gas verloren geht, so werden diese Basen zersetzt, indem durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases das Kali zu Kalium reducirt, das Ammoniak zu Ammonium metallisirt wird, und der Schwefel verbindet sich nun mit den Metallen zu Schwefelkalium und Schwefelammonium, welche Schwefelmetalle sich mit der ferner einströmenden Schwefelwasserstoffsäure verbinden und schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium und schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium bilden. Diese stellen frisch bereitet durchaus farblose Auflösungen dar, die einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff ausstoßen, und mit den Metallösungen reichliche Niederschläge geben. Mit Säuren geben sie Schwefelwasserstoffgas aus, ohne Schwefelhydrat fallen zu lassen, weil nicht nur das Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches mit den Schwefelmetallen verbunden ist, sondern auch dasjenige, welches neu gebildet wird aus dem Schwefel des Schwefelmetalls mit dem Wasserstoffe, welcher bei dem Schwefelkalium durch Zersetzung des Wassers frei wird, indem der Sauerstoff desselben das Kalium zu Kali oxydirt, damit sich dieses mit der zugesetzten Säure verbinden könne, der Wasserstoff desselben aber mit dem aus der Verbindung mit dem Kalium ausgeschiedenen Schwefel Schwefelwasserstoff bildet; bei dem Schwefelammonium verbindet sich der Antheil Wasserstoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verandelt wurde und den letzteres nun wieder fahren läßt, um als Ammoniak mit der zugesetzten Säure eine Vereinigung eingehen zu können, mit dem vom Ammonium sich trennenden Schwefel zu Schwefelwasserstoff. An der Luft färben sich diese Hydrothionsalze etwas gelblich, und geben nun mit Säuren etwas Schwefelhydrat; sie müssen daher sogleich nach der Bereitung in kleinen Gläsern luftdicht verschlossen werden. Lange der Luft ausgesetzt, werden sie ganz braun, und lassen dann viel Schwefelhydrat fallen. Die beiden hier erwähnten Hydrothionsalze werden als wichtige Reagentien gebraucht.

Die wäsrige Hydrothionsäure, das Schwefelwasserstoffwasser, wird bisweilen auch innerlich, häufiger äußerlich zu Bädern gebraucht. Die natürlichen Schwefelwässer enthalten vorzüglich Schwefelwasserstoffgas und kohlen-saures Gas. Künstlich kann man sie nach D ö b e r e i n e r folgendermaßen bereiten: Zum Trinken werden in einen Krug von drei Pfund künstliches oder natürliches kohlen-saures Wasser — Selterswasser — 10 bis 15 Gran

Schwefelcalcium getragen, die Flasche wohl verstopft, einigemale geschüttelt, und an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Zum Baden bringt man in eine Wanne, worin 200 — 250 Maß Wasser sind, 4 bis 8 Loth Schwefelcalcium, und eben so viel gepulverte Kreide; unter beständigem Umrühren werden jetzt 6 — 12 Loth englische Schwefelsäure, die man vorher mit Wasser verdünnen kann, zugesetzt.

Vorzügliche Anwendung findet das Schwefelwasserstoffwasser als Reagens, wozu indeß das Schwefelwasserstoffgas selbst, in die zu prüfende Flüssigkeit hineingeleitet, noch den Vorzug verdient, um metallische Beimischungen zu entdecken. Die Metalloxyde werden nämlich durch den Schwefelwasserstoff zerlegt: der Sauerstoff des Metalloxydes und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases bilden Wasser, Metall und Schwefel aber Schwefelmetalle, welche der Flüssigkeit die jedem Schwefelmetalle zukommende Farbe ertheilen, von denen die bemerkenswertheften hier folgen:

**Arsenik** wird gelb gefärbt; freie Säuren schlagen aus der Flüssigkeit ein gelbes Pulver, Schwefelarsen, nieder.

**Kadmiumsalze** werden aus ihren wässrigen Lösungen ebenfalls gelb gefällt.

**Antimonsalze** werden orangefarben niedergeschlagen; ist die Hydrothionsäure sehr verdünnt, so wird in der gefärbten Flüssigkeit erst durch zugesetzte Säuren ein Niederschlag gebildet.

**Wismuthoxyd** wird aus seinen Auflösungen dunkelbraun gefällt.

**Zinkoxyd** wird aus seiner neutralen Auflösung weiß niedergeschlagen, bei Säureüberschuß wird es nicht gefällt.

**Zinnorydul** wird durch Schwefelwasserstoffgas dunkel braunroth (Kapuzinerbraun), **Zinnoryd** gelb präcipitirt; salzsaures **Zinnoryd** (Zinnchlorid) wird durch freie Hydrothionsäure nicht gefällt.

**Blei- und Kupferoxyd** werden aus ihren Auflösungen braunschwarz niedergeschlagen.

**Quecksilberoxydul** wird schwarz, **Quecksilberoxyd** aus seinen Verbindungen mehr oder weniger dunkelbraun, auch schwarz gefällt; ist nur wenig Schwefelwasserstoff vorhanden, so ist der Niederschlag weiß, wird aber durch mehr Gas schwarz.

**Eisenorydul** wird aus seinen Auflösungen durch freie Hydrothionsäure meistens nicht gefällt; die Hydrothionsalze fallen es schwarz. Aehnlich verhalten sich die Eisenorydsalze. Die schwarzen Niederschläge sind in freier Säure leicht löslich, wodurch sie sich von den übrigen Niederschlägen, **Blei**, **Kupfer** u. s. w. unterscheiden.

Das Schwefelwasserstoffgas dient auch häufig bei Analysen, um die mit eßigsaurem Bleioxyde erhaltenen Niederschläge zu zerlegen, doch wirkt es auch dabei auf manche organische Substanzen, schlägt Stoffe nieder und macht sie in Wasser unlöslich, daher sie denn mit dem Schwefelblei zusammen niederfallen.

Das Schwefelwasserstoffwasser muß in kleinen luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt, oder noch besser bei dem jedesmaligen Gebrauche frisch bereitet werden.

\*Aqua hydrosulphurata acidula. Säuerliches Schwefelwasserstoffwasser.

(Liquor probatorius Hahnemanni. Hahnemann's Probe-  
flüssigkeit.)

Nimm: schwefelwasserstoffhaltiges Wasser vier  
Unzen.

Mische hinzu:

Weinsteinsäure eine Drachme.

Es sey klar, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechend.

Hahnemann hatte dieses Wasser dazu bestimmt, um die wahr-  
scheinlich in früheren Zeiten häufiger als jetzt vorkommende Verfälschung  
der Weine durch Blei zu entdecken, und damit nicht das etwa zufällig  
vorhandene unschädliche Eisen durch dieses Reagens zugleich angezeigt  
werden sollte, setzte er noch Weinsteinsäure hinzu. Indes dieser Zusatz  
der Weinsteinsäure ist unnöthig, da, wie wir gesehen haben, die Eisensalze  
durch freie Hydrothionsäure nicht gefällt werden, und dieses nur durch  
die Hydrothionsalze geschieht. Nach Hahnemann's Vorschrift wurden  
Schwefelcalcium und Weinsteinsäure von jedem 2 Drachmen mit 16 Un-  
zen Wasser geschüttelt, die Mischung zum Absetzen hingestellt, die klare Flüssig-  
keit abgeseiht und dieser dann noch eine halbe Unze Weinsteinsäure zuge-  
setzt. Durch die Weinsteinsäure wird hier nämlich das Schwefelcalcium  
zersezt, das Calcium, auf Kosten eines Theils Wassers oxydirt, bildet  
mit der Weinsteinsäure die unauföbliche weinsteinsäure Kalkerde, der Was-  
serstoff des Wassers vereinigt sich dagegen mit dem Schwefel zu Schwefel-  
wasserstoff, welcher in der Flüssigkeit aufgelöset bleibt. Es ist hier aber der  
verschiedene Zustand zu berücksichtigen, in welchem sich die Kalkschwefelleber  
befinden kann, wie bei Calcaria sulphurata wird gezeigt werden. Die  
Auflösung der Kalkschwefelleber in Wasser kann nämlich auch schwefligsaure  
Kalkerde enthalten, und in diesem Falle würde neben Schwefelwasserstoffgas  
auch schweflige Säure ausgeschieden werden; beide Schwefelverbindungen  
können aber nicht neben einander bestehen, sondern zersezen sich unter Aus-  
scheidung von Schwefel. Es wird daher eine bei niedrigen Temperaturgra-  
den bereitete Kalkschwefelleber zur Bereitung dieser Probe-flüssigkeit wenig  
geeignet seyn, und aus diesem Grunde ist denn auch diese ältere Bereitungs-  
weise des Schwefelwasserstoffwassers mit Recht aufgegeben worden, obgleich  
sie den großen Vortheil gewährt, schnell Probe-flüssigkeit bereiten zu kön-  
nen, daher sie auch in manchen schleimigen Fällen nützlich bleibt.

**Aqua Lauro-Cerasi. Kirschlorbeerwasser.**

Nimm: frisch zerschnittene Kirschlorbeerblätter  
zwei Pfund,

höchst rectificirten Weingeist drei Unzen,  
Brunnenwasser sechs Pfund.

Durch Destillation ziehe drei Pfund über. Es werde vorsich-  
tig aufbewahrt wie das Bittermandelwasser.

Gemeiniglich ist es klar.

Auf dieselbe Weise, deren wir uns bei der Prüfung des  
Bittermandelwassers bedient haben, geben vier Unzen fünf Gran  
blausaures Eisen.

Anmerkung. Wenn die frischen Kirschlorbeerblätter fehlen, so  
ist es erlaubt, das Bittermandelwasser an die Stelle zu setzen.

Da nur die frischen Kirschlorbeerblätter das wirksame flüchtige  
Princip, die Blausäure, enthalten, wovon sich in den getrockneten nichts  
mehr findet, so würde es sehr unzuweckmäßig seyn, die getrockneten Kirsch-  
lorbeerblätter sich aus den Gegenden kommen zu lassen, wo der Kirsch-  
lorbeer häufig genug ist. Ja es sind selbst die frischen Kirschlorbeerblät-  
ter nicht zu jeder Jahreszeit gleich tauglich zur Vereitung des destillir-  
ten Wassers, sondern sie müssen im Anfange des Sommers bis August  
hierzu verwendet werden. Man wird daher ohne Bedenken in Gegenden,  
wo die frischen Kirschlorbeerblätter fehlen, das Bittermandelwasser, wel-  
ches so ziemlich stets von gleicher Stärke bereitet werden kann, an die  
Stelle setzen können, um so mehr, als die Vorschrift so gegeben ist,  
daß beide Wässer eine ganz gleiche Menge Blausäure enthalten sollen.

Das Kirschlorbeerwasser ist frisch bereitet trübe, nachher wird es  
klar. Es muß nicht brenzlich riechen, sondern den starken, balsamischen,  
bittermandelähnlichen betäubenden Geruch und gleichen bitterlichen Ge-  
schmack haben, wie die frischen zerriebenen Blätter. Uebrigens gilt das  
bei dem Bittermandelwasser Angeführte auch bei diesem Wasser.

**Aqua Melissae. Melissenwasser.**

Nimm: Melissenkraut zwei Pfund,

Brunnenwasser soviel als hinreichend ist.

Durch Destilliren ziehe zwanzig Pfund eines klaren Wassers  
über.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Aqua Menthae crispae. Krauseminzwasser.**

**Aqua Rutae. Rautenwasser.**

Aqua Salviae. Salbeiwasser.

\*\* Aqua Valerianae. Baldrianwasser.

welche sämmtlich klar seyn müssen.

Aqua Menthae piperitae. Pfeffermünzwasser.

Nimm: Pfeffermünzkraut zwei Pfund,

Brunnenwasser soviel als hinreichend ist.

Es werden vierzehn Pfund überdestillirt.

Es sey klar.

Wenn das Pfeffermünzwasser stark ist, so opalisirt es; es hat einen kräftigen Pfeffermünzgeruch und Geschmack, und bringt im Munde, ja selbst noch im Magen eine merkliche Kühlung hervor. Bisweilen, wenn es sehr stark ist, scheiden sich weiße, der Länge nach zusammenhängende Fäden und haarförmige Krystalle aus, die mit dem Campher übereinzukommen scheinen.

Aqua Menthae piperitae vinosa. Weiniges Pfeffermünzwasser.

Nimm: Pfeffermünzkraut ein Pfund,

rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,

Brunnenwasser soviel als genug.

Durch Destilliren werden sechs Pfund eines trüben Wassers abgezogen, welches wohl aufzubewahren ist.

Dieses Wasser unterscheidet sich von dem vorhergehenden nicht allein durch den Gehalt an Weingeist, sondern auch durch einen etwas größeren Gehalt an ätherischem Pfeffermünzöle, von welchem diese schwach geistige Flüssigkeit etwas mehr aufgelöst halten kann.

Aqua Opii. Opiumwasser.

Nimm: Reines in Scheibchen geschnittenes und getrocknetes Opium eine Unze.

Schütte es in eine gläserne Retorte, und gieße darauf eine hinreichende Menge Brunnenwasser.

Nach Anfügung einer gut verbundenen Vorlage werden sechs Unzen abdestillirt. Bewahre es vorsichtig in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey klar.

Das destillirte Opiumwasser enthält den flüchtigen, in seinen Wirkungen etwas narotischen Stoff des Opiums, dessen bereits im 1. Theile Erwähnung geschehen, der aber für sich noch nicht hat dargestellt werden können. Das Wasser riecht stark nach Opium, und ist vorzüglich zu Augenmitteln empfohlen worden.

### Aqua oxymuriatica. Drydirtsalzsaures Wasser.

(Acidum muriaticum oxygenatum. Drydirte Salzsaure. Liquor Chlori. Flüssiges Chlor.)

Drydirtsalzsaures Gas oder Chlor leite innerhalb eines pneumatischen Apparats in zum innerlichen Gebrauche mit destillirtem Wasser, zum äußerlichen Gebrauche mit Brunnenwasser angefüllte Flaschen, bis der dritte Theil des Wassers übrig ist, dann schüttle sie nach unten gekehrt und verschlossen, damit das Wasser das Gas verschluckt. Bewahre dann die Flüssigkeit in kleinen, vollgefüllten und gut verstopften Flaschen an einem schattigen Orte auf, so lange sie unverändert seyn wird.

Es sey klar, von einem die Nase sehr belästigenden Geruche. Das mit Lactmüstinctur gefärbte Papier muß es schnell völlig farblos machen.

Zur Bereitung des Chlorwassers kann man sich auch zweckmäßig des Woulffschen Apparats bedienen, die Durchleitung des Gases muß aber sehr lange fortgesetzt werden, so lange bis das Wasser vollständig damit gesättigt ist. Die Absorption geht langsam, es müssen daher auch mehrere Flaschen hinter einander stehen, damit alles Gas absorbiert werde, was indeß doch nicht ganz erlangt wird. Um jeder Belästigung durch das entweichende Gas zu entgehen, bringt man noch eine letzte Flasche an, in welcher eine Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 6 Th. Wasser sich befindet. Hierdurch erhält man noch gelegentlich das Kali muriaticum oxygenatum und wird durch das Gas nicht weiter belästigt. Die Flaschen können fast ganz mit Wasser gefüllt seyn, weil das Volumen des Wassers durch das aufgenommene Gas nicht vergrößert wird. Das zur Absorption des Gases dienende Wasser muß kalt, jedoch nicht unter + 6° seyn, weil das Gas in niedrigeren Temperaturen mit einem Antheil Wasser sich zum Hydrat verbindet, welches in den Röhren erstarrt und krystallisirt, so daß der ganze Apparat zersprengt werden kann. Dem den Arbeiter sehr belästigenden Gase muß durch gutes Lutiren der Ausgang verschlossen werden.

Bedient man sich zur Bereitung des Chlorwassers der pneumatischen Wanne, so läßt man aus der mit Wasser angefüllten Flasche 3 des Wassers durch das Chlorgas austreiben, und während man diese Flasche unter dem Wasser von dem Gasleitungsrohre abhebt, wird sogleich eine andere

Flasche aufgesetzt, die erstere unter Wasser mit dem Finger verschlossen, herausgenommen und durchgeschüttelt, wodurch dann das Chlorgas von dem Wasser absorbiert wird, daher denn bei Oeffnung der Flasche atmosphärische Luft in dieselbe eindringt. Das Wasser hat, wenn es recht gesättigt ist, eine entfernt gelbliche Farbe, die des Chlorgases, angenommen, besitzt ganz den Geruch und Geschmack des Chlorgases, und läßt beim Erwärmen schnell das Chlor fahren. Wird das wäßrige Chlor den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bildet sich Sauerstoffgas und Salzsäure, indem ein Antheil Wasser zerlegt wird; das Chlor ist also unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen vermögend, dem Sauerstoffe den mit ihm verbundenen Wasserstoff zu entziehen, um sich mit demselben zu vereinigen. Daher wird denn auch das eben bereitete Chlorwasser eine geringe Spur Chlornasserstoffsäure enthalten, weil ein geringer Antheil Chlor, während es mit Wasser in Berührung von den Lichtstrahlen getroffen wird, sich in Chlornasserstoffsäure umwandelt. Es ist daher nicht zu verlangen, daß das Chlorwasser von der salpetersauren Silberauflösung gar nicht getrübt werde. Das Chlorwasser muß die Lackmustrinctur und auch die Auslösung des Indigo in Schwefelsäure kräftig entfärben. Daß es an einem dunklen Orte aufbewahrt werden müsse, ergibt sich aus dem Vorigen.

Das Chlorwasser wird bisweilen innerlich verordnet, was jedoch mit Vorsicht, auch nicht in großen Mengen, wegen der Verflüchtigung und Zersetzung, geschehen muß. Das sonst noch über Chlor Anzuführende findet sich bei *Gas Acidi muriatici oxygenati*.

### Aqua Petroselini. Petersilienwasser.

Nimm: zerstoßenen Petersilienfaamen ein Pfund,  
Brunnenwasser soviel als genug.

Es werden zwölf Pfund abdestillirt.

Es sey trübe.

Aus dem Petersilienwasser scheiden sich bei niedrigen Temperaturgraden bald weiße Nadeln aus, welche aus dem butterartigen, im Wasser zu Boden sinkenden Oeile des ätherischen Petersiliendles herrühren, und welche man auch Petersiliencampher nennt, da sie erst über 30° zu schmelzen scheinen.

### \*Aqua phagedaenica. Phagedänisches Wasser.

Nimm: zerriebenes ätzendes salzsaures Quecksilber  
vier und zwanzig Gran.

Setze hinzu

Kalkwasser sechzehn Unzen.

Die mit einem safrangelben Niederschlage reichlich versehene Flüssigkeit dispensire nicht anders als umgeschüttelt.

In diesem Wasser hat der Sublimat durch das Kaltwasser eine Zersetzung erlitten. Tröpfelt man in eine Sublimatauflösung Kaltwasser, so bringt jeder in die Sublimatauflösung fallende Tropfen Kaltwasser einen weißen schnell in Gelb übergehenden Niederschlag hervor, der anfänglich von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wird, bei fortgesetztem Zutropfen des Kaltwassers aber als hellgelber Niederschlag ausscheidet. Vermehrt man die Menge des Kaltwassers, so geht die Farbe des Niederschlages allmählig ins feurig Orange über, welche Farbe aber durch noch mehr zugesetztes Kaltwasser wieder in ein helles Gelb übergeht (vergl. *Winkler in Geiger's Magazin*. März 1828. S. 243.) Das phagedaenische Wasser kann also nach Verhältniß des in dem Kaltwasser sich aufgelöst findenden Kalkes verschieden seyn. Nach *Guibourt* (*Wuchn. Repert.* XXVII. S. 285.) kann eine Unze Kaltwasser, welche  $\frac{1}{2}$  Gran Alkali enthält, noch 3,725 Gran Sublimat zersetzen, und nur wenn das Verhältniß des letztern überschritten ist (oder das Kaltwasser weniger Alkali aufgelöst enthält), wird Sublimat in der Flüssigkeit enthalten seyn. Der bei jenem Verhältniß erscheinende Niederschlag von rother Farbe ist nicht reines Quecksilberoxyd, sondern basisches Quecksilberchlorid, d. h. eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit Quecksilberchlorid, und besteht nach *Grouvelles's* Analyse aus 5 At. Quecksilberoxyd und 4 At. Quecksilberchlorid ( $\text{Hg}^{\text{O}} + \text{HgCl} = 8537,582$ ), oder dem Gewichte nach aus 80 Th. Quecksilberoxyd und 20 Th. Quecksilberchlorid. Die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich findet, enthält keinen freien Kalk, denn sie wird durch eingeblasene Lungenluft (kohlen-saures Gas) nicht getrübt, sie färbt aber doch das geröthete Lackmuspapier blau, vermöge des in Auflösung haltenden basischen Quecksilberchlorids, daher sie denn auch durch die hydrothionsauren Alkalien (sowie schon durch Schwefelwasserstoffgas allein) schwarz gefällt wird. Wenn also Kalk mit Quecksilberchlorid in Wechselwirkung kommt, so wird die stärkere Base, das Calcium, dem Quecksilberchlorid Chlor entziehen, Chlorcalcium bilden, wobei zu gleicher Zeit der Sauerstoff des zu Calcium reducirten Kalkes mit dem aus dem Quecksilberchlorid ausgeschiedenen Quecksilber Quecksilberoxyd bildet, welches in geringer Menge von dem noch unzersezt vorhandenen Quecksilberchlorid aufgelöst wird, bald aber, in größerem Verhältniß ausgeschieden, nicht mehr aufgelöst werden kann, sondern mit hellgelber Farbe ausscheidet. Nimmt die Menge des Quecksilberoxydes noch mehr zu, so äußert dasselbe jetzt die Wirkung auf das noch unzersezte Quecksilberchlorid, die es von diesem Salze früher selbst erfahren hat, nämlich es verbindet sich mit demselben zu dem unauflöselichen basischen Quecksilberchlorid. Zugleich bleibt aber noch ein Theil dieses Quecksilbersalzes in der Auflösung, wahrscheinlich mit dem Chlorcalcium zu einem auflöselichen Doppelsalze verbun-

den. Setzt man zu dieser Mischung, das phagedänische Wasser darstellend, von neuem Kaltwasser im Ueberschuß hinzu, so wird das basische Salz vollkommen zerseht, und die rothe Farbe des Niederschlages wieder in die hellgelbe umgeändert, und dieser Niederschlag besteht nur aus höchst fein zertheiltem Quecksilberoryd, auch die überstehende Flüssigkeit enthält fast kein Quecksilber mehr, doch wird dieselbe durch hydrothionsaure Alkalien noch etwas bräunlich gefärbt, wegen eines geringen Gehalts an Quecksilberoryd, welches durch das überschüssige Calciumoryd in Auflösung erhalten wird.

Das allein zu äußerlichem Gebrauche bestimmte phagedänische Wasser muß jedesmal gut umgeschüttelt werden.

### \* Aqua plumbica. Bleiwasser.

(Aqua saturnina.)

Nimm: destillirtes Wasser zwei Pfund,  
Bleießig eine halbe Unze.  
Mische, und schütte es vor dem Dispensiren um.  
Es sey weiß trübe.

Wenn das destillirte Wasser völlig rein ist, so läßt es sich ohne alle Trübung mit dem Bleießig mischen, und nach seinem Gehalte an fremdartigen Beimischungen wird es mehr oder weniger trübe und weißlich. Es wird nur äußerlich gebraucht.

### Aqua Rosarum. Rosenwasser.

Nimm: frische fleischfarbene Rosenblätter vier  
Pfund, oder von den mit Salz  
eingemachten sechs Pfund,  
Brunnenwasser so viel als genug.  
Durch Destilliren ziehe zwanzig Pfund über.  
Es sey klar.

Die Rosenblätter werden mit Salz eingemacht dadurch, daß man einen Theil Kochsalz mit zwei Theilen Blumenblättern mischt.

Nach Bemerkungen von Bronner ist das Abpflücken der Rosenkelche zur Bereitung des Rosenwassers unnöthig, da auch aus den eingesalznen Kelchen allein ein geruchvolles Destillat erhalten wurde; jedoch sind die Kelche einem baldigen Faulen unterworfen.

Auch das Rosenwasser entwickelt seinen angenehmen Rosengeruch erst, wenn es einige Zeit im kühlen Keller aufbewahrt worden ist. Es gehört aber auch zu denjenigen Wässern, die, besonders bei starkem Feuer destillirt, leicht verderben. Es wird nicht nur sauer, von wahrscheinlich entwickelter

Essigsäure, sondern es nimmt auch unter Erzeugung einer häutigen, schleimigen, schwärzlichen Substanz einen widrigen Geruch nach faulen Eiern, von sich entwickelndem Schwefelwasserstoffgase, an, wobei jedoch das ätherische Del, welchem das Rosenwasser seinen lieblichen Geruch verdankt, noch keinesweges zerstört ist. Setzt man ein solches verdorbenes Rosenwasser in flachen offenen Gefäßen an die atmosphärische Luft, und rührt es öfters um, so verliert sich der stinkende Geruch, und es stellt sich der eigenthümliche Rosengeruch wieder her. Reicht dieses Verfahren nicht zu, so darf man nur einen Zusatz von Eisenfeile zu Hülfe nehmen, wodurch der Schwefelwasserstoff angezogen wird.

Das Rosenwasser ist ein beliebtes Augenmittel, auch wird es unter Salben gemischt.

### Aqua Rubi Idaei. Himbeerwasser.

Nimm: frischen Rückstand nach der Bereitung des Saftes von den reifen Himbeeren zehn Pfund, oder von den in Salz eingemachten fünfzehn Pfund,

rohes kohlensaures Kali zwei Unzen,  
Brunnenwasser dreißig Pfund.

Es werden zwanzig Pfund abgezogen.

Es sey klar.

Der Rückstand von den Himbeeren werde auf ähnliche Weise wie der von den Rosen eingemacht.

Anmerkung. Sämmtliche destillirte Wässer müssen den Geruch der Vegetabilien, über welche sie abgezogen worden sind, aushauchen. Das Del, welches bei einigen nach der Destillation oben auf schwimmt, werde abgenommen. Aufbewahrt werden sie in mehr oder weniger verschlossenen Gefäßen an einem mäßig warmen Orte. Die schleimigen müssen verworfen werden.

### \* Aqua sulphurato-stibiata. Geschwefelt = Spießglanzwasser.

Nimm: geschwefelt = Spießglanz = Kalkerde zwei Drachmen.

Koche sie mit

fünf Pfund Brunnenwasser,  
daß vier Pfund übrig bleiben.

**Aqua vegeto-mineral. Goulardi — vulner. vin. 271**

Heiß filtrirt bringe sie in Flaschen, die gut verstopft werden müssen.

Es werde nicht über drei Tage aufbewahrt.

Es ist dies eine Auflösung der *Calcaria sulphurato-stibiata*, welche sehr leicht durch die Luft zersetzt wird, und daher am besten bei dem jedesmaligen Gebrauche frisch bereitet wird.

**\* Aqua vegeto-mineralis Goulardi. Goulard's vegetabilisch-mineralisches Wasser.**

Rimm: Bleiessig eine halbe Unze,  
Brunnenwasser zwei Pfund,  
rectificirten Weingeist zwei Unzen.

Mische und schüttele es vor dem Dispensiren um.

Es sey weiß trübe.

Das gemeine Brunnenwasser enthält kohlensaure, schwefelsaure und salzsaure Salze, welche das essigsaure Bleiornd in dem Bleiessig zersetzen und kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Bleiornd (Chlorblei) nach der Verschiedenheit des Brunnenwassers abscheiden. Diese Mischung entspricht keinesweges den Gesetzen, welche die Chemie vorschreibt, dennoch möchte sie deswegen nicht als völlig unwirksam zu verwerfen seyn, da auch das fein zertheilte kohlensaure u. Bleiornd seine wohlthätigen Wirkungen äußert. Es ist aber ein von der *Aqua plumbica* verschiedenes Heilmittel, welches so wie dieses nur äußerlich angewandt wird.

**\* Aqua vulneraria vinosa. Weiniges Wundwasser.**

Rimm: Salbeikraut,  
Wermuthkraut,  
Pfeffermünzkraut,  
Raute,  
Rosmarinkraut,  
Lavendelblumen, von jedem zwei Unzen,  
rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,  
Brunnenwasser eine hinreichende Menge.

Nach einer vier und zwanzig Stunden hindurch dauernden Maceration werden durch Destilliren sechs Pfund eines trüben Wassers abgezogen.

Dieses Wasser hat einen vermischten aromatischen Geruch, ein trübes Ansehn und ist in fest zugestopften Flaschen aufzubewahren.

*Argentum nitricum crystallisatum.* Krystallisirtes salpetersaures Silber.

(Nitras argenticus.)

Nimm: Silber soviel als beliebt.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Dann verdampfe die Flüssigkeit bei gelinder Wärme in einem gläsernen Gefäße bis zum Krystallisationspunkte. Die zuerst entstandenen sehr weißen Krystalle bewahre getrocknet in einem wohl verschlossenen mit schwarzer Farbe überzogenen Gefäße, damit sie nicht schwarz werden.

Sie müssen in der Luft unveränderlich seyn, und darauf gegossene Ammoniakflüssigkeit muß nicht blau werden.

*Argentum nitricum fusum.* Ausgegossenes salpetersaures Silber.

(Lapis infernalis. Höllenstein. Nitras argenticus fusus.)

Nimm: Silber soviel als beliebt.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Die Flüssigkeit werde in gelinder Wärme zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem porzellanenen Gefäße geschmolzen, bis er eine schwarze Farbe annimmt, und eine herausgenommene kleine Probe eine völlig farblose Auflösung giebt. Dann werde die erkaltete Masse in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die erhaltene Masse schmelze in einem passenden silbernen oder porzellanenen Gefäße bei gelinder Wärme, und gieße das Flüssige in eine erwärmte mit Talg ausgestrichene eiserne Form aus. Die erkalteten Stängelchen bewahre in einem verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte auf.

Es sey trocken, auf dem Bruche strahlig, die Strahlen aus dem Mittelpunkte ausgehend, glänzend, von weißer oder grauer Farbe, und aufgegossene Ammoniakflüssigkeit werde nicht blau.

Das krystallisirte salpetersaure Silber ist schon dem Araber Geber im 8. Jahrhundert bekannt gewesen; des geschmolzenen salpetersauren Sil-

bers unter dem Namen Höllenstein wird erst gegen das Ende des 16. Jahrhunderts von Angelo Silla aus Vicenza erwähnt.

Kommt Silber mit Salpetersäure in Berührung, so greift letztere das erstere sogleich an, und die Auflösung geht schon in der Kälte sehr lebhaft vor sich, sie braucht daher nur durch wenig Wärme unterstützt zu werden. Während der Auflösung entwickeln sich häufige rothe Dämpfe, weil ein Theil der Salpetersäure zersetzt und zu Stickstoffoxyd desoxidirt wird, damit das metallische Silber durch den Sauerstoff derselben in Dryd verwandelt werde, zu welchem die Salpetersäure eine große Verwandtschaft hat, und mit dem sich denn auch die unzersetzte Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyde verbindet. Das gasförmige Stickstoffoxyd nimmt aber während des Entweichens wieder Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf und wird zu salpetriger Säure, welche die rothen Dämpfe bildet. Hat man mehr Salpetersäure genommen, als zur Auflösung des Metalls erforderlich ist, so geht diese überschüssige Säure während des Abdampfens unnöthig verloren; jedoch muß auch die Säure in hinreichender Menge vorhanden seyn, um alles Metall aufzulösen, besonders wenn man ein kupferhaltiges Silber angewandt hat, weil dann nicht das Kupfer, sondern gerade das Silber unausgelöst zurückbleiben würde. In diesem Falle wird auch die erhaltene Auflösung eine mehr oder weniger blaugrüne Farbe haben, je nachdem mehr oder weniger Kupfer dem Silber eingemischt war. Nur wenn ganz reines Silber angewendet worden, ist die Auflösung farblos. Die Auflösung wird nun in einer gläsernen oder porzellanenen Schale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte verdampft, wo dann der erste Krystallanschuss, wenn die Auflösung nicht gar zu viel Kupfer enthielt, aus reinem salpetersaurem Silberoxyde bestehen wird, daher man die Lauge abtropfen läßt, mit destillirtem Wasser die Krystalle abspült, und vor dem Lichte geschützt trocknet.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet völlig weiße, undurchsichtige, tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht feucht werden, sondern durchaus trocken bleiben. Das Feuchtwerden derselben an der Luft deutet entweder auf freie Säure oder auf einen Gehalt an salpetersaurem Kupferoxyd. Dem Lichte ausgesetzt werden sie schwarz, wenn sie jedoch vollkommen trocken sind, so verändern sie die Farbe nicht. Dieses Salz bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und die Auflösung ist vollkommen farblos. Kochender Alkohol löst  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten größtentheils niedersinkt. Dieses Salz verändert nicht, wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustrinctur oder des Lackmuspapiers. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd auf einen Amboss von Eisen, und höchstens einen halben Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knalle; diesen Versuch kann man mit einer größern Quantität nicht anstellen, weil er sonst gefährlich werden kann. Wird Phosphor in eine sehr

Dull's preuß. Pharmak. II.

verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und läßt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Eine Auflösung dieses Salzes widersteht besser der Fäulniß als irgend ein anderer Stoff. Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unversehr. Wasser, welches  $\frac{1}{2}$  Loth davon enthält, geräth nicht in Fäulniß, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Das salpetersaure Silberoxyd besteht aus 68,19 Silberoxyd und 31,81 Salpetersäure. Seine stöchiometrische Zahl ist  $\text{AgN} = 2128,615$ .

Das salpetersaure Silberoxyd wird bisweilen innerlich gebraucht, erfordert jedoch die größte Vorsicht. Nur ein völlig kupferfreies Salz kann hiezu angewandt werden; ein Kupfergehalt würde durch die blaue Farbe, welche Ammoniak annimmt, und durch die kränkerliche Farbe angezeigt werden, welche die mit Kochsalz gefällte Auflösung des Salzes auf den Zusatz von blausaurem Eisenkali annimmt. Bei der innerlichen Anwendung ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß das salpetersaure Silberoxyd nicht nur durch die im gemeinen Wasser enthaltenen Chlorverbindungen zersetzt wird, sondern auch durch vegetabilische Substanzen, als Thee, Kaffee, Galläpfelaufguss, Queckenertract; es entstehen, wie Casseca gefunden hat, auch ohne Einwirkung des Lichts Niederschläge, in welchen das Silber sich in metallischem Zustande befindet, wovon man sich überzeugt, wenn man Aetzkali, Aetzatron und Ammoniak hinzusetzt, welche die Säuren und die vegetabilischen Stoffe aufnehmen, und das metallische Silber als ein Silberhäutchen zurücklassen. Silberoxydhydrat scheint nicht reducirt zu werden.

Das salpetersaure Silberoxyd ist das empfindlichste Reagens auf Chlorwasserstoffsäure und alle ihre Verbindungen, indem es sowohl die Säure als die übrigen Chlorverbindungen zersetzt, um als unauflösliches Chlor Silber, Hornsilber, einen Niederschlag oder Trübung zu erzeugen.

Die von dem ersten Krystallanschuße abgegoßene Salzlinge, oder, wenn die Bereitung des krystallisirten salpetersauren Silberoxyds nicht nöthig ist, die ganze Auflösung wird zur völligen Trockniß abgeraucht, so daß alle freie Säure verjagt ist. Der Rückstand wird nun eine mehr oder weniger stark bläulichgrüne Farbe haben, und dadurch seinen größern oder geringern Kupfergehalt anzeigen. Diesen schmelze man in einem vorzellanenen Gefäße oder auch in einer blanken eisernen Pfanne bei mäßiger Hitze so lange, bis das Aufschäumen der Masse nachgelassen hat, diese ruhig fließt, und in einer herausgenommenen kleinen Probe eine farblose Auflösung giebt, die mit blausaurem Eisenkali einen völlig weißen Niederschlag giebt. Man läßt jetzt die Masse etwas abkühlen, löst sie dann in destillirtem Wasser auf, filtrirt, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu, und raucht wieder ab, wo man jetzt eine weiße Salzmasse im Rückstande erhalten wird. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, daß das salpetersaure Kupferoxyd in der Hitze eher

zersezt wird und eber seine Säure fahren läßt, als das salpetersaure Silberoxyd. Der Zeitpunkt, wo dieses vollständig geschehen ist, ist der des ruhigen Fließens des Masse, also der, wo man die stießende Masse, wenn sie kupferfrei wäre, in die Form zu Höllestein ausgießen würde. Löst man jetzt die Masse nach dem Erkalten in destillirtem Wasser wieder auf, so wird dieses nur das auflöbliche salpetersaure Silberoxyd aufnehmen, das seiner Säure, seines Auflösungsmittele, beraubte Kupferoxyd bleibt auf dem Filtrum zurück. Indessen wird es niemals gelingen, den Moment so vollständig zu treffen, daß nicht auch schon Silberoxyd ausgeschieden worden seyn sollte, welches man dann auch zum Theil schon durch die Hitze reducirt mit metallischem Glanze unter dem getrockneten schwarzen Kupferoxyde wahrnimmt. (Gold, Platin, Silber, Quecksilberoxyd lassen bei einer hinlänglich hohen Temperatur ihren Sauerstoff fahren, und reduciren sich von selbst.) Man bewahrt also diese Rückstände auf, löst sie zu gelegener Zeit in Salpetersäure auf, und schlägt aus der Auflösung das Silber durch Kochsalz nieder. Das gesammelte Chlorsilber wird auf die im 1. Th. S. 96. angegebene Weise reducirt.

Um das salpetersaure Silberoxyd zum Höllestein zu schmelzen, bedient man sich am besten eines Silbertiegels, der sehr dünn seyn kann, da er keine beträchtliche Hitze auszuhalten hat. In Ermangelung desselben ist ein Porzellanfruchken hierzu anwendbar, das unten in einer kleinen kupfernen Pfanne festsißt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befestigt wird, so daß es beim Beugen nicht herausfällt. Es ist hierdurch vor dem Zerspringen gesichert, und kann lange zu diesem Gebrauche dienen. Gewöhnliche Schmelztiegel saugen zuviel von der Salzmasse ein, daher beträchtlicher Verlust sters stattfindet. Man sezt den Tiegel auf eine gewöhnliche Kohlenpfanne, die an jeden beliebigen Ort hingestellt werden kann, damit der Arbeiter nicht von den entweichenden schädlichen Dämpfen leide, und sieht darauf, daß nicht Kohlenstückchen in den Tiegel kommen, daher man denn am besten thut, während der ganzen Arbeit keine schwarzen, sondern glühende Kohlen nachzulegen, damit die ersteren nicht beim Zerplatzen kleine Stückchen in den Tiegel schleudern, wodurch jederzeit eine Detonation, folglich eine Zersezung des Salzes herbeigeführt wird. Es ist eine mäßige Hitze hinlänglich, den Silbersalpeter in Fluß zu bringen, d. h. denselben in der Hitze durch das den Krystallen anhängende Wasser flüssig zu machen. Letzteres verdampft in dieser Temperatur und bewirkt dadurch ein starkes Aufschäumen der Masse, deshalb ist ein geräumiges Schmelzgefäß nöthig, welches das Uebersteigen der schäumenden Masse nicht befürchten läßt. Dieses Aufschäumen wird durch fleißiges Umrühren der schmelzenden Masse gemäßiget, doch darf dieses mit keinem eisernen Syatel geschehen, sondern man bedient sich dazu eines starken silbernen Drahtes oder auch eines Glasstäbchens, oder neuen Pfeifenrohrs von Thon. Das Aufschäumen läßt endlich nach und die Masse fließt wie schmelzendes Wachs. Um diesen Zeitpunkt nicht zu übersehen, muß der Hitze grad gegen das Ende noch etwas gemä-

figt werden. Sind alle Blasen verschwunden, so wird die Masse vom Feuer genommen, und durch Ausgießen in die jedem Apotheker bekannte Form in Gestalt kleiner Stangen gebracht. Bei dem Ausgießen streicht man die erwärmte Form, damit das Salz nicht sogleich beim Berühren der Form erkalte, mit etwas Fett oder Del aus, um das gleichförmige Einfließen und leichtere Herausstoßen des Höllensteins nach dem Erkalten zu befördern. Läßt man die Masse über den angezeigten Zeitpunkt hinaus in der Wärme, so wird ein Theil des salpetersauren Silberoxyds zersetzt, die Salpetersäure verflüchtigt, und Silber reducirt; nimmt man also auf der stießenden Masse ein dünnes Silberhäutchen wahr, so ist es die höchste Zeit, den Höllenstein auszugießen. Wird das Schmelzen hingegen zu früh unterbrochen, so zeigt der Aetzstein nicht die ihm zukommende aschgraue, sondern eine graulichweiße Farbe, auch nicht auf dem Bruche das strahlige Aussehen. Zugleich wird das gleichförmige Einfließen in die Form gehindert, und man erhält ungleichförmige Stangen, die zum Theil hohl sind. War das Silberfalsz kupferhaltig, so zeigt der Aetzstein nach der größern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne Farbe.

Hat man die Silberauslösung nicht bis zur völligen Trockne abgeraucht, so enthält sie noch immer etwas überschüssige Säure, und diese vermehrt nicht nur durch ihre Entweichung das Aufschäumen, sondern die durch sie gebildeten rothen salpetersauren Dämpfe sind auch den Lungen sehr nachtheilig. Die völlig trocknen reinen Silbersalpeterkrystalle, welchen keine freie Säure anhängt, schmelzen, ohne daß dabei der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch stattfindet, wenn der Silbersalpeter kupferhaltig war, oder wenn das Schmelzen über den angegebenen Zeitpunkt hinaus fortgesetzt wird. Bei kupferhaltigem Silber ist die Entstehung der schädlichen Dämpfe unvermeidlich, man muß daher ihnen freien Abzug zu verstatten suchen.

Der Silberätzstein ist ein von dem den Krystallen anhängenden Wasser befreites salpetersaures Silberoxyd, denn nur die Entfernung dieses Wassers wird bei dem Schmelzen bezweckt, daher auch bei reinen trocknen Krystallen nur dieses entweicht, und sich keine rothen Dämpfe zeigen. Zeigen sich diese, so enthielten die Krystalle noch etwas freie Säure, oder salpetersaures Kupferoxyd. Entweichen sie nach dem Aufschäumen, wenn die Masse ruhig fließt, so ist der Zeitpunkt des Ausgießens versäumt, und bereits Silbersalpeter zersetzt. Denn alle salpetersauren Salze können, ohne zersetzt zu werden, keinen hohen Grad der Hitze vertragen, indem die Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zerlegt wird.

Das Argentum nitricum fusum kommt in Stangen von lichtgrauer Farbe vor; ist es sehr dunkel oder schwarz gefärbt, so deutet dies auf Kupfergehalt. Leichte Färbungen können zum Theil von organischen Stoffen herrühren, auch kann die eiserne Form eine geringe Reduction auf der Oberfläche einleiten, daher ein graugefärbtes Präparat nicht, wohl aber ein sehr

dunkelgefarbtes zu verwerfen ist. Sollte man jede Spur von reducirtem Silber vermeiden, so müßte man sich einer silbernen Form bedienen. Im Bruche muß der Höllestein ein vollkommen krystallinisch sternförmig-strahliges Gefüge zeigen, wogegen ein schlechtes Präparat ein muschliges Gefüge zeigt. In zwei Theilen Wasser muß der Höllestein sich vollständig auflösen, und weder reducirtes Silber noch schwarzes Kupferoxyd oder Hornsilber zurücklassen. Die Auflösung muß völlig farblos seyn, und sich gegen Ammoniak und Cyaneisentalium als kupferfrei verhalten. Bleibt ein Rückstand, so wird Salpetersäure sowohl das metallische Silber als das schwarze Kupferoxyd auflösen, ersteres jedoch unter Entwicklung von Salpetergas, und die Auflösung wird durch Ammoniak nicht blau werden, welches bei dem Kupferoxyd, das von der Salpetersäure ohne alle Gasentwicklung aufgenommen wird, der Fall ist. Besteht der Rückstand aus Chlor Silber, welches aus der Silberauflösung nicht vorher abgeschieden worden, so ist er in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber sehr leicht auflöslich; und er färbt sich am Lichte violett. Der Höllestein kann aber auch absichtlich mit Salpeter verfälscht seyn. Ein solcher Höllestein zeigt auf dem Bruche kein strahliges Gefüge, sondern der Bruch ist glanzlos. Eine solche Verfälschung entdeckt man leicht, wenn man den verdächtigen Höllestein in Wasser auflöst, und so lange Chlorwasserstoffsäure zusetzt, als noch Hornsilber niederfällt; die überstehende Flüssigkeit wird abfiltrirt, verdunstet und der Rückstand auf Kohlen geworfen: verpufft er, so enthielt der Höllestein Salpeter, dessen Menge der Rückstand anzeigt. *Aschoff* hat neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Bleioxyd, und *Tordeaux* hat Braunstein beigemischt gefunden; durch die letztere Beimischung erschien der Höllestein mit schwarzen Punkten besetzt.

Der Höllestein färbt die Haut und andere organische Substanzen unter Einfluß des Lichts schwarz, daher er zum Schwarzfärben der Haare gebraucht wird, welches jedoch nur mit Vorsicht geschehen darf, und immer nachtheilig ist. Seine vorzüglichste medicinische Anwendung ist als Heilmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse wegzunehmen. Ist der Leisten von kupferhaltigem Silber gemacht, so daß er eine blaugrüne Auflösung giebt, so äht er weniger, verursacht aber viel Plage für den Kranken. Das Silbersalz wird nämlich von dem nassen Fleete, den es bei der Berührung trifft, unmittelbar zersetzt, übt also nur auf dieser Stelle seine Wirkung aus, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz dagegen wird von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, reizt und plagt den Kranken, ohne zu ähen.

Der Höllestein giebt aber nicht allein den thierischen Stoffen, sondern auch den vegetabilischen, sogar dem Marmor, dem Achat und dem Jasvis, unter Einfluß des Lichtes eine schwarze Farbe. Auf diese Eigenschaft gründet sich nun die Anwendung dieses Salzes zur Bereitung der unauflöslichen Linde, wozu *Vogel* folgende gute Vorschrift gegeben hat. Nr. 1. Präparirflüssigkeit; kohlen saures Natron, in Pulver zerfallen oder getroc-

net, 2 Drachmen; gepulvertes arabisches Gummi 3 Drachmen; destillirtes Wasser 3 Loth. Nro. 2. Eigentliche Tinte: reinen Höllenstein 1 Drachme; gepulvertes arabisches Gummi 1 Drachme; destillirtes Wasser 2 Loth; Kienruß mit einigen Tropfen Weingeist abgerieben oder schwarze Lusche 10 Gran. Mit der Flüssigkeit Nro. 1. wird erst die Stelle, auf die geschrieben werden soll, angefeuchtet, und nachdem diese wieder trocken geworden ist, mit Nro. 2. geschrieben. Das kohlensaure Natron in Nro. 1. ist nöthig, um das Silber Salz zu zersetzen, und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz des Leinen ic. zu verhüten. Beide Flüssigkeiten müssen nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden, indem in der ersten das Gummi eine Veränderung erleidet, in der zweiten das Silber durch das Gummi reducirt wird.

**\*Aurum muriaticum. Salzsaures Gold.**

(Chloretum Auri cum Chloreto Natrii.)

Nimm: Gold sechs Theile,

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salzsäure, unter tropfenweisem Zusetzen von Salpetersäure, so viel als zur Auflösung des Goldes erfordert wird.

Dann mische hinzu

trocknes salzsaures Natron zehn Theile, und bringe es nach der Auflösung durch Verdampfen bei gelindem Feuer in ein gelbes Pulver.

Das Gold, der König der Metalle von den Alchymisten benannt, und von ihnen für das unveränderlichste und reinste Metall gehalten, sollte auch den menschlichen Körper, wenn es gelänge, es demselben mitzutheilen, unzerstörbar machen, daher entstand denn das Streben, ein Aurum potable zu erfinden. Dieses ist auch bereits in früheren Zeiten gelungen, und man wußte schon im 8. Jahrhundert, daß das Gold sich in Königswasser auflöse, und das dargestellte Aurum potable war eine Auflösung des Chlorgoldes in Schwefeläther. Geber schreibt ihm die Kraft zu, die Heiterkeit des Geistes hervorzurufen, und den Körper stets in Jugendkraft zu erhalten. Dann sollte es Melancholie und Herzschmerzen heilen. Th. Paracelsus empfahl eine Zusammenfügung aus Quecksilbersublimat und Gold als eine Universalarznei. Basilus Valentinus rieth den Gebrauch des Goldes in den Nervenkrankheiten. Antonius Lecoq (Ant. Gallus), Arzt zu Paris, machte im Jahre 1540 ein Arzneimittel gegen Syphilis bekannt, welches vorzüglich aus dem ägenden Quecksilbersublimat und dem Golde bestand. Doch wurde die Anwendung des Goldes gegen Syphilis bis auf wenige Ausnahmen ganz vergessen, bis in neueren Zeiten, im Jahre

1810, der französische Arzt Chrestien das Gold wieder als ein vorzügliches Heilmittel gegen Syphilis in Anregung brachte, und es durch vielfältige Versuche in zahlreichen Fällen bewährt gefunden wurde.

Die schicklichste Form des Goldes zum innerlichen Gebrauche ist nun die, in welcher es auflöslich ist, und daher vom Organismus leicht aufgenommen wird. Das einzige Auflösungsmittel des Goldes ist aber nach Pelletier (1. Th. S. 147.) das Chlor, und das Königswasser, welches durch Vermischen der Salzsäure und Salpetersäure gebildet wird, wirkt nur, weil Chlor frei wird (vergl. Acidum nitrico-muriaticum). Die Auflösung, welche nach der hier mitgetheilten Vorschrift erhalten wird, ist also flüssiges Chlorgold mit noch unzersehten Säuren gemischt, die durch Verdampfen abgeschieden werden können. Das trockne Chlorgold zieht aber sehr bald Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfließt. Um diesem Uebelstande zu begegnen, versetzt man die Goldauflösung, von welcher man durch Filtriren das während der Auflösung ausgeschiedene Chlorsilber scheidet, mit Chlornatrium (Kochsalz) in dem hier angegebenen Verhältnisse, nämlich auf 6 Th. Gold 10 Th. Kochsalz, löst dieses letztere auf, und raucht nun alles zur Trockne ab. Das gelbe Pulver ist ein Doppeltchlorür aus Chlorgold und Chlornatrium, welches sich trocken erhält, und auf diese Weise bereitet eine stets gleiche Mischung hat.

Ueber die chemischen Verbindungen des Goldes hat Buchner (Repert. XXIX. S. 1.) Versuche angestellt, aus denen er folgern zu können glaubt, daß das Gold in seinen Verbindungen mit andern Metallen als ein zusammengesetztes Element, analog dem Cyaneisen, angesehen werden könne, so daß z. B. der Goldpurpur eine Verbindung des Goldzinner mit Sauerstoff sey. Uebrigens zeigte sich das Gold elektro-negativ.

### Balsamum Nucistae. Muskatbalsam.

Nimm: gelbes Wachs eine Unze,  
Mandelöl zwei Unzen,  
Muskatöl drei Unzen.

Den Geschmolzenen setze während des Erhaltens hinzu:

Muskatenblüthöl vier und zwanzig Tropfen;  
dann giesse es in Kapseln aus. Es werde wohl aufbewahrt.

Der Muskatbalsam, wie er im Handel zu uns kommt, ist gewöhnlich so hart, daß er nicht an sich zu Einreibungen gebraucht werden kann, daher pflegte man den künstlichen Balsam durch gelindes Zusammenschmelzen mit Del und einem kleinen Zusatze von Wachs oder Talg hiezu geeigneter zu machen. In der hier gegebenen Vorschrift betragen die Zusätze gerade so viel wie der Muskatbalsam. Das ätherische Muskatblüthöl muß der beinahe schon erkalteten Masse zugemischt, und diese dann in eine Papierkapsel ausgegossen werden.

**Baryta muriatica.** Salzsaurer Baryt.

(Terra ponderosa salita. Salzsaure Schwererde. Chloretum Baryi cum Aqua.)

Nimm; auserlesenen und aufs feinste gepulverten natürlichen Schwefelsauren Baryt ein Pfund.

Mische sorgfältig hinzu

gepulverte Kohlen anderthalb Unzen,

gepulvertes Geigenharz drei Unzen.

Das Gemisch lasse in einem nicht gar zu weiten, leicht bedeckten Tiegel, bei einem bis aufs höchste verstärkten Feuer eine Stunde hindurch glühen. Auf die erkaltete und zerriebene in eine Flasche geschüttete Masse gieße

kochendes destillirtes Wasser zwölf Pfund.

In dem verschlossenen Gefäße digerire, unter öfterm Umschütteln, einige Stunden hindurch. Dann filtrire und gieße auf den Rückstand wieder auf

kochendes destillirtes Wasser vier Pfund,

wiederum digerirend, damit das Schwefelbaryum völlig aufgelöst werde. In die nach dem Erkalten durch ein Filtrum abgesonderte, mit der ersten gemischte Flüssigkeit tröpfe vorsichtig hinein

Salzsäure,

so lange als Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Dann filtrire schnell, und setze hinzu

Ammoniakflüssigkeit,

so lange als ein Niederschlag dadurch bewirkt wird. Die auf neue filtrirte Flüssigkeit bringe nach den Regeln der Kunst in Krystalle, und bewahre diese getrocknet, mit Verwerfung der gegen das Ende der Krystallisation entstandenen, auf.

Sie müssen tafelförmig seyn, trocken und nicht in der Luft feucht werdend, von weißer Farbe, und von metallischen Beimischungen völlig frei, was durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Ammoniakflüssigkeit erforscht wird. Eingemischter salzsaurer Strontian wird durch die Auflösung in höchst rectificirtem Weingeiste, und durchs Verbrennen desselben mit rother Farbe erkannt.

Eine Schwefelverbindung aus der Baryterde war schon im J. 1602 als hononischer Leuchtstein bekannt, dessen Beschaffenheit aber erst nach Entdeckung des Baryts erkannt werden konnte. Scheele war der erste

welcher 1774 die Baryterde, die von ihm in Braunstein gefunden wurde, als eine eigenthümliche unterschied, und welche Gahn 1775 als einen Bestandtheil des Schwerspath's nachwies. Scheele stellte im J. 1775 den salzsauren Baryt dar durch Auflösen des kohlensauren Baryts in Salzsäure. Den kohlensauren Baryt hatte er sich durchs Glühen des Schwerspath's mit Kohle und Honig, Zerlegung der Schwefelverbindung durch Salzsäure, und Wiederzerlegung der dadurch entstandenen Auflösung von salzsaurem Baryt mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali bereitet. Bergman ließ den Honig weg und wandte Salpetersäure zur Zerlegung der Schwefelverbindung an. Wiegand wandte 1783 die schon von Marggraf empfohlene Methode an, den Schwerspath durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali zu zersetzen, den entstandenen kohlens. Baryt mit Salzsäure auszuziehen, und durch Verdunsten der Auflösung salzsauren Baryt zu gewinnen. Ilseman gab 1788 an, den nach Wiegand's Vorschrift erhaltenen eisenhaltigen salzsauren Baryt in der Auflösung mit ändem oder kohlensaurem Baryt zu sieden, und ihn dadurch vom Eisen zu reinigen, welches Verfahren auch Hoffmann 1792 empfahl. Fast zu gleicher Zeit suchte Westrum einen reinen salzsauren Baryt dadurch zu bereiten, daß er den salzsauren Baryt so lange der Glühitze in einem Schmelztiegel aussetzte als er raucht, wodurch alle beigemischte mit der Salzsäure verbundene Metalle, als Mangan, Eisen, Kupfer, Spießglanz und Arsenik, theils verflüchtigt, theils in Wasser unauflöslich würden, so daß nun die rückständige Salzmasse nach dem Auflösen in destillirtem Wasser, Filtriren und Krystallisiren rein dargestellt werden könnte. 1796 machte Kirchof bekannt, daß der Schwerspath durch bloßes wiederholtes Sieden mit kohlensaurem Kali zerlegt und ganz in kohlensauren Baryt verwandelt werden könnte, was von mehreren Chemikern, als Lowitz, Klaproth und Dörffurt sehr praktisch und brauchbar befunden wurde. Van Mons schlug wieder 1797 vor, den Schwerspath durchs Schmelzen mit Kali und dem vierten Theile Kohle zu zerlegen. Göttling kochte den gepulverten Schwerspath zur Entfernung aller metallischen Theile mit Salzsäure. Fischer bereitete erst krystallisirten salpetersauren Baryt, zerlegte diesen mit kohlensaurem Ammoniak, und löste den erhaltenen kohlensauren Baryt in Salzsäure auf. Tromsdorff schlug 1801 wieder als die einfachste und kürzeste Methode vor, den durch Salzsäure von Eisenoryd gereinigten Schwerspath bloß mit Kohlenpulver 2 Stunden weißglühen zu lassen, den Rückstand mit Salzsäure auszuziehen, und zu krystallisiren. 1803 stellte derselbe Chemiker mehrere Versuche an, über die von Dr. Riessen gemachte Erfahrung, daß durch das Schmelzen des salzsauren Kalks mit Schwerspath eine Austauschung der Bestandtheile beider Salze stattfinde, und dadurch salzsaurer Baryt gebildet werde, und fand diese Angabe bestätigt. Bucholz beschäftigte sich 1804 gleichfalls mit diesem Gegenstande, und mittelte ein vortheilhaftes Verfahren aus, auf diesem Wege salzsau-

ren Baryt zu bereiten. 2 Th. Schwerspath und 1 Th. salzsaurer Kalk (Chlorcalcium) werden genau gemengt, und in einem Tiegel bei Rothglühhitze eine Stunde oder überhaupt so lange geschmolzen, bis eine Probe, an einen feuchten Ort gelegt, nicht mehr feucht wird. Die ausgegossene und gepulverte Masse wird mit ihrem 6-8fachen Gewichte heißen Wassers übergossen, und unter fleißigem Umrühren einige Male aufgekocht, dann schnell durch ein genäßtes dichtes leinenes Colatorium gegossen, der Rückstand nochmals eben so mit heißem Wasser behandelt, und die klare Flüssigkeit zum Krystallisiren befördert. Enthalten die Krystalle metallische Beimischungen, so bringt man sie in glühenden Fluß und krystallisirt aufs neue. Durch das Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Baryt mit salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) entstehen nämlich schwefelsaurer Kalk und salzsaurer Baryt (Chlorbaryum), welches letztere Salz durch Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Die Herausgeber der vorigen preussischen Pharmacopöe schrieben vor, 4 Th. Schwerspath mit 2 Th. kohlenf. Kali in einem zimmernen Kessel mit 4 Th. Wasser eine Stunde lang unter fortwährendem Umrühren zu kochen, die rückständige Erde gut abzuwaschen und dann durch verdünnte Salzsäure den durch gegenseitige Zersetzung entstandenen kohlenfauren Baryt auszuziehen, indem das schwefelsaure Kali in der abgegossenen Flüssigkeit aufgelöst sich befand. Die Einwirkung des kohlenfauren Kalis auf den Schwerspath ist indessen beschränkt, daher man diese Methode als nicht vortheilhaft verlassen hat. Besser ist es, das Kali mit dem gepulverten Schwerspath so stark zu glühen, daß die Masse in einen dünnen feurigen Fluß geräth, die man in einen trocknen, eisernen Kessel ausgießt, nach dem Erkalten pulvert und auskocht, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt. Der Rückstand ist nun größtentheils kohlenfaurer Baryt, welcher von dem unzersetzten schwefelsauren Baryt durch Salzsäure ausgezogen und getrennt wird.

Du Ross (Trommsd. Taschenbuch 1825. S. 26.) hat vorgeschlagen, 4 Th. Schwerspath, 3 Th. Chlorcalcium,  $\frac{1}{2}$  Th. Eisenfeile und eben so viel Kohle innig gemengt bis zum ruhigen Fließen der Masse zu glühen. Elia son (Trommsd. N. J. X. 1. S. 53.) giebt an, daß man ein Gemenge von 4 Th. feingepulvertem Schwerspath (der vorher mit Salzsäure gereinigt worden), 4 Th. rohem Weinstein und 2 Th. rohem Salpeter in einen bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel nach und nach eintragen und verpuffen lassen soll, wohl unmrührt, 5-10 Minuten lang glühen läßt, und dann die Masse mit Wasser auskühlt. Das Ungelöste wird mit Salzsäure ausgezogen. Diese Vorschriften scheinen indessen nicht besondere Vorthelle zu gewähren.

Der auf die eine oder die andere Art bereitete salzsaure Baryt wird nun mehr oder weniger fremde Beimischungen enthalten, als Kalk-, Talk- und Strontianerde, so wie metallische Beimischungen, welche sämmtlich dadurch entfernt werden, daß man der Auflösung des salzsauren oder salpeterfauren Baryts etwas gebrannte Baryterde zusetzt, und sie damit aufkochen

läßt; alle diese Beimischungen werden dadurch zersezt, und können mit der unauflöslich gebliebenen ägenden Schwererde von der nun völlig reinen Barytsalzauflösung durch Abdampfen, Wiederauflösen der Salzmasse in Wasser und Filtriren geschieden werden. Man kann auch die Salzauflösung zur Trockenheit abrauchen und den Rückstand glühen, wodurch ein etwaniger Eisengehalt in basisch salzsaures Eisenoryd umgeändert wird; die geglühte Masse wird jetzt wieder in Wasser aufgelöst, und das Eisenoryd durch Filtration geschieden, die filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation verraucht, die Krystalle werden zerrieben und mit Alkohol digerirt, um salzsauren Kalk und salz. Strontian wegzuschaffen. Diese Reinigungsmethode wendet man im Kleinen an, im Großen kann das Salz durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt werden.

Der Schwerspath ist nicht selten strontianhaltig, und vorzüglich ist es der vom Harz; oft bricht er auch mit Arsenik, Blei und Kupfer. Man muß daher zur Bereitung des salzsauren Baryts nur sehr weiche, und keine bläulichen Stücke anwenden, auch darf man, besonders des Arseniks wegen, das Glühen niemals verabsäumen.

Wir kommen nun zu der von unserer Pharmacopöe gegebenen Vorschrift. Nach derselben wird ein Pfund Schwerspath mit anderthalb Loth Kohlenpulver und drei Unzen Geigenharz recht innig zusammengemischt. Der Schwerspath muß auserlesen weiß und so fein wie möglich gepulvert seyn, damit er nämlich die größtmöglichste Zahl von Berührungsfächen darbiete. Aus demselben Grunde müssen auch Kohlen und Geigenharz gepulvert seyn; letzteres wird deswegen zugesetzt, damit es beim Schmelzen in der Wärme die ganze Masse vollkommen durchdringe, und nachher durch die stärkere Hitze verkohlt alle Theilchen des Schwerpaths mit Kohlentheilchen in Verührung bringe. Durch diesen feinzertheilten Kohlenstoff wird den beiden Bestandtheilen des schwefelsauren Baryts, der Schwefelsäure und der Baryterde, der Sauerstoff entzogen, welcher mit dem Kohlenstoffe verbunden als kohlensaures Gas und als Kohlenorydgas entweicht, wogegen nun die reducirten Radicale, Schwefel und Baryum, sich vereinigen und Schwefelbaryum bilden. Hierzu bedarf es aber einer anhaltenden, allmählig bis zum anfangenden Weißglühen gesteigerten Hitze. Setzt man, wie Bucholz vorgeschlagen hat, halb so viel Kochsalz hinzu, als man Schwerpath genommen hat, so geräth das Gemenge leicht in Fluß, und die Zersezung erfolgt schon in einer starken Rothglühhitze, wobei das Kochsalz nur als Schmelzungsmittel dient, ohne selbst eine Zersezung zu erleiden, und es kann nachher durch Krystallisation von dem salzsauren Baryt abgeschieden werden. Wegen der entweichenden Gasarten darf der Tiegel nur leicht bedeckt seyn.

Die wieder ertaltete Masse wird zerrieben, in eine Flasche oder Kolben geschüttet und mit 12 Pfund heißen destillirten Wassers übergossen; der Kolben wird mit nasser Blase verschlossen und die Digestion unter öfterem Umschütteln einige Stunden fortgesetzt. Das heiße Wasser löst nämlich das

Schwefelbaryum auf, welches in der Masse durch das Glühen gebildet worden ist, welches aber zum Theil durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, besonders in erhöhter Temperatur, in schwefelsauren Baryt umgewandelt werden würde, daher es denn nöthig ist, die Digestion bei Ausschluß der Luft zu bewerkstelligen. Nach gehöriger Digestion wird die erkaltete Flüssigkeit auf ein Filtrum gegeben, auf den Rückstand wieder 4 Pfund heißes destillirtes Wasser aufgegossen, und wie vorhin verfahren, wodurch denn alles Schwefelbaryum völlig aufgelöst seyn wird. Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit der ersten zusammengegossen, und vorsichtig Chlornasserstoffsäure (Salzsäure) zugefetzt, so lange als Schwefelwasserstoffgas frei wird. Hierbei erfolgt nun eine gegenseitige Zersetzung des Schwefelbaryums und der Chlornasserstoffsäure: der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoffe zu Schwefelwasserstoff, welcher in Gasform entweicht, und das Baryum verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorbaryum (salzsaurem Baryt), welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Nach der ältern Ansicht wäre in der Flüssigkeit hydrothionsaurer Baryt aufgelöst, welcher durch die Salzsäure zersetzt, und in salzsauren Baryt und gasförmige Hydrothionsäure umgebildet wird. Man muß mit dem Zusetzen der Chlornasserstoffsäure sogleich aufhören, sobald nicht mehr merklich Schwefelwasserstoffsäure entwickelt wird, und dann sogleich filtriren. Die durchfiltrirte Lauge enthält nun Chlorbaryum, welchem aber auch zugleich etwas Chloreisen beigemischt seyn kann. Um dieses abzuschneiden, setzt man Ammoniakflüssigkeit hinzu, so lange als ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Hat man früher vorsichtig nur gerade so viel Chlornasserstoffsäure zugefetzt, als nöthig war, um das Schwefelbaryum zu zerlegen, nicht aber sie im Uebermaße zugegossen, so wird man nur wenig Ammoniak nöthig haben, so wie auch gar kein oder nur ein sehr geringer Niederschlag sich zeigen wird, wenn man recht reine und weiße Stücke Schwerspath ausgesucht hat. Das Chlorbaryum wird nämlich von dem Ammoniak nicht zerlegt, wohl aber das Chloreisen, wenn welches in der Flüssigkeit vorhanden ist. Damit das Chlor seine größere Verwandtschaft zum Ammonium als zum Eisen befriedigen könne, wird etwas Wasser zerlegt, dessen Wasserstoff das Ammoniak in Ammonium umbildet, welches nun mit dem Chlor sich zu Chlorammonium (Salzmiel) verbindet, dessen Sauerstoff aber an das bis jetzt mit dem Chlor verbunden gewesene metallische Eisen tritt, und es in Eisenoryd umwandelt, das im Wasser unauflöslich in braunen Flocken ausgeschieden wird; ein kleiner Ueberschuß an Ammoniak, so daß die Lauge alkalisch reagirt, ist hier durchaus nicht hinderlich. Die Auflösung bleibt nun zum Abfetzen des etwa entstandenen Niederschlages eine Nacht über stehen, wird dann von neuem filtrirt, und durch gelindes Verdampfen zum Krystallisiren gebracht. Die auf diese Weise gereinigte Lauge, die keine metallischen Beimischungen mehr enthalten kann, da erwanige andere metallische Beimischungen, als Kupfer, Blei, Arsenik, durch das früher in der Flüssigkeit entwickelte Schwefelwasserstoffgas schon vorher als Schwefelmetalle vollständig ausge-

schieden werden mußten, wird nun ein davon völlig freies Salz geben, das nur in den zuletzt anschließenden Krystallen mit Chlorstrontium (salzsaurem Strontian) vielleicht verunreinigt seyn kann, welches sich durch das Feuchtwerden derselben zu erkennen giebt, daher diese ohne vorherige Abwaschung mit Alkohol und nochmalige Krystallisation nicht in Gebrauch gezogen werden dürfen.

Das Chlorbarpum bildet völlig weiße, durchsichtige, geschoben vierseitige Tafeln, oft mit abgestumpften Ecken, bei schnellem Verdunsten nur kleine schuppige Krystalle, hat einen unangenehm bitteren und scharf salzigen Geschmack, wirkt eferregend und giftig. In der Luft bleibt es unverändert, beim Brennen verliert es sein Krystallwasser, ohne sich in der Farbe zu verändern. Im geschmolzenen Zustande ist es zusammengefaßt aus 1 At. Baryum ( $Ba = 856,88$ ) und 1 Doppelat. Chlor ( $Cl = 442,650$ ), erhält also die Zahl  $BaCl = 1299,530$ , und besteht, hieraus berechnet, aus 66 Baryum und 34 Chlor. Das krystallisirte Salz ist  $BaCl + 2H = 1524,488$ , und besteht aus 56,21 Baryum, 29,03 Chlor und 14,76 Wasser. Betrachten wir dieses Salz nach der ältern Ansicht als salzsauren Baryt, so besteht es aus 73,63 Baryt und 26,37 hypothetischer trockner Salzsäure. 100 Th. Wasser von  $0^{\circ}$  Temperatur lösen 32,62 Th. wasserfreien Chlorbarpums auf und für jeden Grad darüber 0,2711 Th. Von dem krystallisirten lösen 100 Th. Wasser bei  $+ 15^{\circ} C.$  43,5 Theile auf, und beim Siedepunkte der gesättigten Auflösung, der auf  $105,5^{\circ}$  fällt, 78 Th. In mit Chlorwasserstoffsäure vermischem Wasser ist es weniger auflöslich, und in concentrirter Chlornwasserstoffsäure unauflöslich und kann dadurch aus seiner Auflösung in Wasser in bedeutender Menge niedergeschlagen werden. Es löst sich in Spiritus, aber wasserfreier Alkohol nimmt davon nur  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts auf. Wird kaustische Barsterde in Chlornwasserstoffgas gebracht, so wird die Erde glühend und scheint zu brennen, indem sich das Chlor der Säure mit dem Baryum und ihr Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Erde zu Wasser verbindet, welches sich auf der innern Seite des Glasgefäßes, worin der Versuch geschieht, condensirt.

Ein reines Chlorbarpum muß sich in 3 Th. kaltem Wasser auflösen, die Auflösung muß farblos seyn, und darf durch Aksammoniak nicht gefällt werden. Eisen wird in braunen Flocken niedergeschlagen, Kupfer giebt der Auflösung eine blaue Farbe; auch werden durch Galläpfeltinctur, blausaures Eisenkalium und Schwefelwasserstoffwasser solche metallische Beimischungen angezeigt werden. Das Ammoniak muß aber vollkommen ähend seyn; auch kann man nur nach der Erscheinung während des ersten Augenblicks urtheilen, denn so wie Ammoniak Kohlensäure anzieht, so schlägt es kohlensauren Baryt nieder. Die Krystalle dürfen ferner nicht feucht werden, sonst enthalten sie Chlorcalcium. Wenn der damit digerirte Alkohol von 76 — 80 Proc. angezündet mit Purpurflamme brennt, so enthalten sie Chlorstrontium; die Verunreinigungen mit diesen Chloruren lassen sich also durch Di-

gestion mit recht starkem Alkohol entfernen. Wenn nun auch das Chlorfrontium nach Smelin's Versuchen nicht giftig wirkt, so kann es doch auch als Heilmittel nicht das Chlorbarium ersehen. Eine geringe Menge Mangan giebt sich dadurch zu erkennen, daß der aus der Auflösung des Chlorbariums durch Aetzlinge erzeugte weiße Niederschlag an der Luft sich bräunlich färbt. Sollte Kochsalz beigemischt seyn, so läßt sich dies zum Theil schon an der würflichen Form der Krystalle, noch sicherer aber dadurch erkennen, daß, wenn man die Auflösung mit Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt, nach dem Verdampfen und Erhitzen der vom gebildeten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ein Rückstand bleibt, wogegen das reine Chlorbarium vollständig zerfällt, als Schwerpath gefällt wird, so daß nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit bleiben, welche in der Hitze völlig verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Das Chlorbarium, der salzsaure Baryt, wird in destillirtem Wasser aufgelöst innerlich gegeben, in geringen Dosen, wobei Behutsamkeit nöthig ist, da alle Barytsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, giftig wirken, aus welchem Grunde denn auch das geeignetste Gegengift für den kohlensauren Baryt verdünnte Schwefelsäure, und für die auflöselichen Barytsalze das schwefelsaure Natron ist. Bei der Verordnung darf es nicht mit schwefelsauren, kohlensauren, phosphorsauren und bernsteinsauren Salzen vermischt werden. In der analytischen Chemie ist dieses Salz das empfindlichste Reagens für Schwefelsäure, dieselbe mag frei oder gebunden seyn, indem immer Baryt und Schwefelsäure den unauflöselichen Schwerpath bilden.

**Bismuthum nitricum praecipitatum.** Niedergeschlagenes salpetersaures Bismuth.

(Magisterium Bismuthi. Subnitras bismuthicus.)

Nimm: reines Bismuth zwei Unzen,

Salpetersäure soviel als genug um es aufzulösen. Die Auflösung verdünne mit halb soviel destillirtem Wasser, filtrire, und gieße sie in ein gläsernes Gefäß aus, welches ungefähr fünf Pfund destillirtes Wasser bereits enthält. Den dadurch erhaltenen Niederschlag süße aus und trockne ihn an einem warmen schattigen Orte. Bewahre ihn in wohl verschlossenen Gefäßen auf.

Es sey sehr weiß, glänzend, entweder pulverförmig oder aus sehr kleinen Blättern oder Schuppen bestehend, weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure verunreinigt, was durch

salpetersaure Baryt- und durch salpetersaure Silberauflösung erforscht wird.

Dieses Präparat wurde von Lemer y, der gegen das Ende des 17. Jahrhunderts lebte, zur Erhaltung seiner Familie als ein Geheimmittel verkauft, dessen Bereitung erst im 18. Jahrhundert bekannt wurde. Man hielt es lange für reines Wismuthoxyd, bis W. Rose und Bucholz im J. 1802 die wahre Natur dieses Präparats kennen lehrten.

Man bereitet dieses Präparat auf folgende Art: In einen gläsernen Kolben giebt man 4 Th. reine Salpetersäure von 1,250 spec. Gew., so daß der Kolben kaum bis zur Hälfte angefüllt ist, hierauf trägt man etwa 1 Th. gröblich zerstoßenes Wismuthmetall in kleinen Portionen hinein. Die Auflösung erfolgt sehr schnell, besonders wenn sie durch ganz gelinde Wärme unterstützt wird, unter Entwicklung vieler rother Dämpfe. Wird gepulvertes Metall mit rauchender Säure übergossen, so erfolgt die Auflösung mit solcher Hestigkeit, daß es sich bis zum Glühen erhitzt. Man trägt nicht eher eine neue Portion des Metalls in die Säure, bis die vorige völlig aufgelöst ist, und hört sogleich mit dem Hineintragen auf, sobald sich ein graues Pulver abscheidet; jedoch muß auch das Eintragen des Metalls nicht zu früh unterbrochen werden, damit kein bedeutender Säureüberschuß bleibe. Das Wismuth hat nämlich eine große Neigung mit der Salpetersäure ein basisches Salz zu bilden, wird also zuviel Metall auf einmal eingetragen, so wird sogleich ein basisches Salz gebildet, das sich abscheidet, welches auf gleiche Weise der Fall ist, wenn das Eintragen des Metalls zu lange fortgesetzt wird. Man muß aus diesem Grunde, damit nicht zu viel verloren gehe, sogleich das Eintragen des Metalls aussetzen, sobald sich das graue Pulver als Bodensatz zeigt. Außerdem scheidet sich fast jederzeit während der Auflösung ein schwarzer Niederschlag aus, welcher von dem dem Metalle beigemischtem Schwefelwismuth, welches unauflöslich bleibt, herzurühren scheint. Die während der Auflösung entweichenden rothen Dämpfe rühren auch hier von der Zersetzung eines Theils der Salpetersäure her, die einen Theil ihres Sauerstoffs an das Metall abgibt, um dasselbe in Dryd zu verwandeln, damit der übrige Theil der Salpetersäure sich mit demselben zu salpetersaurem Wismuthoxyd verbinden könne, und in Gestalt farbloser Gase entweichen würde, während des Entweichens aber wieder Sauerstoff aus der Luft anzieht, und sich zu salpetriger Säure oxydirt, welche rothe Dämpfe bildet.

Die Auflösung wird nun mit der Hälfte ihres Gewichts Wassers verdünnt, von dem Bodensatz klar abgegossen, und das letzte oder, wenn es nöthig ist, die ganze Flüssigkeit filtrirt, und hierauf unter Umrühren in ein großes Zuckerglas ausgegossen, welches destillirtes Wasser enthält, nach dem Verhältniß, daß auf zwei Unzen Wismuth ungefähr 5 Pfund Wasser gerechnet werden; es scheidet sich sogleich ein weißes zartes Pulver aus, welches sich bald zu Boden setzt. Sobald dieses geschehen ist, wird die über-

stehende klare Flüssigkeit so schnell als möglich abgesehen, das übrige auf ein Filtrum gegeben, das auf demselben zurückgebliebene weiße Pulver zurück in das Glas gegeben und noch einigemal mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen. Ist es hinlänglich edulcorirt, so wird es wieder auf ein Filtrum gebracht, und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit auf Fließpapier ausgebreitet, an einem warmen, den Sonnenstrahlen nicht ausgesetzten Orte getrocknet, zerrieben und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Die salpetersaure Auflösung enthält das Metall im oxydirten Zustande, es ist eine Auflösung des salpetersauren Bismuthoxyds. Dieses hat eine große Neigung ein basisches Salz zu bilden, wenn daher das salpetersaure Bismuthoxyd in eine große Menge Wasser gebracht wird, so zerfällt es in ein basisches Salz, welches als sehr schwer auflöslich zu Boden fällt, und in ein saures Salz, welches in der Auflösung bleibt. Wird diese saure Auflösung nicht möglichst bald von dem niedergefallenen Salze getrennt, so bildet sich ein krystallinisch-förniges Salz, welches den Niederschlag unansehnlich und unbrauchbar macht. Auch muß nicht zuviel Wasser angewandt werden, weil sonst der Niederschlag wieder verschwindet. Wenn man einige Tropfen der salpetersauren Auflösung in eine sehr große Quantität destillirtes Wasser schüttet, so zeigt sich bei dieser sehr starken Verdünnung der Auflösung kein Niederschlag, es setzen sich aber nach einiger Zeit an den Wänden des Glases sehr kleine, aber deutlich zu unterscheidende Krystalle an, welche sich bei der Prüfung ganz als basisches salpetersaures Bismuthoxyd verhalten. Die große Menge des Wassers war vermögend, das basische Salz einige Zeit aufgelöst zu erhalten, und nur nach und nach scheidet sich dasselbe in Krystallform aus. Es muß ferner destillirtes Wasser seyn, denn das Brunnenwasser enthält kohlen-saure Kalkerde in Kohlen-säure aufgelöst, schwefelsaure Kalkerde, salzsaure Salze, es würde also auch kohlen-saures, schwefelsaures und salzsaures Bismuthoxyd niederfallen. Auch würde, da das metallische Bismuth fast immer etwas Silber enthält, Hornsilber gebildet werden, welches sich am Lichte färbt, und der Weiße des Präparats nachtheilig ist. Hat man bei der salpetersauren Bismuthauflösung nicht den Säureüberschuß vermieden, so entsteht nun bei der Verdünnung mit Wasser kein Niederschlag. Wollte man diesen Fehler dadurch verbessern, daß man äzendes oder kohlen-saures Kali zusetzt, so würde man einen ganz verschiedenen Niederschlag erhalten, denn das Kali entzieht dem Bismuthoxyd alle Salpetersäure, und das auscheidende Pulver ist Bismuthoxydhydrat oder kohlen-saures Bismuthoxyd, je nachdem man äzendes oder kohlen-saures Kali als Fällungsmittel angewandt hat, verunreinigt mit andern Metalloxyden, als Kupfer u. a. Dasselbe wird der Fall seyn, wenn man die verdünnte saure salpetersaure Bismuthoxydauflösung, die man von dem basischen Salze abgeschieden hat, auf Bismuthweiß benutzen und durch Kalksalzen fällen will. Sonst pflegte man wohl, um eine recht schöne Schminke zu erhalten, die Bismuthauflösung zu einer sehr verdünnten filtrirten Auflösung von Kochsalz zu setzen; aber der hierdurch erhaltene Niederschlag ist

durchaus verschieden, nämlich Chlorbismuth (salzsaures Bismuthoxyd), wogegen salpetersaures Natron in der Auflösung bleibt. Daß das nach der Vorschrift bereitete Präcipitat kein reines Bismuthoxyd, sondern nur ein basisches Salz ist, davon überzeugt man sich, wenn man dasselbe nach der vollkommensten Edulcoration mit Schwefelsäure behandelt; diese hat eine nähere Verwandtschaft zum Bismuthoxyd als die Salpetersäure, sie treibt also, wenn sie etwas verdünnt angewandt wurde, die Salpetersäure in tropfbar flüssiger Gestalt aus, und verbindet sich mit dem Bismuthoxyde.

Der Bismuthniederschlag bildet ein lockeres weißes Pulver, welches unter dem Vergrößerungsglase aus lauter glänzenden Nadeln bestehend erscheint. Es ist geschmacklos, und in Wasser sehr schwer auflöslich, in verdünnter Salpetersäure aber löst es sich leicht und ohne Aufbrausen auf. Erhitzt verwandelt es sich in gelbes Dryd, welches auch nach dem Wiedererhalten citronengelb bleibt. Es wird weder vom Ammoniak noch vom Kalkwasser vollkommen zersezt. Es wird vom Sonnenlichte und von brennbaren Dünsten, als Delrauch, geschwärzt. Nach *Klaproth* soll dieses mit Bismuthsalzen, die von recht silberfreiem Bismuth gebildet werden, nicht der Fall seyn, und da eine kleine Menge Silbers sehr häufig die Erze des Bismuths begleitet, so ist es wahrscheinlich, daß diese Erscheinung vom Silber herrühre. Von Schwefelwasserstoffgas wird es augenblicklich dunkelbraun gefärbt, man hat daher das Präparat während des Trocknens und auch während des Aufbewahrens sehr vor dieser Gasart zu hüten. Es besteht nach *Grovelle* aus 81,37 Bismuthoxyd, 15,97 Salpetersäure und 4,66 Wasser; hiernach wäre es  $\text{Bi}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}} + 6\text{H} = 14548,990$ , woraus durch Rechnung gefunden werden: Bismuthoxyd 81,40; Salpetersäure 15,96; Wasser 4,64. Etwas abweichende Resultate hat *Menigaut* (*Trommsd. N. J. XV. 1. 1827. S. 165.*) angegeben.

Das neutrale salpetersaure Bismuthoxyd erhält man aus der unverdünnten salpetersauren Auflösung beim Erkalten derselben in vierseitigen farblosen Prismen krystallisirt, es schmeckt sehr zusammenziehend, scharf, röthet leicht das Lactmuspapier, und wird durch Wasser sogleich zersezt in ein saures, auflösliches, in vierseitigen farblosen Säulen krystallisirendes Salz und in das abgehandelte basische Salz. Schreibt man mit einer gesättigten Bismuthauflösung auf Papier, so wird die Schrift nach dem Trocknen nicht sichtbar, taucht man aber das Papier in Wasser ein, so tritt die Schrift, durch Bildung des basischen Salzes, mit einer weißeren Farbe als die des Papiers hervor. Das neutrale Salz ist  $\text{Bi}^{\text{I}}\text{N}^{\text{I}} + 9\text{H} = 6004,171$ , und besteht aus 49,31 Bismuthoxyd, 55,86 Salpetersäure und 16,83 Wasser.

Zur Prüfung des Bismuthniederschlags auf seine Reinheit wird derselbe mit Salpetersäure übergossen, worin er sich vollständig auflösen muß. Die Auflösung darf durch Schwefelsäure nicht im mindesten präcipitirt werden, sonst ist das Präparat bleibaltig, mit kohlensaurem Bleioxyd, Blei-

Dul's preuß. Pharmat. II.

weiß, vermischt, in welchem Falle auch bei der Auflösung sich ein Aufbrausen zeigte. War dieses, aber mit Schwefelsäure kein Niederschlag, so war es kohlenfaures Bismuthoxyd, durch kohlenfaures Kali niedergeschlagen. War der Niederschlag Bismuthoxydhydrat, so erfolgt zwar die Auflösung in Salpetersäure ohne Aufbrausen, aber beim Behandeln desselben mit Schwefelsäure wird keine Salpetersäure frei, die sich beim Erhitzen an ihren Dämpfen erkennen, oder auch durch Destillation gewinnen läßt; auch wird in beiden Fällen der Niederschlag durch Eisen und Kupfer verunreinigt seyn, welche in dem vorschriftsmäßig bereiteten Bismuthniederschlage nicht vorkommen können, da diese Metalle aus der salpetersauren Auflösung durch Wasser nicht gefällt werden, sondern in der Auflösung bleiben. Diese Beimischung fremder Metalle wird in der salpetersauren Auflösung des Niederschlages durch blausaures Eisenkali und Galläpfeltinctur entdeckt; die reinen Bismuthsalze werden durch ersteres Reagens weiß, Eisen aber blau, Kupfer rothbraun, durch Galläpfeltinctur werden Bismuth gelb, Eisen beinahe schwarz gefällt. Finden sich nun diese fremden Metalle, so war der Niederschlag durch ein Alkali gefällt worden. War etwa der Niederschlag auf die Weise bereitet worden, daß die salpetersaure Bismuthauflösung in verdünnte Kochsalzlösung gegossen worden, so wird die Auflösung des Niederschlages in Salpetersäure durch salpetersaures Silber getrübt, nämlich Chlorsilber erzeugt werden. Erfolgte nicht vollkommene Auflösung in Salpetersäure, so ist Gyps beigemischt, der durch salpetersauren Baryt nachgewiesen wird. Beigemengtes Stärkemehl nimmt erst mit Wasser, dann mit Jodtinctur besencht, eine blaue Farbe an, auch wird mit kochendem Wasser Kleister gebildet.

Der Bismuthniederschlag wird innerlich in Pulverform gegeben, früher wurde er auch als Schminkmittel benutzt, wozu er aber nicht besonders geeignet ist, da er durch das Sonnenlicht, noch mehr durch Schwefelwasserstoffgas in den Ausdünstungen, durch den Schweiß, gebräunt wird, und daher nach einiger Zeit die Haut braun färbt.

**\*\* Calcaria usta seu Calx viva pura. Oxydum calcicum purum. Reiner gebrannter Kalk.**

(1. Th. S. 199.)

Das Brennen des Kalkes ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen, und es ist gewiß, daß schon die Aegypter, Hebräer, Assyrier, Griechen, Römer u. a. den gebrannten Kalk zur Ausführung ihrer Gebäude von Stein anwendeten; den Vorgang bei dem Brennen des Kalkes, und die Natur des Unterschiedes zwischen dem kohlenfauren und dem gebrannten Kalle klärte aber erst Blac 1755 auf.

Der kohlenfaure Kalk, der  $\text{CaC} = 652,456$  ist und aus 56,29 Kalk und 43,71 Kohlenäure besteht, wird in starker Glühhitze zersezt; der eine Bestandtheil desselben, die Kohlenäure, wird in der Hitze gasförmig, ent-

weicht, und der Kalk bleibt im reinen ägenden Zustande zurück. Je weniger der hierzu verwendete kohlen saure Kalk durch beigemengte fremdartige Substanzen verunreinigt war, desto reiner fällt auch der ägende Kalk aus. Will man absolut reinen Kalk haben, so muß man sich des reinen weißen Marmors, der bei den Bildhauern abfällt, oder des isländischen Doppelspath's bedienen. Kreide ist weniger rein, und der aus Austerschalen und andern Muscheln bereitete Kalk ist wegen seines Gehalts an phosphorsauren Salzen nicht zu empfehlen, auch ist er bisweilen durch Schwefelcalcium verunreinigt, das vom Schwefel in den thierischen Stoffen herrührt. Man kann sich auch zu diesem Zwecke einen reinen kohlen sauren Kalk durch Auflösen der geglühten Austerschalen in Salzsäure, Fällen des phosphorsauren Kalkes durch Ammoniak, und Fällen des kohlen sauren Kalkes durch kohlen saures Ammonial verschaffen. Diese Kalke werden durch lange anhaltendes Rothglühfeuer ägend gemacht; den letzten Rest von Kohlen säure entfernt man durch Anfeuchten mit Wasser, Löschen des Kalkes, und nochmaliges starkes Glühen in einem bedeckten Platintiegel, in welchen er aber nicht eingedrückt seyn muß. Auch kann man das Brennen des Kalkes in einer Retorte verrichten, wenn man Wasserdämpfe über den Kalk leitet, in welchem Falle sich die Kohlen säure weit schneller entwickelt, und der Kalk fast eben so bald durchgebrannt wird, als im offenen Feuer. Diese Erscheinung wird nicht bloß durch die Wasserdämpfe, sondern auch durch die atmosphärische Luft und durch jede andere Gasart, mit Ausnahme des kohlen sauren Gases, bewirkt. Die Ursache davon ist, daß das kohlen saure Gas in einer andern Gasart sich leichter verflüchtigt, als in dem kohlen sauren Gase, welches den Apparat anfüllt, und durch seine Trägheit oder seinen Druck der Entwicklung des übrigen entgegenwirkt.

Wenn Marmor, Kreide oder Schnecken schalen zwischen glühenden Kohlen gebrannt werden, so werden die Stücke auf der Oberfläche grau und bräunlich von der Asche, die sich daran hängt, und zuweilen mit der Kalkerde zusammenschmilzt. Diese unreine Rinde muß man abschaben, und jedes Stück entzwei brechen, weil es zuweilen der Fall ist, daß inwendig noch ein unzerfester Kern von kohlen saurer Kalkerde sitzt, der vom gebrannten abgefordert werden muß. Um dieser Verunreinigung der Kalkstücke auf ihrer Außenseite vorzubeugen, hat man vorgeschlagen, den Marmor oder Kalkspath in einem bedeckten Tiegel oder in einer steinernen Retorte zu brennen. In diesem Falle wird aber eine vielfach größere Hitze zur Austreibung der Kohlen säure erfordert, und wenn man den Kalk zu stark zusammendrückt und einer zu schnellen Hitze aussetzt, so schmilzt er um den Rand des Tiegels herum, ohne seine Kohlen säure zu verlieren, und widersteht dann noch mehr der Einwirkung des Feuers. Die Benutzung der Wasserdämpfe begegnet diesem Uebelstande.

Die reine Kalkerde ist weiß und fñhlt sich in Stücken leicht an, wie wohl ihr spec. Gewicht 2,3 beträgt. Sie ist unschmelzbar und hat einen scharfen, fressenden Laugengeschmack, und wenn sie mit Wasser übergossen

wird, einen eigenthümlichen Geruch, fast wie Lauge. Mit Wasser übergossen erhitzt sie sich, zischt, als ob man Wasser auf heißen Sand gösse, und zerfällt zu einem weißen voluminösen Pulver, welches das Hydrat der Kalkerde ist. Sogar Kalkerde, die mit Schnee zusammengerieben wird, entwickelt Wärme. Diese entstehende Hitze müssen wir der starken Verwandtschaft der Kalkerde zum Wasser zuschreiben, indem jederzeit, wenn starke Verwandtschaften zur Vereinigung, starke elektrische Gegensätze zur Ausgleichung, gelangen, mehr oder weniger Wärme frei wird. Das Kalkerdehydrat ist demnach als eine wirklich chemische Verbindung anzusehen, in welcher das Wasser die Stelle der Säure vertritt; daher es auch wassersaure Kalkerde genannt werden könnte. In dieser Verbindung enthalten Säure und Base gleich viel Sauerstoff. Das Kalkerdehydrat besteht aus 76 Kalkerde und 24 Wasser; seine stöchiometrische Zahl ist  $\text{Ca H} = 468,498$ . Uebergießt man die Kalkerde mit mehr Wasser, als zu ihrem Ablösen erforderlich wird, so erhärtet sie beim Austrocknen zu einer festen zusammenhängenden Masse; in noch größerer Menge Wasser wird das Kalkerdehydrat aufgelöst und bildet das Kalkwasser.

Humphry Davy hat zuerst im Jahr 1808 nachgewiesen, daß auch die Kalkerde aus einem metallischen Radicale und Sauerstoff zusammengesetzt sey. Um das metallische Calcium zu erhalten, bedient man sich des Quecksilbers als negativen Leiters, worauf man das Hydrat der Erde legt, das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt worden ist. In diesen Brei führt man einen Platindraht vom positiven Pole ein. Die elektrische Batterie muß eine größere Anzahl Scheiben und eine größere Intensität haben, weil sonst nur das Wasser zersetzt wird. Das erhaltene Amalgam bekleidet sich in der Luft augenblicklich mit einer schwarzen Rinde von Kalkerde und Quecksilberoxydul. Ein sehr concentrirtes Amalgam fließt nur langsam, wie Platinamalgam, und überzieht sich an der Luft mit einer so dicken schwarzen Rinde, daß die Masse fest wird. Wird das Amalgam in gläsernen Gefäßen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind, der Destillation unterworfen, so geht das Quecksilber größtentheils über, und das hierdurch vom größten Theile des Quecksilbers befreite Calcium ist fest, hart, von glänzendem, grau-, beinahe silberweißem Ansehen, entzündet sich leicht an der Luft, und verbrennt zu Kalkerde, welche demnach ein Oxyd des Calciums ist, und aus 71,91 metallischem Radical und 28,09 Sauerstoff besteht. Ihre stöchiometrische Zahl ist  $\text{Ca} = 356,019$ .

Auch die übrigen Erden, als Baryt, Strontian, Bittererde u. s. w., sind Oxyde metallischer Radicale, des Baryum, Strontium, Magnium u. s. w., wie durch Davy, Berzelius u. A. außer Zweifel gesetzt ist.

Die Kalkerde steht in ihren Verwandtschaften meistens dem Baryt, Strontian, Kali und Natron nach, geht aber stets dem Ammoniak und der Kalkerde vor.

Die Reinheit des Kalkes erkennt man daran, daß er sich mit Wasser

leicht löst, und in verdünnter Chlornasserstoffsäure oder Salpetersäure schnell und ohne Aufbrausen auflöst; die Auflösung darf durch Cyaneisenkalium nicht blau werden, und Ammoniakflüssigkeit darf damit keinen Niederschlag geben. Zum pharmaceutischen Gebrauche braucht er indessen selten so rein zu seyn; ein geringer Gehalt von Kiesel, Thon und Eisen schadet nicht. Wohl aber hat man ihn vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft zu bewahren, indem er aus derselben Feuchtigkeit und Kohlensäure anzieht, zu Pulver zerfällt — zerfallener Kalk —, und nun zu pharmaceutischen Arbeiten unbrauchbar ist.

### Calcaria muriatica. Salzsäure Kalkerde.

(Sal ammoniacum fixum. Fixer Salmiak. Chloretum Calcii. Chlorcalcium.)

Nimm; gut ausgekochte präparirte Musterschalen, so viel als beliebt.

Löse sie auf in

einer hinreichenden Menge Salzsäure.

Die filtrirte Auflösung verdampfe in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße. Das trockne noch heiße Salz schütte sogleich in ein gläsernes Gefäß und bewahre es in demselben gut verschlossen auf.

Sie sey farblos, in Wasser völlig auflöslich und von metallischen Verunreinigungen frei, was durch Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniakflüssigkeit erkannt wird.

Es darf nicht statt derselben die salzsäure Kalkerde angewendet werden, welche aus dem Rückstande nach der Bereitung der Ammoniakflüssigkeit gewonnen worden ist.

Den salzsauren Kalk, aus dem Rückstande bei der Ausscheidung des Ammoniaks aus dem Salmiak erhalten, kannten schon im 15. Jahrhundert die beiden Hollands; sie nannten ihn fixen Salmiak. Die chemische Beschaffenheit dieses Salzes blieb jedoch unbekannt, bis im 18. Jahrhundert Bergman, Kirwan und Wenzel es in Kalk und Salzsäure zerlegten, auch die Verhältnisse dieser Bestandtheile angaben. Nach den Ansichten der jetzigen Chemie besteht es aus Chlor und Calcium.

Das Chlorcalcium findet sich gebildet im Meerwasser, auch in verschiedenen Quellwässern, welche kein kohlensaures Kali oder Natron enthalten. Es wird auch gelegentlich bei pharmaceutischen Arbeiten gewonnen, bei der Bereitung des ähnden und des kohlensauren Ammoniaks, wo es im Rückstande bleibt. Zum medicinischen Gebrauche muß es jedoch aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden.

Wenn nach unserer Vorschrift die reine kohlensaure Kalkerde mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung kommt, so wird die Kohlensäure aus der kohlensauren Kalkerde ausgetrieben, indem sich entweder die Chlorwasserstoffsäure mit dem Kalk verbindet, oder indem der Wasserstoff aus der Säure und der Sauerstoff aus der Base zu Wasser, und Chlor und Calcium zu Chlorcalcium zusammentreten, denn es sind die Meinungen noch darüber getheilt, ob das Salz, welches im geschmolzenen wasserleeren Zustande Chlorcalcium ist, sich als solches in Wasser auflöse, oder ob es mit Wasser in Berührung gebracht sich durch Zerlegung eines Antheils Wassers in die Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, in salzsaure Kalkerde umwandle. Die Auflösung wird nun filtrirt, in einer porzellanenen Schale verdampft, das noch heiße Salz sogleich in ein Glas geschüttet und sogleich luftdicht verschlossen.

Bei einer innerlichen Anwendung des Chlorcalciums darf nur das auf diese Weise bereitete Salz dispensirt werden, wenn es aber nur als Entwässerungsmittel geistiger oder ätherischer Flüssigkeiten dienen soll, dann darf das bei den erwähnten pharmaceutischen Arbeiten abfallende unreine Salz hierzu benutzt werden. Der bei der Bereitung des Az ammoniacs bleibende kalkhaltige Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, die Auflösung, die basisches Chlorcalcium, d. h. eine Verbindung von Chlorcalcium, Calciumoxyd (Kalkerde) und Wasser, enthält, wird entweder mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, oder einige Zeit der Luft ausgesetzt, aus welcher Kohlensäure an den Kalk tritt, so daß der überschüssige Kalk als kohlensaurer Kalk abgeschieden wird, hierauf filtrirt, verdampft, und das erhaltene Salz in einem eisernen Geschirre oder Tiegel so lange geschmolzen, bis sich nichts Flüchtigtes mehr entwickelt. Im Anfange zerfließt es in seinem Krystallwasser und schäumt stark auf, nachher wird die Masse wieder fest und schmilzt nun erst in der Rothglühitze. Sobald sie ruhig fließt, gießt man sie aus, pulvert die Masse noch warm in einem erwärmten eisernen Mörser, bringt das Pulver sogleich in luftdicht verschlossene Flaschen und hebt sie an einem trocknen Orte auf. Dieses geschmolzene trockene Salz nimmt, wenn es mit Wasser in Berührung kommt, Krystallwasser auf, und bei dieser Verbindung entsteht Wärme. Soll daher Chlorcalcium als kälteerregendes Mittel gebraucht werden, so muß das krystallisirte Salz oder in Pulverform dasjenige, welches bereits seinen Antheil Krystallwasser aufgenommen hat, angewandt werden. Hierzu ist es am besten tauglich, wenn man das flüssige Chlorcalcium so lange erhitzt, bis es in eine trockne, weiße, aufgeschwollene poröse Masse verwandelt ist, die man dann ganz fein pulvert und durch ein Flortuch siebt, wobei das Salz fein durch die Hitze ausgetriebenes Krystallwasser wieder annehmen kann. Oder man raucht auch die Auflösung an einem kalten und trocknen Tage nur so weit ab, bis ein Tropfen, den man auf ein kaltes Blech fallen läßt, sogleich erstarrt, läßt dann die Flüssigkeit erstarren und pulvert die Masse. Mengt man dieses

Pulver mit  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$  oder höchstens gleichen Theilen kalten Wassers oder noch besser Schnee, so wird bei der Auflösung Kälte hervorgebracht, die um so größer ist, je kälter das Wasser oder der Schnee war.

Das Chlorcalcium schießt, wenn die Auflösung desselben bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann abgekühlt wird, in farblosen, durchsichtigen, vier- und sechsseitigen gestreiften Säulen an, mit scharf zulaufenden Endspitzen, von 1,76 spec. Gewicht, die aber in warmer Luft in ihrem Krystallwasser zerfließen. Das zur Trockne abgerauchte Chlorcalcium stellt ein weißes Pulver dar, das schnell an der Luft zerfließt. Das geschmolzene Salz hingegen ist eine weiße durchscheinende feste Masse von krystallinischem Gefüge, die sich mit Wasser stark erhitzt, aus der Luft ebenfalls Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Das Chlorcalcium schmeckt erwärmend, scharf, bitter, salzig. Sowohl das geglühete als das krystallisirte Chlorcalcium ist in Wasser und Alkohol auflöslich, und die letztere Auflösung brennt, wenn man sie anzündet, mit einer schönen gelbrothen Flamme. Es ist feuerbeständig, schmilzt aber in der Glühhitze. Chlorcalcium absorbirt Ammoniakgas, schwillt dabei auf und zerfällt zu Pulver. Bringt man das so gesättigte Chlorcalcium in Chlorgas, so entzündet es sich, und es wird Chlornwasserstoffsäure, Stickgas und Salmiak gebildet.

Das geschmolzene Chlorcalcium ist  $\text{Ca Cl} = 698,669$ , und besteht hiernach aus 36,65 Calcium und 63,35 Chlor; das krystallisirte Salz ist  $\text{Ca Cl} + 6\text{H} = 1573,543$ , und enthält in 100 Th.: Chlorcalcium 50,87; Wasser 49,13. Wird Chlorcalcium mit Kalkhydrat gekocht, die Auflösung kochend heiß filtrirt, und langsam erkalten gelassen, so schießt dreifach basisches Chlorcalcium,  $\text{Ca Cl} + 3\text{Ca} + 15\text{H} = 3453,911$  (der Rückstand von der Ammoniakbereitung ist eine solche Verbindung), in langen, schmalen, platten und dünnen Krystallen an, die aus 20,23 Chlorcalcium, 30,92 Calciumoryd (Kalkerde) und 48,85 Wasser bestehen. Die Kalkerde enthält dreimal so viel Calcium als das Chlorcalcium, und das Wasser dreimal so viel Sauerstoff als die Kalkerde. Sowohl Alkohol als Wasser zersetzen dieses Salz, und ziehen Chlorcalcium mit Hinterlassung des Kalkhydrats aus. Wird dieses Salz geschmolzen, so erhält man nach dem Erstarren eine Masse, die, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt worden, im Finstern leuchtet, wenn man daran schlägt. Homberg hatte sie Phosphorus genannt, sie erhielt daher den Namen Homberg's Phosphor.

Reines Chlorcalcium muß völlig weiß seyn, auch beim Glühen keine Färbung erleiden, und sich in Alkohol und Wasser völlig auflösen. Die Auflösung reagirt nicht auf die Papiere, und wird durch Aetzammoniak nicht gefällt. Entstände eine Fällung von rother und weißer Farbe, so würde die erstere auf Eisen, die zweite auf Alaunerde deuten. Von dem Eisengehalte könnte das Präparat durch Kochen mit etwas Kalk, der das Eisen niederschlägt, befreit werden. Andere metallische Beimischungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser angezeigt, z. B. wenn der Rückstand von der Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit aus einer kupfernen Blase für reines

Chlorcalcium ausgegeben würde, welche schädliche Beimischung durch die bekannten Reagentien auf Kupfer, Aetzammoniak, Cyaneisenkalkium und vorzüglich eine blanke Messerflinge, nachgewiesen wird.

Das Chlorcalcium wird nur selten, in Wasser aufgelöst, innerlich gebraucht, in welchem Falle aber Kali, Natron, Schwefelsäure, schwefelsaure Salze, ferner kohlenf., borarf., phosphorf. und weinsteinsaure Alkalien zu vermeiden sind. Häufiger wird es angewandt zur Entwässerung des Aethers und Weingeistes, wozu es aber nicht rein zu seyn braucht. Auch wird es wegen seiner Verwandtschaft zum Alkohol zu dessen Abscheidung vom Aether benutzt. In der Chemie braucht man es feuchte Gasarten zu trocknen, und auch als Reagens auf Uralsäure.

### Calcaria sulphurata. Geschwefelte Kalkerde.

(Hepar Sulphuris calcareum. Kalkschwefelleber. Sulphuretum Calcii.)

Nimm: außs feinste gepulverten Gyps sieben Theile.

Mische sie mit

einem Theile gepulverter Kohle.

Gemischt werden sie in einem bedeckten Ziegel gegläht, bis das Pulver weiß erscheint; dieses trage noch heiß in ein gläsernes Gefäß, welches darauf gut verschlossen wird.

Durch daraufgegoßenes Wasser müssen nicht Kohlentheilchen abgetrennt, und durch verdünnte Schwefelsäure muß reichlich Schwefelwasserstoffgas entbunden werden.

Wer es zuerst versucht habe, Schwefel und Kalk mit einander zum Schwefelkalk zu vereinigen, läßt sich nicht mit Gewißheit ansühren; es ist nur so viel zu sagen, daß man schon gegen Ende des 17. Jahrhunderts Aetzkalk mit Schwefel und Wasser kochte, um eine Auflösung des Schwefels zur Bereitung der Schwefelmilch zu erhalten. Canton bereitete bereits 1768 den nach ihm benannten Leuchtstein durch Glühen des Schwefels mit Austerschalen. Die wahre chemische Beschaffenheit dieser Verbindung wurde aber erst durch *Wauquelin* und später durch *Berzelius* genau dargethan, welcher bewiesen hat, daß sich das Calcium mit dem Schwefel verbinde zu Schwefelcalcium (vergl. Kali sulphuratum).

Das Schwefelcalcium kann auf mehrerlei Weise nach *Berzelius* erhalten werden: a) man glühet kauftische Kalkerde in einer gläsernen Röhre, und leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre, so lange noch Wasser gebildet wird. Der Sauerstoff aus der Kalkerde und der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffgase verbinden sich zu Wasser, Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium. Auf diesem Wege erhält man reines erstes Schwefelcalcium. b) Man mischt Schwefel mit kauftischer Kalkerde und erhitzt das

Gemenge zum Glühen in einer Retorte. Dieses Präparat wird verschieden ausfallen, nach Maßgabe des angewandten Temperaturgrades. Bei gelinder Hitze entsteht außer der Kalkschwefelleber auch noch unterschwefligsaure Kalkerde, in höherer Temperatur schwefelsaure Kalkerde, und gewöhnlich war das Präparat ein Gemenge von allen drei Substanzen. Die vorige Pharmacopöe schrieb vor, gleiche Theile Schwefel und Austerschalen oder irgend einer andern kohlensauren Kalkerde in einem bedeckten Tiegel eine Viertelstunde hindurch glühen zu lassen (vergl. Kali sulphuratum). c) Man mischt geschlemmte schwefelsaure Kalkerde mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Dieses Verfahren hat die Pharmacopöe jetzt aufgenommen, und auf 7 Th. Gyps 1 Th. Kohlenpulver vorgeschrieben. Die Substanzen müssen, damit die Berührungsflächen vermehrt werden, recht fein gepulvert seyn, dann stampft man es in einen Tiegel fest ein, lutirt einen Deckel mit Bolus und Sand auf, und setzt das Ganze eine Stunde hindurch einer starken Rothglühhitze aus, wobei nur eine kleine Oeffnung bleibt. Durch den Kohlenstoff werden in der Glühhitze sowohl der Schwefelsäure als der Kalkerde der Sauerstoff entzogen, kohlensaures und Kohlenorydgas gebildet, welche entweichen, worauf nun Calcium und Schwefel zu Schwefelcalcium zusammentreten.

Das erhaltene Präparat ist das erste Schwefelcalcium, auf 1 At. Calcium 1 At. Schwefel enthaltend, welche Schwefelungsstufe immer nur auf trockenem Wege erhalten werden kann. Es ist ein graulichweißes Pulver, welches bisweilen auch wohl röthlich oder bräunlich ist. Es ist geruchlos, entwickelt aber, mit Wasser befeuchtet, den Geruch nach Hydrothiongas, schmeckt alkalisch und schweflig. Säuren entwickeln daraus sehr reichlich Schwefelwasserstoffgas. Im Wasser ist es schwer auflöslich, es erfordert gegen 500 Th. Wasser und giebt eine farblose Auflösung; wird diese im luftleeren Raume abgedampft, so bleibt das Schwefelcalcium in weißen Krystallen auf den Wänden des Gefäßes zurück. Nach der Formel  $\text{CaS} = 457,184$  bestehen 100 Th. aus 56 Calcium und 44 Schwefel.

Wird Kalkerdehydrat mit Schwefel und Wasser gekocht, so setzen sich, wenn die noch nicht mit Schwefel ganz gesättigte Flüssigkeit langsam abgekühlt wird, gelbe Krystalle daraus ab. Diese sind, nach Herschel's Versuchen, das zweite Schwefelcalcium. Das zweite Schwefelcalcium ist nach Herschel's Analyse in diesen Krystallen mit 43,45 Proc. Krystallwasser verbunden, dessen Sauerstoff dreimal so viel beträgt, als erforderlich wäre, um mit dem Calcium Kalkerde hervorzubringen.

Wird kauftische Kalkerde, oder besser das erste Schwefelcalcium, mit Wasser und Schwefel gekocht, so löst es den Schwefel auf, bis das Calcium 5mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe aufgenommen hat. Wird hierbei das Wasser, besonders im Anfange, in kleinen Mengen zu dem Gemenge aus Aetzalk und Schwefel gegossen, so entsteht eine sehr starke Erhitzung, welche die Verbindung des Schwefels mit dem Radicale der Kalkerde sehr befördert; man setzt auf 4 Th. Kalkhydrat 10 Th.

Schwefel und 64 Th. Wasser hinzu, und kocht in einem eisernen Gefäße. Man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche, wenn sie concentrirt einige Monate lang in einer verstopften Flasche aufbewahrt wird, in hyacinthrothen, säulenförmigen Krystallen anschießt, wie Buchner zuerst bemerkt hat. Auf diese Weise erhält man das Schwefelcalcium im Maximum, auf welcher Schwefelungsstufe sich das Calcium mit 3mal so viel Schwefel als in der ersten Schwefelungsstufe verbindet. Setzt man zu der Auflösung desselben, die außerdem einen Antheil des zweiten Schwefelcalciums nebst unterschwefligsaurer Kalkerde enthält, Salzsäure (Schwefelsäure würde schwer auflöselichen Gyps bilden), so wird unter reichlicher Entbindung von Schwefelwasserstoffgas reiner Schwefel niedergeschlagen.

Das erste Schwefelcalcium wird bisweilen innerlich in Pillenform, häufiger äußerlich zu Bädern angewandt; man braucht es auch, um Hahnemann's Probestüffigkeit schnell darzustellen.

### Calcaria sulphurato-stibiata. Geschwefelt-Spießglanzhaltige Kalkerde.

(Calx Antimonii cum Sulphure. Sulphuretum Calcii cum Sulphureto Stibii et Sulphate calcico.)

Nimm: präparirte Austerschalen zwei Unzen,  
geglättetes käufliches Spießglanz zwei  
Drachmen,  
gereinigten Schwefel eine halbe Unze.

Gemischt werden sie in einem Tiegel mit einer Schicht präparirter Austerschalen bedeckt und geglüht, bis eine herausgenommene Probe von bräunlicher Farbe ist. Dann nimm, mit Verwerfung der Schicht Austerschalen, die Masse heraus, und erkaltet und gut zerrieben bewahre sie in kleinen gut verstopften gläsernen Gefäßen, die eine Drachme fassen, auf.

Sie sey ein sehr feines Pulver, welches beim Uebergießen mit Salzsäure eine bräunlich pomeranzengelbe Farbe zeigt, zu gleicher Zeit reichlich Schwefelwasserstoffgas ausgebend.

Hoffmann, ausübender Arzt in Mainz, bereitete dieses Präparat zuerst und verkaufte es als Geheimmittel zu theurem Preise, bis 1793 Westrumb dieses Mittel untersuchte, und zeigte, daß es aus Kalk, Schwefel und Spießglanz zusammengesetzt sey. 1796 gab Dr. Bremser zur Bereitung des gleichfalls von ihm untersuchten Mittels folgende Vorschrift: 10 Th. gebrannte Austerschalen, 4 Theile Schwefelspießglanz und 3 Theile Schwefel werden innig gemengt, in einem gut lutirten Tiegel eine Stunde mäßig geglüht, und die nach dem Erkalten noch 15 Th. betragende gelbe Masse gut aufbewahrt. Da aber nach dieser Vorschrift häufig ein verschie-

denes Präparat erhalten wurde, so schlug Böttling vor, es auf dem nassen Wege zu bereiten, und Westrum wandte hierzu 1 Th. Goldschwefel und 3 Th. gebrannte Austerschalen an. Eine hierauf sich gründende Bereitungsweise wurde in die preussische Pharmacopöe von 1799 aufgenommen, und auch in der von 1813 beibehalten, nach welcher anderthalb Unzen frisch gebrannte Kalkerde mit einer halben Unze Goldschwefel gemischt und allmählig 12 Unzen heißes Wasser zugesetzt, dann in einer porzellanenen Schale unter fortwährendem Umrühren bei gelinder Wärme ausgetrocknet, und das weißlichgelbe Pulver aufbewahrt wurde. Jetzt wird dieses Präparat wieder auf trockenem Wege bereitet, indem 8 Th. präparirte Austerschalen, 1 Th. fein gepulvertes Spießglanz und 2 Th. reiner Schwefel genau gemengt, in einen Schmelztiegel fest eingestampft, das Ganze mit einer Lage gepulverter Austerschalen bedeckt, um den Zutritt der Luft abzuhalten, mit einem Deckel bedeckt und eine halbe Stunde hindurch einem guten Rothglühfeuer ausgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die Lage Austerschalen abgenommen, die Masse fein zerrieben, und in kleinen, ganz damit angefüllten gut verstopften Gläschen aufbewahrt.

Bei dem Glühen des Gemenges wird die Kohlensäure aus der kohlensauren Kalkerde verflüchtigt, zugleich ein Theil der Kalkerde reducirt, damit das Calcium sich mit einem Theile Schwefel zu Schwefelcalcium verbinden könne, so wie das Spießglanz sich mit einem andern Theile Schwefel zu Spießglanzschwefel verbindet, so daß nun eine (Doppel-) Verbindung aus Schwefelcalcium und Schwefelspießglanz entsteht. Der Sauerstoff von der zu Calcium reducirten Kalkerde vereinigt sich mit einem Theile Schwefel zu Schwefelsäure, welche mit der unzersehten Kalkerde Gyps bildet, oder auch bei niedrigeren Graden unterschwefligsaure Kalkerde. Man darf daher nicht zu schwache Hitze geben, jedoch auch nicht zu starke, als Weißglühhitze, wodurch die Schwefelverbindungen zerseht werden würden. Bestimmte Mischungsverhältnisse möchten bei diesem und ähnlichen Präparaten nicht anzunehmen seyn, es kommt also bei denselben nur vorzüglich darauf an, daß genau die Vorschrift befolgt wird, um so viel als möglich ein stets gleiches Präparat zu erhalten.

Das Präparat hat eine gelblichgraue Farbe, ist völlig trocken, geruchlos, angefeuchtet riecht es nach Schwefelwasserstoffgas; in Wasser ist es größtentheils auflöslich; je mehr es sich auflöst, desto besser ist es. Wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so wird reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und Goldschwefel fällt zu Boden. Das Chlor der Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Calcium zu Chlorcalcium, der Wasserstoff aber mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht, zugleich fällt bei Zersehung dieser Doppelverbindung der eine Bestandtheil derselben, der Spießglanzschwefel, mit pomeranzengelber Farbe zu Boden. Hat das Präparat durch schlechte Aufbewahrung gelitten, indem alle dergleichen Schwefelverbindungen durch den Zutritt des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft verändert werden, so wird es die hier

angegebenen Erfolge in einem weit geringeren Maße oder auch wohl gar nicht zeigen.

Dieses Präparat wird innerlich in Pillenform gegeben, die Pillen müssen aber in einem zugestopften Gläschen verabreicht werden.

### Carbo praeparatus. Präparirte Kohle.

(Carbo purus. Reine Kohle.)

Gröblich gepulverte und mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekochte vegetabilische Kohlen brenne in einem verschlossenen Schmelztiegel, dessen Deckel mit einem kleinen Loche versehen ist, bis Rauch herauszukommen völlig aufhört. Die zurückbleibenden Kohlen werden in das feinste Pulver gebracht, welches in einem verschlossenen Gefäße aufzubewahren ist.

Sie sey von sehr schwarzer Farbe, ein wenig glänzend.

Alle gewöhnlichen Kohlenarten sind nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthalten mehr oder weniger fremdartige Stoffe beigemengt. Reiner Kohlenstoff kommt in der Natur nur selten vor, und kann durch Kunst gar nicht hervorgebracht werden. In seinem höchsten Grade der Reinheit bildet nämlich der Kohlenstoff einen seltenen Edelstein, den Diamant, welcher beim Verbrennen im Sauerstoffgase völlig in Kohlen säure verwandelt wird; in verschlossenen Gefäßen ist er jedoch, wie aller Kohlenstoff, völlig feuerfest. Der Kohlenstoff ist äußerst häufig in allen Naturreichen verbreitet; im Mineralreiche findet er sich mit andern Körpern verbunden in großer Menge, als Graphit, Reißbley, als Kohlenerde, Glanzkohle, Steinkohle; in den festen Körpern des Thier- und Gewächsreiches ist der Kohlenstoff einer der häufigsten Bestandtheile.

Der Kohlenstoff ist völlig feuerbeständig und unschmelzbar; als Diamant besitzt er die größte Härte, einen eigenthümlichen Glanz und das Vermögen, das Licht ungemein stark zu brechen; er leitet nicht die Electricität. In der atmosphärischen Luft und im Sauerstoffgase verbrennt er, verlangt aber dazu eine weit höhere Temperatur, als die gewöhnliche Holzkohle; das Product der Verbrennung ist Kohlen säure.

Zum Sauerstoffe hat der Kohlenstoff eine starke Verwandtschaft, jedoch nicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft und bei unvermengtem Zustande des Kohlenstoffs, sondern erst bei der Glühhitze, bei welcher durch das Bestreben des Kohlenstoffs, mit dem Sauerstoffe gasförmig entweichende Verbindungen einzugehen, die Verwandtschaft zwischen beiden elementaren Stoffen so erhöht wird, daß sie die Verwandtschaft fast aller andern Stoffe zum Sauerstoffe übersteigt, wodurch der Kohlenstoff ganz vorzüglich geeignet wird, den andern mit Sauerstoff verbundenen Substanzen, z. B. den Metalloryden, denselben in hohen Temperaturgraden zu entziehen, und sie für sich, z. B. im metallischen Zustande, darzustellen.

Der Kohlenstoff hat drei Drydationsstufen, ein Dryd und zwei Säuren, und die relativen Mengen verhalten sich in demselben wie 1,  $1\frac{1}{2}$  u. 2. Das erste und letzte dieser Verhältnisse entsteht durch Verbrennung der Kohle, ersteres bei unvollkommenem und letzteres bei überschüssigem Zutritte des Sauerstoffes.

1) Kohlenoryd gas. Dieses Gas wurde 1799 von Priestley und Woodhouse entdeckt. Man erhält dasselbe, wenn man Metalloryde mit mehr Kohle erhitzt, als zu deren Reduction erforderlich ist; auch, wenn man kohlen-saures Gas durch eine glühende eiserne Röhre über Kohle leitet, wobei das Gas noch einen Antheil Kohlenstoff aufnimmt, und jetzt genau ein zweimal so großes Volumen als das angewandte kohlen-saure Gas einnimmt. Wird ein gegebenes Volum Sauerstoffgas in Kohlenorydgas verwandelt, so wird sein Volum verdoppelt. Das Kohlenorydgas ist beinahe unlöslich in Wasser, hat weder Geruch noch Geschmack, es ist etwas leichter als die atmosphärische Luft; sein spec. Gew. beträgt 0,9727. Es ist entzündlich, und brennt in der atmosphärischen Luft mit einer schönen hellblauen Flamme, welche stärker als die des brennenden Alkohols leuchtet. Mit Sauerstoffgas vermischt und entzündet, brennt es langsam, und erfordert genau ein halb so großes Volumen Sauerstoffgas, um völlig zu verbrennen. Aus 100 Maß Kohlenorydgas und 50 Maß Sauerstoffgas werden 100 Maß kohlen-saures Gas gebildet, wobei sich also diese Gasarten um  $\frac{1}{2}$  ihres vorherigen Volumens condensiren. Thiere sterben sogleich im Kohlenorydgase, und Menschen, die es einzuathmen versuchten, fielen sogleich ohne Besinnung zu Boden. Die kleine blaue Flamme, welche sich bisweilen über brennenden Kohlen in unsern Kohlenfeuern zeigt, entsteht von diesem Gase, welches durch irgend einen Luftzug aus der inneren Gluth, wo nicht hinreichender Sauerstoff vorhanden ist, emporgedrängt wird und auf der obern Fläche verbrennt. Das Kohlenorydgas besteht aus einem Volum gasförmigem Kohlenstoff und einem Volum Sauerstoff, oder dem Gewichte nach aus 43,32 Kohlenstoff und 56,68 Sauerstoff, oder 100 Kohlenstoff nehmen 130,8267 Sauerstoff auf. Seine stöchiometrische Zahl ist  $\dot{C} = 176,437$ .

2) Die zweite Drydationsstufe des Kohlenstoffes ist die Dralsäure, Klee-säure (vergl. Oxalium im 1. Th.). Diese Säure besteht aus 2 Volum Kohlenstoff und 3 Volum Sauerstoff, oder dem Gewichte nach aus 33,76 Kohlenstoff und 66,24 Sauerstoff, oder 100 Kohlenstoff nehmen 196,240 Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  mal so viel als im Kohlenorydgase auf. Ihre stöchiometrische Zahl ist  $\ddot{C} = 452,875$ .

3) Die Kohlen-säure. Dieser gasförmige Körper, welcher bei Gas acidi carbonici noch besonders abgehandelt werden wird, entsteht, wenn 2 Volum Kohlenorydgas mit 1 Volum Sauerstoffgas verbunden werden. Von diesen 3 Volumen verschwindet das eine, und das Volum des kohlen-sauren Gases wird gleich dem des Kohlenorydgases. Das kohlen-saure Gas besteht demnach aus 2 Volum Sauerstoff und 1 Volum Kohlenstoffgas

zu 2 Volumen condensirt. Sie wird immer gebildet beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen bei hinreichendem Sauerstoffe. Dem Gewichte nach besteht sie aus 27,65 Kohlenstoff und 72,35 Sauerstoff, oder 100 Kohlenstoff nehmen 261,6534 Sauerstoff, d. h. doppelt so viel als in dem Kohlenoxydgase, auf. Ihre stöchiometrische Zahl ist  $\text{C} = 276,437$ .

Mit dem Wasserstoffe kann sich der Kohlenstoff in 2 verschiedenen Verhältnissen vereinigen, und die daraus entstehenden Verbindungen sind gasförmig.

1) Kohlenwasserstoffgas mit der geringeren Menge Kohle (gewöhnliches Kohlenwasserstoffgas). Bei der trocknen Destillation mancher organischen Körper kommen, außer Wasser und brenzlichem Oele, eine Menge stinkender Gasarten zum Vorschein, welche theils aus Kohlen- säure, theils aus Kohlenwasserstoffgas, und theils aus Kohlenoxydgas bestehen. Von dem kohlen-sauren Gase kann das Kohlenwasserstoffgas durch Umschütteln mit Kaltwasser leicht befreit, vom Kohlenoxydgas aber nur mit großer Schwierigkeit gereinigt werden. Man erhält das Kohlenwasserstoff- gas auch, wenn man schwefelfreie und trockne Steinkohle für sich destillirt, und das Gas, ehe man es auffammelt, durch ein glühendes Rohr leitet; es enthält jedoch stets ein wenig Kohlenoxydgas. Auch wenn Campher-, Alkohol- und Aetherdämpfe durch eine glühende Röhre von Glas, Porzellan oder Kupfer geleitet werden, erhält man ebenfalls ein Gemenge von kohlen- saurem, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas. In stehenden Wässern, die sich auf lockerem, morastigem Boden befinden, und in welchem dieses durch die Zerstörung organischer Körper gebildet wird, stürzt man eine mit Wasser gefüllte Flasche um, in deren Oeffnung ein weiter Trichter befestigt ist, und rührt dann mit einem Stöcke den Boden auf, wodurch Luftblasen emporsteigen, die man mittelst des gerade über der aufgerührten Stelle ge- haltenen Trichters auffängt und in die Flasche steigen läßt. Das an meh- reren Stellen gesammelte Gas wird mit Kaltwasser gewaschen, um es von der Kohlen-säure zu befreien, enthält aber noch etwas atmosphärische Luft.

Das Kohlenwasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch, ist schwe- rer als reines Wasserstoffgas, aber leichter als atmosphärische Luft. Es brennt mit einer schwachen blauen Flamme, die nicht leuchtet. Es besteht aus einem Volum gasförmigem Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoffgas, zur Hälfte vom Volum des letztern, oder  $\frac{2}{3}$  vom ganzen Volum des Gases con- densirt. Dem Gewichte nach besteht es aus 75,38 Kohlenstoff und 24,62 Wasserstoff. Seine stöchiometrische Zahl ist  $\text{CH}^4 = 101,396$ .

Dieses Gas kommt oft in Steinkohlenstößen vor, hat zwar an sich kei- nen gefährlichen Einfluß auf die Gesundheit der Arbeiter, allein wenn es sich bis auf einen gewissen Grad mit der atmosphärischen Luft gemischt hat, wird es durch die Lampen der Arbeiter entzündet, explodirt mit großer Heftigkeit und tödtet die Arbeiter; die Bergleute nennen es daher schlagende Wetter. Davy hat ein Mittel entdeckt, solchen Unglücksfällen vorzubeu-

gen, welches darin besteht, daß man die Flamme der Lampe mit einem dichten Gewebe von Messingdraht umgiebt. Ist das Gas explo- dirend, so entsteht zwar innerhalb des Drahtgestechtes eine Verpuffung, allein weil das Gas vom Metalle, das demnach nicht bis zum Glühen heiß werden muß, abgekühlt wird, kann sich die Entzündung dem Gase außerhalb des Gewebes nicht mittheilen, auch wird zum Theil die Gas- mischung innerhalb des Drahtgestechtes durch die Hitze so verdünnt, daß sie nicht mehr entzündlich ist.

2) Kohlenwasserstoffgas mit der größeren Menge Kohlenstoff (ölbildendes Gas). Man erhält diese Gasart in großer Menge, wenn man 1 Th. Alkohol und 4 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer Retorte untereinander mengt, in deren Hals zum Auffangen des Gases ein krummes Rohr eingekittet ist. Das Gas entwickelt sich sogleich in kleinen Bläschen, die noch häufiger zum Vorschein kommen, wenn die Masse gelind erwärmt wird, wodurch man das Gas sehr oft mit schwefligsaurem Gase verunreinigt erhält, von welchem es durch Umschütteln mit Wasser oder Kalkwasser befreit werden kann. Das Gas wird hier in Folge der Zersetzung des Alkohols gebildet, ähnlich wie bei einer zu weit getriebenen Aetherdestillation.

Das ölbildende Gas ist beinahe so schwer, wie die atmosphärische Luft; durch einen Druck von 1200 Atmosphären kann es nach Perkins in die tropfbar-flüssige Form übergeführt werden, was auch auf chemischem Wege erreicht wird, wenn diese Substanz aus ihrer chemischen Verbindung mit Säuren abgetrennt wird, wo sie selbst in fester Form dargestellt werden kann (siehe Aether). Läßt man das Gas in die atmosphärische Luft ausströmen, und entzündet es, so brennt es mit einer helleren Flamme, als irgend ein Kerzen- oder Lampenlicht, und man sieht aus der Gleichheit seiner Flamme mit der eines brennenden Lichtes, daß es vornehmlich die Bildung dieses Gases im Dochte des brennenden Lichtes ist, welche die leuchtende Flamme bildet. Dieses Gas hat den technischen Namen ölbildendes Gas wegen seines Verhaltens zum Chlor erhalten, womit es sich condensirt, und eine öartige oder richtiger ätherartige Flüssigkeit bildet, welche den Namen Chloräther erhalten hat, und aus gleichen Raumtheilen Chlorgas und Kohlenwasserstoffgas besteht. Das öbildende Gas besteht aus 1 Vol. gasförmigem Kohlenstoff und 2 Vol. Wasserstoffgas, von 3 Vol. zu 1 condensirt. Dem Gewichte nach besteht es aus 85,96 Kohlenstoff und 14,01 Wasserstoff. Seine stöchiometrische Zahl ist  $CH^2 = 88,917$  oder auch  $C^2H^4 = 177,834$ . Ueber die chemischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes vergleiche Aether.

Diese Gasart hat in der Oekonomie zur Erleuchtung Anwendung gefunden, welche sich besonders in den letzten Jahren sehr verbreitet hat, und vorzüglich in England zu großer Vollkommenheit gebracht worden ist. Man destillirt nämlich Steinkohlen in eigenen gußeisernen Gefäßen bis zum Rothglühen, und leitet das Gas, welches sich dabei entwickelt, durch ein Ge-

menge von Kalk und Wasser, durch welche das Schwefelwasserstoffgas und das kohlenfaure Gas verschluckt werden. Das übrigbleibende Gas ist nun ein Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffgasarten mit etwas Kohlenoxydgas, dessen leuchtende Eigenschaft beim Verbrennen einzig und allein von der Menge des darin befindlichen ölbildenden Gases abhängt. Dieses Gasgemenge wird in großen Gasbehältern aus Eisenblech über Wasser gesammelt, aus welchen es dann durch einen ganz gelinden Druck von  $\frac{1}{2}$  Zoll Wasserhöhe durch luftdichte Röhren zu der Stelle geleitet wird, wo es entzündet werden und brennen soll, die oft sehr weit entlegen seyn kann. Man nennt diese Art zu beleuchten ziemlich allgemein die Gasbeleuchtung.

Da Oele, Talg und Wachs mehr ölbildendes Gas als andere Körper liefern, so hat der Engländer Taylor einen Apparat erfunden, der so eingerichtet ist, daß schlechtes Del, welches sonst in Lampen nicht gut brennt, tropfenweise in ein schwach glühendes Rohr von Gußeisen fließt und hier zerlegt wird, aus welchem das Gas weiter geleitet wird. In Schweden ist der Gebrauch des Pechöls hierzu eingeführt, einer Art brenzlichen Oels, welches man beim Einlochen des Theeres zu Pech erhält. Man hat sogar angefangen, zu demselben Zwecke mit großem Vortheile den Theer selbst anzuwenden.

Außer diesen beiden gasförmigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff hat man noch mehrere, welche öartige Körper bilden, und in welchen das Verhältniß des Kohlenstoffs und Wasserstoffs variirt. Naphtba, ein flüchtiges Del aus dem Mineralreiche, Terpenthinöl und Rosenöl aus dem Pflanzenreiche, sind nach de Saussure's Versuchen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff. Durch Comprimirung der zur Erleuchtung dienenden Gasarten in den tragbaren Gasbehältern, wo sie eine Compression von 28–30 Atmosphären erleiden, wird eine ähnliche öartige Verbindung gebildet, die von Faraday (Voggenдорff's Annalen und Trommsd. N. J. XII, 1. 1826. S. 306.) untersucht worden ist.

Mit Stickstoff verbindet sich der Kohlenstoff nicht unmittelbar; aber im Entstehungszustande verbinden sie sich ganz leicht. In der organischen Natur kommt Stickstoff mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verbunden vor, und macht den größten Theil der thierischen Materien aus. Werden diese getrocknet, und dann in verschlossenen Gefäßen durch Glühen zersezt, so bleibt ein Theil des Stickstoffs in Verbindung mit Kohlenstoff, und nach verschiedenen Verfährungsarten kann man Verbindungen von verschiedenem Stickstoffgehalte hervorbringen. Von diesen ist jedoch nur eine vollständig untersucht, nämlich der Stickstoffkohlenstoff im Minimum von Kohlenstoff, der 1814 von Gay-Lussac entdeckt, untersucht und von ihm Cyanogen (von  $\kappa\upsilon\alpha\upsilon\omicron\varsigma$ , blau) benannt worden ist, weil er einen Bestandtheil des Berlinerblaus ausmacht. Dieser Stoff, Blausstoff, ist bei Acidum hydrocyanicum abgehandelt worden.

Der reine Kohlenstoff kommt, wie wir gesehen haben, nur höchst selten als Diamant in der Natur vor; die künstliche Darstellung desselben hat bis

jetzt nicht glücken wollen, denn das von D ö b e r e i n e r (Schw. J. XVI. S. 98.) dargestellte sogenannte Kohlenmetall, durch das bestigste Glühen von 2 Th. höchst fein zertheiltem metallischen Eisen, 1 Th. Manganoryd und 1 Th. gelöstem Kienruß, und nachheriges öfteres Digeriren der schwarzgrauen, stark metallischen Masse mit Königswasser dargestellt, ist wohl nicht als reiner Kohlenstoff anzusehen. Dasselbe scheint von den kleinen, feinen, glänzenden Kügelchen zu gelten, zu welchen H a r e und S i l l i m a n mit dem elektrischen Desagrator die Kohle geschmolzen haben, wobei ein so starkes Licht hervorgebracht wurde, daß die Augen, ohne Schaden zu leiden, es nicht ertragen konnten. V a n u m e n hat diese Kügelchen für Zusammenschmelzungen der erdigen und metallischen Bestandtheile der Kohle, als Eisen, Silicium, erklärt. Eben so wenig sind die neuesten Versuche, aus dem Schwefelkohlenstoff, mittelst Phosphorstangen oder der Metalle, den Kohlenstoff krystallinisch auszuscheiden, und auf diese Weise künstliche Diamante darzustellen, von glücklichem Erfolge gewesen. Auch das Lampenschwarz ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern mit Wasserstoff verbunden. Nächst dem Diamant sind die reinsten und merkwürdigsten Kohlenarten folgende:

1) Bleiblei, Graphit, die bleigraue Masse, aus welcher unsere gewöhnlichen Bleistifte gemacht werden, die aber als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen anzusehen ist (1. Th. S. 515).

2) Kohlenblende (Glanzkohle), Anthracit, eine andere Art fossiler Kohle, die nach dem Verbrennen 0,08 — 0,08 größtentheils aus eisenhaltiger Alaunerde bestehende Asche hinterläßt.

3) Coaks, die kohlige Masse, welche zurückbleibt, wenn man aus gewöhnlicher Steinkohle alle darin enthaltenen flüchtigen Theile durch Hitze austreibt. Sie ist eine schwammige, eisenschwarze, fast metallisch glänzende Masse, mit der man die größte bekannte Ofenhitze hervorbringen kann. Die fossile Steinkohle unterscheidet sich von der Kohlenblende nur dadurch, daß sie mit einer großen Menge Erdharz durchdrungen ist, welches durch Erhitzen bei abgehaltenem Luftzutritte entfernt wird, wo dann der Kohlenstoff mit den andern fixen Bestandtheilen zurückbleibt.

4) Holzkohle, Pflanzkohle, vegetabilische Kohle. Sie wird aus Pflanzen, besonders aus Holz erhalten, indem man durch verschiedenartige Behandlungen, die man Verkohlen nennt, alle flüchtigen Stoffe durch Hitze aus ihnen herantreibt, wobei die Kohle, welche den häufigsten Bestandtheil des Holzes ausmacht, in Gestalt des Holzes zurückbleibt, und von einer unzähligen Menge von Poren durchzogen ist, die von den verflüchtigten Stoffen herrühren. Die Kohle von hartem Holze ist schwer und fest, von weichen Holzarten aber leicht und locker, und die wärmegebende Kraft der Kohle beim Verbrennen verhält sich wie ihre Dichtigkeit.

5) Thierische Kohle. Sie ist der vorigen ähnlich, behält aber selten die Gestalt des verbrannten Körpers. Dieser schmilzt gewöhnlich beim Verkohlen, und die entweichenden Stoffe verursachen eine Art von Kochen, welches die Kohle voller großen Blasen macht. Sie ist übrigens oft metallisch

D u l f s preuß. Pharmat. II.

glänzend, wie die Coaks, und im Allgemeinen wird die Kohle von Körpern, welche erweichen oder schmelzen, ehe sie sich verkohlen, bleigrau und glänzend, wie Graphit.

Die vegetabilische und die thierische Kohle finden pharmaceutische Anwendung. Die Pflanzenkohle unterscheidet sich von der thierischen im Allgemeinen durch ein tieferes Schwarz, durch Mangel an Metallglanz, leichtere Entzündbarkeit und größere Brennbarkeit; ferner dadurch, daß sie Wasserstoff statt des Stickstoffs und in der Asche nebst einigen Erden und Metalloräden immer Kali- oder Natronsalze enthält. Die gemeine Kohle ist eben so wie der Diamant bei Ausschluß der Luft durchaus feuerbeständig und unschmelzbar. Bei einer sehr hohen Temperatur werden die Eigenschaften der Holzkohle verändert, und sie fangen an, in die der metallglänzenden Kohle von geschmolzenen organischen Körpern überzugehen (vergl. Chevreulle in Trommsd. N. J. XII. 1. S. 116). In ihrem gewöhnlichen Zustande ist die Holzkohle einer der schlechtesten Wärmeleiter, aber nach starker Erhitzung vermindert sich diese Eigenschaft. Die Holzkohle erlangt durch die höhere Temperatur ein größeres specifisches Gewicht, wird mehr wärmeleitend und weniger leicht entzündbar. Dagegen leitet die Kohle in jedem Zustande die Electricität einigermaßen gut. Der Diamant ist hingegen nicht nur Nichtleiter, sondern er kann selbst, gleich dem Schwefel, durch Reiben elektrisch werden.

Die Kohle zeichnet sich durch zwei ungewöhnliche Erscheinungen aus, nämlich durch das Vermögen, aus Flüssigkeiten verschiedene aufgelöste Körper auszufällen, und mit sich zu verbinden, und durch das Vermögen, in ihren Poren bedeutende Mengen der sie berührenden Gase einzusaugen und zusammenzudrücken.

1) Eigenschaft der Kohle, aus Flüssigkeiten aufgelöste Materien abzuscheiden. Diese Eigenschaft wurde zuerst von Lowitz in Petersburg wahrgenommen, und später immer mehr zu technischem Zwecke angewandt. Die hauptsächlichste Untersuchung ist unlängst von Bussy und zum Theil auch von Paven und Dessoffes in Paris (Berl. Jahrb. XXIV. 2. 1825. S. 106.) angestellt worden. Die Kohle erlangt diese Eigenschaft durch Ausbrennen in verschlossenen Gefäßen, sie kommt aber nicht jeder Kohlart zu, denn z. B. der metallglänzenden Kohle, welche von Materien erhalten wird, die vor der Verkohlung schmelzen, fehlt dieses Vermögen ganz, wie fein sie auch zu Pulver gerieben seyn mag. Obgleich Kohle von Holz dieses Vermögen kräftig zeigt, so wird es doch sehr bedeutend dadurch erhöht, wenn die Kohle mit einem chemischen Reagens zusammengebracht wird, durch dessen Einwirkung sie eine feinere Vertheilung erleiden kann. Die Kohle, welche von animalischen Materien, z. B. von getrocknetem Blute, von Haaren, Horn, Klauen u. a. erhalten wird, ist, wenn man sie mit kohlen-saurem Kali brennt, und dann mit Wasser auslaugt, die wirksamste von allen. Die Kohle wird hierbei dadurch zertheilt, daß der in allen thierischen Materien enthaltene Stickstoff sich mit einem

Theile der Kohle verbindet, und in dieser Verbindung vom Kali gebunden wird, welches man in diesem Zustande Blutlauge, so wie die übrige bleibende Kohle Blutlaugekohle zu nennen pflegt. Diese befindet sich nun in dem am feinsten zerteilten Zustande. Weniger wirksam, aber wirksamer als Holzkohle, ist diejenige Kohle, welche durch so lange fortgesetztes Brennen von Knochen in Destillationsgefäßen erhalten wird, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben sind. Diese nennt man Weinschwarz (Ebur ustum nigrum), und die Kohle ist darin zwischen einer bedeutenden Menge phosphorsauren Kalkes zerteilt. Dieser kann durch Salzsäure ausgezogen werden, wobei die Kohle zwar etwas, jedoch nicht ihre ganze Wirksamkeit verliert. Vegetabilische Substanzen geben eine wirksamere Kohle, wenn sie vor der Verkohlung fein zerteilt, und mit Pulver von Bimsstein, Kreide, Feuerstein, gebrannten Knochen und dergl. wohl vermenget werden. Verschiedene Arten von Lignit oder Braunkohle (sossiles verkohltes Holz), in verschlossenen Gefäßen wohl verkohlt, geben eine wirksamere Kohle als Holzkohle, und man hat gefunden, daß 100 Th. mit Wasser zu einem Breie angerührten Thons, in welchen man 20 Th. Theer und 50 Th. fein gepulverter Steinkohle hineinarbeitet, und welche Masse man hierauf trocknet und in einem verschlossenen Gefäße verkohlt, eine Kohle geben, die beinahe eben so wirksam ist, als Weinschwarz.

Man hat noch nicht mit gehöriger Sorgfalt untersucht, welche Materien aus ihren Auflösungen in Wasser von der Kohle abgeschieden, und welche gar nicht davon gefällt werden. Nach den Erfahrungen, welche man bis jetzt hat, scheint die Kohle nur auf Verbindungen organischen Ursprungs zu wirken, und vorzüglich auf Farbe- und Riechstoffe. Um diese Stoffe aus ihrer Auflösung abzuscheiden, vermischt man diese mit der Kohle und läßt sie eine Weile zusammenstehen. Sehr oft geschieht die Wirkung im ersten Augenblicke. Man seihet dann die Kohle ab, welche nun in chemischer Verbindung den Farbe- und Riechstoff bei sich behält, und der von andern Körpern, welche dazu eine größere Verwandtschaft als die Kohle haben, wieder ausgezogen werden kann. Wird eine Auflösung des Indigos in Schwefelsäure mit Kalk neutralisirt und filtrirt und die blaue Flüssigkeit dann mit Kohle vermenget, so verliert sie ihre Farbe. Wird die klare farblose Flüssigkeit abgeheilt, und eine Auflösung von Alkali auf die Kohle gegossen, so wird die Farbe wieder ausgezogen, und die Flüssigkeit wird blan. Wird das Alkali genau mit einer Säure gesättigt, so wird die Farbe wieder von der Kohle aufgenommen, und die Flüssigkeit wird farblos. Dieser Eigenschaft bedient man sich, um die Kohle auf ihre entfärbende Kraft zu prüfen. Hierzu benützt man dieselbe Indigoauflösung, womit *W e l t h e r* (Schw. N. J. V. S. 183.) das Bleichsalz untersucht. Man legt eine bestimmte Menge Kohle in eine kleine Phiolen, und gießt darauf so lange unter Umschütteln die Auflösung, als diese noch entfärbt wird. Eine Erwärmung beschleunigt die Entfärbung.

Die Kohle, welche schon einmal benützt worden, verliert dadurch ihre

Wirksamkeit, und erlangt sie durch Brennen nicht wieder, weil die darin aufgenommene Materie beim Verkohlen in metallglänzende Kohle verwandelt wird; aber durch vorherige Mischung mit fremden unorganischen Materien, vorzüglich mit Potasche, und durch nachheriges Auslaugen der Potasche, bekommt sie dieselbe wieder. Diese Eigenschaft der Kohle benützt man bei vielen Gelegenheiten, vorzüglich aber bei zwei technischen Operationen im Großen, nämlich zur Entfärbung der Zuckerauflösungen bei der Zuckerraffination, und zur Wegschaffung des Fuselöls bei der Branntweimbrennerei. Auch bei pharmaceutischen Arbeiten benützt man sehr häufig die entfärbende Kraft der Kohle, wozu zwar im Allgemeinen die thierische Kohle kräftiger wirkt, als die vegetabilische, jedoch nicht allenthalben angewandt werden kann. Die thierische Kohle nämlich, die sehr viel phosphorfauren Kalk enthält, zersetzt viele Metallsalze in ihren wässrigen Lösungen bei der Digestion, und zwar werden nach Geiger's Erfahrung alle Metalle, welche mit Cyan (oder Blausäure) unlösliche Verbindungen bilden, ausgeschieden, wie Kupfer, Eisen, Blei u. s. w., während diejenigen, welche lösliche Cyanverbindungen bilden, wie Quecksilber, nicht ausgeschieden werden. Diese Erfahrungen könnte man auch dazu benutzen, um wässrige Salzlösungen durch bloße Digestion mit thierischer Kohle von schädlichen Metallen zu befreien; sie zeigen aber auch, daß man nur mit Vorsicht die gewöhnliche Knochenkohle (Eburustum nigrum) als Entfärbungsmittel anwenden müsse, und daß es oft nöthig ist, die Kohle vorher mit Salzsäure zu digeriren, und durch Auswaschen mit Wasser von den Salzen zu befreien und wieder zu glühen, wenn gleich an entfärbender Kraft sie dadurch verliert. Die Pflanzkohle bewirkt nicht dergleichen Zerfetzungen.

Die säulnißwidrige Kraft der Kohle wird zur Erhaltung des Fleisches und vorzüglich des Trinkwassers benützt, so daß z. B. das auf Seereisen nöthige Trinkwasser in inwendig verkohlten Fässern mitgenommen wird, und schon dieses bedeutend zur Erhaltung desselben beiträgt. Die Kohle schützt auch Metalle, z. B. Eisen, vor dem Rosten.

2) Die Eigenschaft der Holzkohle und der porösen Körper im Allgemeinen, in ihren Poren die Gase bis auf einen gewissen Grad zu condensiren. Hierdurch erklärt sich die schon längst bekannte Erscheinung, daß Kohle, welche an der Luft liegt, um 10 – 20 Proc. am Gewichte zunimmt. Dieser Zuwachs rührt sowohl von der atmosphärischen Luft her, welche die Kohle einfaugt, und in ihren Poren zusammendrückt, als auch vom Wassergas, welches aus der Luft in großer Menge absorbirt und verdichtet wird. Wenn man solche Kohle erhitzt, so giebt sie Luft und Wasser wieder von sich, jedoch werden beide bei schneller Erhitzung leicht zerlegt, so daß die Gasarten, die man erhält, aus kohlenfaurem Gase, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen. Uebrigens nimmt die Kohle nicht von allen Gasen ein gleiches Volumen auf, so z. B. nimmt sie vom Sauerstoffgas 9,25, von Stickstoffgas 7,5, von Wasserdampf 1,75 mal ihr eigenes Volumen auf u. s. w. Manche Gase, wie

Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, welche eine starke chemische Verwandtschaft zu einander haben, werden in Gesellschaft mit einander mehr verdichtet, als ein einzelnes für sich allein, doch treten sie dabei nicht zu Wasser zusammen, sondern beide Gase können durch Wärme aus der Kohle wieder verjagt werden, ohne eine Spur von gebildetem Wasser zurückzulassen.

Die Pflanzenkohle wird auch bisweilen als Heilmittel gebraucht, selten innerlich in Pulverform, häufiger zu Zahnpulvern, zu welchem Zwecke man vorzüglich die Lindenkohle wählt (*Pulvis carbonis Tiliae*). Um sie zu solchen Zwecken geschickt zu machen, wird die Pflanzenkohle gröblich gepulvert, mit Wasser ausgekocht, und in einem bedeckten Schmelztiegel gebrannt, bis aus dem im Deckel gelassenen Loche kein Rauch mehr entweicht. Von den rückständigen Kohlen bläst man die wenige Asche, welche sich gebildet hat, ab, pulvert sie und verwahrt sie in einem verschlossenen Gefäße auf. Das Pulver ist dann sehr schwarz, etwas glänzend und leicht. Auch die thierische Kohle ist wohl früher innerlich angewandt worden, als gebrannte Maulwürfe, Schwalben, auch gebrannte Schuhsohlen; welche sämmtlich außer dem Kohlenstoffe auch Cyanverbindungen oder blausaure Salze enthielten, und nicht für bedeutungslos angesehen werden können.

Wird die gewöhnliche thierische Kohle eingäschert, was nur sehr schwierig geschieht, so hinterläßt sie viel phosphorsauren und kohlen-sauren Kalk; wird die vegetabilische Kohle eingäschert, so besteht sie meistens aus schwefel. Kali, kohlenf. Kalkerde, kohlenf. Talkerde, bisweilen aus phosphorsauren Salzen, Chlorverbindungen, Eisen- und Manganoxyd, selten Kupferoxyd, Kieselerde und Kali. Man bereitet daraus die Potasche. Trommsdorff hält es für wahrscheinlich, daß diese oxydirten Substanzen nicht als solche, sondern im metallischen Zustande in der Kohle enthalten waren, daß die Kohle als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Metallen anzusehen ist, daß aber, während bei dem Verbrennen der Kohle sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoffe der Luft zu Kohlen-säure verbindet, auch die Metalle sich oxydiren. Die Asche ist demnach kein Educt, sondern ein Product aus der Kohle.

### Carbo Spongiae. Schwammkohle.

(*Spongiae ustae*. Gebrannte Schwämme.)

Von Steinen gereinigter und in kleine Stücke zerschnittener Meer-schwamm, Pferd-schwamm genannt, werde in einen leicht zu bedeckenden Tiegel geschüttet und gebrannt, so lange als Rauch daraus hervorkommt. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, bringe die Kohle in ein Pulver, und verwahre dieses in einem gut verschlossenen Gefäße.

Die Schwammkohle ist lange als Heilmittel gegen den Kropf in Pulverform oder auch in der Abkochung gebraucht worden, bis man, nach der

### 310 Ceratum Aeruginis — Cetacei album

Entdeckung des Jods, die Ueberzeugung gewann, daß dieser Stoff auch in dem Meerschwamm enthalten sey, daher sich denn die Schwammfohle von den übrigen Kohlenarten wesentlich dadurch unterscheidet, daß sie Jodverbindungen (Jodmetalle, als Jodnatrium, oder jodwasserstoffsaurer Salze, als jodwasserstoffsaurer Natron), so wie auch in ähnlichen Verbindungen Brom, enthält, welchen sie denn auch ihre Wirksamkeit sowohl in der Abkochung, da diese Verbindungen in Wasser auflöslich sind, als auch in Pulverform verdankt. Der Gebrauch der Schwammfohle hat sich seit der Entdeckung des Jods sehr vermindert, indem man lieber dieses letztere Heilmittel als sicherer und zugleich wohlfeiler wählt.

Die Schwammfohle muß nicht viel von den steinigten Concretionen beigemischt enthalten.

#### \* Ceratum Aeruginis. Grünspancerat.

(Cera viridis. Grünes Wachs.)

Nimm: gelbes Wachs ein Pfund,  
burgundisches Harz sechs Unzen,  
gemeinen Terpenthin vier Unzen.

Den bei gelinder Wärme geschmolzenen und nicht mehr gar zu heißen setze hinzu:

zerriebenen Grünspan eine Unze.

Gut gemischt gieße sie in papierne Kapseln aus und zerschneide das erkaltete Cerat in kleine Täfelchen.

Cerat pflegt man jedes äußerliche Mittel zu nennen, das in Hinsicht der Consistenz zwischen Pflaster und Salbe steht, indem es weicher als jenes und härter als diese ist, und welches größtentheils Wachs zu seinem Bestandtheile hat. Das Grünspancerat nun muß eine schöne grüne Farbe haben und der Grünspan muß in demselben gehörig vertheilt seyn. Es wurde früher besonders als Hühneraugenmittel gebraucht.

#### Ceratum Cetacei album. Weißes Wallrathcerat.

(Emplastrum Spermatis Ceti. Wallrathpflaster. Ceratum labiale album. Weiße Lippenpomade.)

Nimm: weißes Wachs,

Wallrath,

Mandelbl, von jedem gleiche Theile.

Geschmolzen werden sie in Kapseln ausgegossen, und erkaltet in Täfelchen zerschnitten und aufbewahrt.

Es muß nicht gelblich, auch nicht ranzig seyn.

Ceratum Cetacei rubrum Cereoli plumbici 311

Wenn dieses Cerat als Lippenpomade gebraucht werden soll, so pflegt man ihm durch einige Tropfen Citronen- oder Bergamottöl etwas Wohlgeruch zu ertheilen.

\* Ceratum Cetacei rubrum. Rothes Wallrathcerat.

(Ceratum labiale rubrum. Rothe Lippenpomade.)

Nimm: Mandelöl anderthalb Unzen,  
weißes Wachs eine Unze,  
Wallrath eine Drachme.

Sie werden in einer Pfanne geschmolzen, und mit einem Stücken Alkannawurzel gefärbt, bis sie eine angenehme Farbe angenommen haben. Colire und setze hinzu:

Citronenöl,

Bergamottöl, von jedem zwölf Tropfen.

Dann gieße in papierne Kapseln aus, schneide die erkaltete Masse in Täfelchen und dispensire sie.

Zur Erhöhung der Farbe pflegte man sonst etwas Essig zuzusetzen und nachher in einem zinnernen Pfännchen so lange gelind zu kochen, bis alle Flüssigkeit wieder verdampft war.

Dieses Cerat muß eine angenehme rothe Farbe und einen angenehmen Geruch besitzen.

Ceratum Resinae burgundicae. Burgundisches Harz-

cerat.

(Ceratum Resinae Pini s. Emplastrum citrinum.)

Nimm: gelbes Wachs zwei Pfund,  
burgundisches Harz ein Pfund,  
Hammeltalg,  
gemeinen Terpenthin, von jedem ein halbes  
Pfund.

Es werde nach den Regeln der Kunst ein braungelbes Cerat.

Die drei ersten Substanzen werden erst für sich geschmolzen, dann der Terpenthin zugesetzt und das Ganze durch Berg gegossen. Diese Mischung wird auch bisweilen als Baumwachs (Cera arborea) verlangt, wo man ihr dann durch etwas pulverisirte Kurfurme eine hellere Farbe zu ertheilen pflegt.

Cereoli plumbici. Bleibongies.

(Cereoli saturnini s. mitigantes.)

Nimm: gelbes Wachs sechs Unzen.  
 Nach dem Schmelzen mische unter anhaltendem Umrühren hinzu:  
 Bleieffig zwei Drachmen.  
 Nachdem sie vom Feuer entfernt worden, tauche feine Leinwand  
 hinein, woraus nach den Regeln der Kunst Bougies gemacht  
 werden, von glatter Oberfläche und passender Gestalt.

### Cereoli simplices. Einfache Bougies.

(Cereoli exploratorii.)

Nimm: gelbes Wachs sechs Unzen,  
 Baumöl eine Unze.  
 Schmelze, und nach gelinder Verdampfung der Feuchtigkeit wer-  
 den Bougies gemacht, wie oben.

Man muß das Wachs vor dem Schmelzen von allem anhängenden  
 Schmutze rein schaben, oder es nach dem Schmelzen durchgießen. Durch  
 die klare geschmolzene Masse werden dann feine Leinwandstreifen durch-  
 gezogen, mit der Sorgfalt, daß dieselben gleichförmig gerränkt, nicht aber  
 an verschiedenen Stellen verschieden dick überzogen werden. Diesen Lein-  
 wandstreifen giebt man am besten die Gestalt einer geraden eben abge-  
 stumpften Messerflinge, die man auch etwas schräg zulaufend machen  
 kann, von 8–12 Zoll Länge und ungefähr 1–2 Zoll Breite, rollt sie auf  
 einer glatten recht reinen Platte, die im Winter gelind erwärmt seyn muß,  
 von der den geraden Rücken vorstellenden Seite anfangend, auf, und sucht  
 sie durch wiederholtes Rollen und Drücken mit der Hand oder einem glat-  
 ten Brettchen in derselben Richtung so fest wie möglich zu machen.

Die Bougies sind lange, dünne, gewöhnlich allmählig spitzer zulaufen-  
 de Cylinder. Sie müssen völlig rund, fest, glatt und durchaus eben seyn,  
 an ihrem dicksten Ende die Dicke einer Schreibfeder haben, jedoch in  
 verschiedener Dicke zum Auswählen vorräthig gehalten werden. Man hat  
 auch besonders darauf zu sehen, daß bei der Bereitung nicht etwas von  
 der Wachsmasse an der Spitze hängen bleibe, welches bei dem Gebrauche  
 in der Harnröhre zurückbleiben könnte.

Die Bougies werden bei Krankheiten der männlichen Harnröhre gebraucht.

### Chinium. Chinium.

(Chinium, Quinium, Chinin.)

Nimm: schwefelsaures Chinium so viel als beliebt.  
 Löse es auf in  
 einer hinreichenden Menge destillirten Wassers.  
 Zu der filtrirten Flüssigkeit setze hinzu:

Neatronflüssigkeit, die mit drei Theilen des stillirten Wassers verdünnt worden, so viel als zur vollständigen Niederschlagung des Chiniums erfordert wird, welches mittelst eines Filtrums von dem Flüssigen abgetrennt, abgewaschen und getrocknet wird.

Es sey ein weißes, nicht krystallinisches Pulver, im Wasser sehr schwer, in siedendem Alkohol wenig auflöslich, von bitterm Geschmacke.

\*Chinium sulphuricum. Schwefelsaures Chinium.

(Chinium sulphuricum. Sulphas quiniæ. Schwefelsaures Chinin.)

Nimm gröblich gepulverte Königschinarinde zwei Pfund. Auf die in ein irdenes Geschirr geschütteten gieße heißes gemeines Wasser zwölf Pfund, Salzsäure anderthalb Unzen.

Digerire sechs bis acht Stunden hindurch, dann coltre und presse aus. Der Rückstand werde auf ähnliche Weise zwei oder dreimal in mit Säure gemischtem Wasser digerirt, wobei man ihn nach vollendeter Ausziehung immer auspresst. Zu den erhaltenen Flüssigkeiten mische hinzu:

Alkaliflüssigkeit eine solche Quantität, daß die Säure nur wenig vorwaltet. Dann werden die Flüssigkeiten bei gelindem Feuer bis auf vier Pfund gebracht. Nach dem Erkalten filtrire und setze zu der klaren Flüssigkeit hinzu: gebrannten Kalk, der mit einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers gemischt worden, so daß er in eine milchähnliche Flüssigkeit zerfalle, eine Unze.

Man läßt es einen Tag hindurch stehen, das Gemische von Zeit zu Zeit umrührend, darauf werde es filtrirt, und das zurückbleibende mit kaltem gemeinem Wasser angesüßt und getrocknet. Zerrieben werde es zwei bis dreimal mit acht Theilen alkoholisirten Weingeistes digerirt. Die zusammengemischten Tincturen unterwirf der Destillation, bis nur noch ungefähr vier Unzen übrig sind. Diesen setze hinzu

fünf Drachmen verdünnte Schwefelsäure, oder so viel als zur Neutralisation des Chiniums erfordert wird, worauf die Flüssigkeit, wenn es nöthig ist, unter Anwendung einer gelinden Verdampfung und des Unrührens, in eine Salzmasse übergeht. Diese drücke aus, was zurückbleibt mische mit einer kleinen Portion destillirten Wassers, drücke es wiederum aus, und löse, nachdem diese Operation zweis oder dreimal wiederholt worden ist, das Rückständige auf in neun bis zehn Pfund heißen destillirten Wassers.

Die wie weißer Franzwein gefärbte Flüssigkeit bringe nach den Regeln der Kunst in Krystalle.

Es seyen sehr weiße, glänzende, nadelförmige, sehr biegsame Krystalle, in Wasser wenig, in heißem höchstrectificirtem Wein-geiste leicht, auch in Schwefeläther auflöslich, von sehr bitterm Geschmacke, geruchlos.

Auf diese Weise werde bereitet:

**\*Cinchonium sulphuricum. Schwefelsaur. Cinchonium.**  
(Sulphas cinchonicus.)

aus der braunen und der gelben Chinarinde, aber dadurch, daß man, wenn man die gegen das Ende erhaltene geistige Flüssigkeit der Destillation unterwirft, die dabei entstandenen Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, und daß man die dabei erhaltene Auflösung durch Verdampfen und gestörte Krystallisation in ein weißes Pulver bringt, aus welchem bei mit Hülfe des Wassers wiederholter Krystallisation ein reines Salz hervorgeht, welches von schwefelsaurem Chinium nur durch die größeren Krystalle, durch eine größere Auflöslichkeit in Wasser, durch eine geringere in Alkohol, und durch eine mildere Bitterkeit verschieden ist.

Es ist bereits im 1. Th. S. 324. erwähnt worden, daß die Herren Velleter und Caventon sich das große Verdienst erworben haben, die Chinaalkaloide entdeckt und dieselben als die vorzüglich wirksamen Bestandtheile der Chinarinden nachgewiesen zu haben. Die häufige medicinische Anwendung dieser Stoffe hat die Bereitungsweise derselben sehr vervollkommnet, so daß es nicht mehr an zweckmäßigen Vorschriften hierzu fehlt.

Bei der hier gegebenen Vorschrift ist, wie bei allen, der Zusatz einer Säure empfohlen, um nämlich die Alkaloide aus ihren etwanigen Verbin-

dungen zu trennen und sie als Salze leichter auflöslich zu machen. Man zieht zu diesem Zwecke die Salzsäure vor, weil die Schwefelsäure bei dem nachherigen Einkochen der Flüssigkeit zersetzend auf die Alkaloide wirken würde, wovon man durch die Erfahrung belehrt ist. Die gröblich gepulverte Chinarinde schüttet man in einen irdenen Topf, übergießt sie mit dem gesäuerten heißen Wasser, und läßt sie damit mehrere Stunden in Digestion stehen. Man vermeidet das Kochen, wenigstens im Anfange, weil man dadurch, wie bekannt, eine dicke trübe Flüssigkeit erhält, welche sich sehr schwierig filtriren läßt, und einen Niederschlag bekommt, der bald mehr als noch einmal so viel beträgt, ohne jedoch mehr Ausbeute zu geben. Das Ausziehen durch Digestionswärme wird 2—3mal wiederholt, bis die rückständige Ebina nicht mehr merklich bitter schmeckt. Duflos (Verh. Jahrb. XXVII. 1. 1825. S. 100.) räth nach zweimaliger Digestion die Ebina  $\frac{1}{2}$  Stunde lang zu kochen. Nach jedesmaliger Extraction wird die Ebina ausgewrest. Alle Flüssigkeiten giebt man zusammen, und setzt so viel Aetzkalilösung hinzu, daß die Säure nur noch wenig vorwalte. Durch einen bleibenden geringen Ueberschuß an Säure bengt man der Besorgniß vor, daß, während man die beinahe neutralisirte Flüssigkeit in einem kupfernen Kessel einkocht, sich etwas von den Alkaloiden ausscheiden werde. Von dem rothen Extractivstoffe (Chinaroth) wird aber dabei ein großer Theil niedergeschlagen, und noch mehr, wenn man nach Wittstock eine kleine Quantität Zinnfalz zusetzt. Das Einkochen ist ferner deswegen nöthig, damit nicht in der großen Menge Flüssigkeit die Alkaloide, die durch den zugesetzten Kalk aus ihren salzigen Verbindungen ausgeschieden werden, zum Theil aufgelöst bleiben, und dadurch verloren gehen. In der nach dem Erkalten klar gefeibten Flüssigkeit sind sie nämlich als salzsaure Salze enthalten, durch den Kalk werden diese zersetzt, indem sich die Säure mit dem Kalk verbindet und in der Ausfällung bleibt, wogegen das im Ueberschusse zugesetzte Kalkhydrat zugleich mit den Alkaloiden niederschlägt und einen Niederschlag bildet. Damit die Zersetzung vollständig geschehe, rührt man die Mischung von Zeit zu Zeit durch einander und läßt sie einen Tag über in gegenseitiger Berührung. Kaltmilch verdient vor allen Fällungsmitteln hier den Vorzug, indem der ätzende Kalk mit den färbenden extractiven Bestandtheilen in den Chinaauszügen sich zum Theil verbindet, und diese unauflöslich macht. Es ist daher nützlich, den Kalk etwas im Ueberschusse zuzusetzen. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser aus, welches die auflöslichen salzigen und gefärbten Stoffe aus dem Niederschlage entfernt, auf die Alkaloide aber sehr wenig auflösend wirkt, doch darf auch das Auswaschen nicht zu lange und nicht mit zu vielem Wasser geschehen. Man trocknet hierauf den Niederschlag, der dann noch immer mehr oder weniger gefärbt erscheinen wird, zerreibt ihn, und digerirt ihn mit 8 Theilen recht starken Alkohols, welches man so lange fortsetzt, bis der Alkohol nach der Digestion nicht mehr merklich bitter schmeckt.

Der Alkohol löst nämlich in der Siedehitze die Alkaloide auf, und um diese nicht bei dem Erkalten des Alkohols wieder auscheiden zu lassen, filtrirt man noch heiß. Die erhaltenen Tincturen werden gemeinschaftlich der Destillation unterworfen, bis (von zwei Pfund China) ungefähr 4 Unzen übrig sind. Hat man braune oder auch nur die gewöhnliche gelbe Chinarinde der Bearbeitung unterworfen, so wird das in diesen Rinden enthaltene Cinchonin in Krystallen ausscheiden, welches auch dann geschieht, wenn beide Alkaloide in der Rinde enthalten waren, wodurch man also das Cinchonin von dem Chinin scheiden kann. Diese werden nun gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt, oder, da das Cinchonin an sich wohl selten gebraucht wird, gleich mit Schwefelsäure neutralisirt. Die Auflösung wird verdampft, die Krystallisation aber gestört, damit nicht die gefärbte Mutterlauge von den Krystallen eingeschlossen werde und diese braun färbe. Von der pulverförmigen Masse läßt sich leichter die gefärbte Lauge abscheiden, doch wird man sie nochmals auflösen müssen, um durch das Wiederholen dieser Operation eine möglichst weiße pulverförmige Masse zu erhalten, die man wieder in Wasser auflöst, und jetzt durch gelindes Verdampfen und ungestörte Krystallisation das schwefelsaure Cinchonin in ungefärbten Krystallen erhält. Die sämmtlichen Laugen enthalten noch Cinchonin mit viel Farbstoff und werden bei der nächsten Bereitung des Chinasalzes benutzt.

Die Königschinarinde der Bearbeitung unterworfen worden, so werden aus der nach der Destillation zurückbleibenden Flüssigkeit keine Krystalle anschießen, weil diese Rinde kein Cinchonin, sondern nur Chinin enthält, welches keine Krystalle bildet. Man setzt also sogleich soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, als zur Neutralisation des Chinins erforderlich ist, wozu gewöhnlich 5 Drachmen ausreichen werden. Es ist hierbei ohne Nachtheil, die Säure in einem geringen Ueberschusse zuzusetzen, so daß Lackmuspapier schwach geröthet wird. Gleich beim Sättigen der Lauge mit Säure wird sie zu einer Salzmasse gestehen, und nur bei einem geringen Gehalte der Lauge an Alkaloid wird es noch nöthig seyn, unter Umrühren gelind abjudampfen. Die erhaltene Salzmasse drückt man mit einem hölzernen Spatel, damit die gefärbte Lauge so viel als möglich abfließe, mischt unter die Salzmasse etwas kaltes destillirtes Wasser, damit dieses die farbigen Theile aufnehme, drückt wieder aus, und wiederholt dieses Verfahren noch 2 bis 3 mal, bis die färbenden Theile so viel als möglich ausgeschieden worden sind, und die rückständige Salzmasse möglichst weiß ist. Diese löst man jetzt in 9—10 Pfund heißen destillirten Wassers auf, allenfalls mit einem Zusatze von ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure, aus welcher Auflösung beim Erkalten derselben ein Theil des Salzes in schönen weißen Krystallen sogleich ausscheiden wird, und durch Verdampfen noch mehr gewonnen werden kann. Die übrigbleibende Lauge, so wie die ersteren Auswaschflüssigkeiten werden bei der nächsten Bereitung benutzt.

Bei der Bereitung der Chinasalze beruht die größte Schwierigkeit in der Abscheidung der färbenden Theile, um die Salze von schöner Weiße zu

erhalten. Die in der Pharmakopöe gegebene Vorschrift ist darauf gegründet, daß die färbenden Theile in kaltem Wasser sehr viel auslöslicher sind als die Chinasalze, von welchen jedoch ein Theil, eben durch den Farbestoff auslöslicher gemacht, von dem Wasser aufgenommen wird, was der sehr bittere Geschmack der Abwaschlösungen ganz deutlich zeigt. Man hat die Abscheidung des Farbestoffs auch auf andere Weise zu erreichen gesucht, wozu man das von D u f l o s (a. a. D.) angegebene Verfahren befolgen kann. Die sauren Chinaauszüge, erst durch Digestion, zuletzt durch 4 stündiges Kochen erhalten, wobei im Ganzen auf 10 Pfund Königschina 20 Unzen Salzsäure verbraucht werden, werden zusammen in einem kupfernen Kessel bis auf ein Drittel eingekocht, und nach dem Erkalten durch dichte Leinwand gegossen. Auf dem Filtrum bleibt eine dem Chinaroth (1. Th. S. 325.) ganz ähnliche Substanz in ziemlicher Menge zurück, welche so lange ausgefüßt wird, bis das Wasser geschmacklos abläuft. Jetzt wird zu der sauren Flüssigkeit unter fleißigem Umrühren so viel von einer dünnen Kaltmilch gesetzt, bis hineingebrachtes Kartumpapier gebräunt wird; es entsteht sogleich ein braunrother Niederschlag, welcher auf einem leinenen Filtrum gesammelt, und durch starkes Auspressen so viel als möglich von der Flüssigkeit geschieden wird. Der Niederschlag wird getrocknet, und in ein gröbliches Pulver verwandelt; er wird gegen 14 Pfund betragen, welche mit 8 — 10 Pfund Weingeist von 75° R i c h t e r bis zum Kochen erhitzt werden. Die geistige Flüssigkeit wird klar abgegossen, und der Rückstand nochmals ausgezogen, und gut ausgepreßt. Die geistigen Tincturen werden klar filtrirt, und mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß diese etwas vorwaltet, und endlich werden noch 4 — 5 Unzen vorher mit Salzsäure digerirter thierischer Kohle nebst einigen Pfunden Wasser hinzugemischt. Dann wird der Weingeist bei gelinder Hitze aus einer Retorte abdestillirt, und das noch siedend heiße Destillat auf ein angespanntes Filtrum von Leinwand u. Fließpapier gegossen. Die filtrirte Flüssigkeit erstarrt nach wenigen Augenblicken in dem untergesetzten Gefäße zu einer einzigen krystallinischen Masse, bestehend aus einer Menge kleiner Nadeln von ausnehmender Weisheit. Der Rückstand auf dem Filtrum wird zugleich mit der Mutterlauge von neuem mit einer hinlänglichen Menge Wasser gekocht und filtrirt. D u f l o s erhielt auf diese Weise 5 Unzen 2 Drachmen schwefelsaures Chinin. Aus der Mutterlauge und den Abwaschlösungen ließen sich durch Zusatz von Aetzammoniak noch sechs Drachmen reines Chinin abscheiden. Ich selbst habe nicht über 4 Unzen des schönsten schwefelsauren Chinins erhalten.

• Ist die Salzlauge sehr gefärbt, so ist es oft gar nicht möglich, das Salz krystallinisch abzuschneiden. Dieses rührt von der eigenen, harzigen, dem Gerbestoffe ähnlichen Substanz her (1. Th. S. 326. bei 4.), welche vom Weingeiste aufgelöst in die Zusammenfassung des schwefelsauren Alkaloids eintritt, und dessen Krystallisation hindert. Diese Substanz fällt zugleich mit dem Chinin nieder, wenn es aus seinen Salzlösungen durch ein aufgelöstes Alkali niedergeschlagen wird. Daher ist auch das Chinin, welches aus

der Mutterlauge des schwefelsauren Chinins gefällt wird, keinesweges als rein zu betrachten, sondern als eine Verbindung derselben mit mehr oder weniger von dieser gerbestoffähnlichen Substanz. Die Trennung dieser Verbindung gelingt noch so ziemlich, wenn man die unkrystallisirbare verdünnte Mutterlauge mit Kalkmilch im Ueberschusse niederschlägt, den Niederschlag auswäscht, trocknet und wieder mit Weingeist auszieht, wobei die verunreinigende Substanz zum Theil mit dem Kalke verbunden zurückbleibt. Auch kann man die Mutterlauge mit Chlorzinn entfärben, und dann das Alkaloid durch Kali fällen.

Geiger hat empfohlen, aus dem sauren Chinaauszuge den Farbestoff durch essigsaures Bleioryd zu fällen, welches Herrmann durch frisch bereitetes salzsaures Zinnorydul (einfaches Chlorzinn) ersetzt, wozu die Chinaauszüge so weit verdampft werden, daß sie ein spec. Gew. von 1,1091 zeigen. Der Farbestoff wird hierdurch so wirksam niedergeschlagen, daß die Flüssigkeit eine schwache weingelbe Farbe erhält. Der auf diese Weise nun fast entfärbten Lauge wird so lange Schwefelkalklösung zugesetzt, bis alles Zinn wieder ausgeschieden ist, und es erscheint jetzt der Chinaauszug, nach einigen Tagen Ruhe, fast wasserhell. Hierauf wird mit kauftischem Kali gefällt, und der Niederschlag mit Wasser rein ausgewaschen. Ist der Niederschlag nach dem Trocknen noch nicht rein genug, so wird er abermals in Salzsäure aufgelöst und wieder durch Kali gefällt. Die getrockneten, in Alkohol gelösten und mit Schwefelsäure neutralisirten Alkaloide geben nun durch nochmaliges Auflösen in Alkohol, oder auch durch bloßes Waschen mit letzterem, reine Chinasalze. Mit dem Zinn wird allerdings etwas Chinin und Cinchonin gefällt; man kann diese aber mit Wasser ausziehen, oder besser den schmutzigen Niederschlag trocknen, und einer neu zu bearbeitenden Quantität China wieder zusetzen. Herrmann bemerkt noch, daß der Auszug der ächten Calisava, Königschinarinde nicht gleich durch die Zinnauflösung getrübt, aber doch nachher durch Schwefelkali ebenfalls ganz entfärbt werde.

Aus dem schwefelsauren Chinin wird das Chinin dadurch erhalten, daß man das krystallisirte Salz in Wasser mit einem kleinen Zusatze von Schwefelsäure auflöst, und mit kauftischem Alkali, am besten kauftischem Natron, fällt. Es scheidet sich in weißen, käseähnlichen Flocken aus, die nach dem Trocknen selten vollkommen weiß sind. Es ist sehr schwierig, das Chinin krystallisirt zu erhalten, doch gelingt dies, wie Pelletier gezeigt hat, wenn man Chinin bis zur völligen Sättigung in Alkohol von 0,815 auflöst, und die Auflösung im Winter an einer trocknen Stelle der freiwilligen Verdunstung überläßt; es schießt dann das Chinin in kleinen Krystallen an, deren Form von der der Cinchoninkrystalle verschieden ist. Es bildeten sich, nach Pelletier, Büschel seidenartig glänzender Krystalle; die einzelnen Strahlen erschienen unter dem Mikroskope als verlängerte Prismen. Nobiquet hat noch eine andere Methode angegeben: wenn eine gehörig verdünnte wässrige Auflösung des schwefelsauren Chinins

durch ein Alkali zerlegt wird, so geht bei höherer Temperatur die Flüssigkeit klar durchs Filtrum, beim Erkalten aber scheidet sich das Chinin in schwarzen Flittern oder Blättchen ab, welche sich zweigförmig oder zu kleinen Wölbungen gruppieren. Sowohl das käseartig gefällte Chinin, als das krystallisirte, sind das Hydrat der Base. Beim gelinden Erhitzen entweicht Wasser, welches zwischen 3 bis 4 Procent beträgt (1 Mt. Wasser auf 1 Mt. Base). Die Masse schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche nach dem Erstarren durchscheinend, einem Harze ähnlich ist, und wie dieses beim Reiben stark negativ = elektrisch wird. Wird es im luftleeren Raume geschmolzen, so wird es beim Erstarren krystallinisch, auf der Oberfläche zeigen sich mehrere Krystallsterne, und der Bruch ist krystallinisch. Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelassen, so schwillt sie allmähig auf, zerfällt und wird zu Hydrat. Das Chinin hat einen äußerst bitteren Geschmack, welcher vollkommen der eigenthümlichen Bitterkeit der Chinarinde gleich ist, die auch davon herzurühren scheint. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lactmuspapiers wieder her. Im Wasser ist es ziemlich auflöslich; 200 Th. kochenden Wassers lösen 1 Th. Chinin auf. Vom Alkohol wird es in großer Menge und leichter als das Cinchonin aufgelöst; beim Abdampfen setzt es sich daraus als eine weiche klebrige Masse ab. Auch von Aether wird es aufgelöst, in geringem Grade und mit Hülfe der Wärme auch von flüchtigen und fetten Oelen. Nach Pelletier und Dumas ist das Chinin zusammengesetzt aus 75,00 Kohlenstoff; 6,66 Wasserstoff; 8,45 Stickstoff und 10,40 Sauerstoff, was am nächsten kommt:  $C^{75}H^{6.66}N^{8.45}O^{10.40}$  = 5058,337. Mit den Säuren, die davon völlig neutralisirt werden, giebt es intensiv chinabittere Salze, von denen die krystallisirten sich durch einen Perlmutterglanz auszeichnen. Viele sind in Wasser, und einige derselben auch in Alkohol und Aether auflöslich. Die auflöslichen werden von Dräufsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure und ihren Salzen gefällt; eben so auch von Galläpfelinfusion. Die Sättigungscapacität des Chinins ist 2,18, und seine neutralen Salze bestehen aus 3 Mt. Basis und 2 Mt. Säure.

Das schwefelsaure Chinin bildet zarte, seidenartig glänzende (gewöhnlich büschelförmig zusammengelagerte) etwas biegsame Nadeln und längliche Blättchen. Es hat einen sehr stark bitteren Geschmack, ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, beim Erkalten herauskrystallisirend, in Weingeist sehr leicht, in Aether höchst wenig löslich. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, bei einer Erhitzung bis zu  $100^{\circ} C.$  mit einem phosphorischen Scheine zu leuchten, vorzüglich wenn dabei eine schwache Reibung stattfindet. Man schütte 2 — 3 Unzen in eine Glasflasche und setze sie eine halbe Stunde hindurch der Hitze des siedenden Wassers aus. Beim Schütteln der Flasche verbreitet sich ein ziemlich starkes weißes Licht. Daß dieses eine elektrische Erscheinung sey, zeigt das starke Auseinanderweichen der Strohblättchen des Elektrostops, wenn dem Knopfe des damit verbundenen Condensators das eine Ende des in die Flasche hineingesteckten Metalldrahtes genähert wird, und zwar zeigt sich stets positive Electricität.

Wird das schwefelsaure Chinin einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, so fängt es an sich zu verflüchtigen, unter Verbreitung eines äußerst unangenehmen bitteren Geschmacks (diesen bemerkt man auch in einem geringern Grade nebst einem unverkennbaren Chinageruche, wenn die Salzaufösungen zum Entfärben mit Kohle gekocht werden); alsdann zerfällt es sich bald, nimmt eine schöne rothe Farbe an, und verbreitet einen widerlichen Geruch, ähnlich demjenigen, welcher die Destillation thierischer Substanzen begleitet. Wenn man die rückbleibende Kohle mit Aeskallauge digerirt, die Flüssigkeit alsdann mit einer Säure übersättigt, und mit einer Eisenaufösung vermischt, so erhält man, da das Chinin Stickstoff enthält, Berlinerblau.

Das krystallisirte neutrale schwefelsaure Chinin verwittert sehr bald an der Luft, und das Wasser, welches beim Verwittern verdunstet, beträgt  $\frac{1}{3}$  des ganzen Krystallisationswassers.

Das krystallisirte schwefelsaure Chinin Das verwitterte schwefelsaure Chinin enthält nach Waup

Chinin	76,272	86,12
Schwefelsäure	8,174	9,57
Wasser	15,254	4,31
	100,000	100,00

Das neutrale krystallisirte schwefelsaure Chinin besteht hiernach aus 3 At. Chinin, 2 At. Schwefelsäure und 18 At. Wasser, erhält die Zahl 11977,005 und giebt durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Chinin 76,60; Schwefelsäure 8,57; Wasser 15,03. Beim Verwittern verliert dieses Salz  $\frac{1}{3}$  von seinem Wasser, behält nur 4 At., erhält die Zahl 10827,257, und giebt durch Rechnung: Chinin 86,53; Schwefelsäure 9,44; Wasser 4,23. Beim Schmelzen des Salzes entweicht alles Wasser.

Es ist hiernach in der Medicin nicht gleichgültig, ob das Salz an einem kalten feuchten Orte, z. B. in einem Gewölbe, ob es in einem gut oder in einem schlecht verstopften Gefäße oder an freier Luft aufbewahrt wird; das erstere Salz enthält 76, das zweite 86 Procent Chinin. Um also ein stets gleichförmiges Präparat zu haben, wäre es vielleicht nicht unzweckmäßig, nur das verwitterte Salz, dessen Zusammensetzung unveränderlich ist, zum medicinischen Gebrauche anzuwenden.

Wird dem neutralen schwefelsauren Chinin ein Ueberschuß von Säure zugesetzt, und die Lösung bis zur Erscheinung einer dünnen Salzhaut abgeraucht, so erhält man das saure schwefelsaure Chinin in vierseitigen, rechtwinkligen, durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche rechtwinklige, vierseitige Prismen mit zweifächiger Zuspitzung sind. Das Salz röthet Lackmuspapier, schmeckt aber nicht sauer. Zur Aufösung bedarf es 11 Th. Wasser bei + 12° C. In Weingeist ist es leicht, in wasserfreiem Alkohol aber schwer auföslich. Es verwittert an der Luft.

Das krystallisirte	enthält nach	Das wasserleere
Vau p		
Chinin	61,644	81,819
Schwefelsäure	13,698	18,181
Wasser	24,658	00,000
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,000	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,000

Dieser Analyse zufolge besteht dieses saure krystallisirte Salz aus 3 At. Base, 4 At. Säure und 32 At. Wasser, erhält die Zahl 14778,999, und giebt als berechnetes Verhältniß: Chinin 62,08; Schwefelsäure 13,56; Wasser 24,36. Das wasserleere Salz = 11179,671 besteht, der Rechnung zufolge, aus 82,07 Chinin und 17,93 Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Chinin ist seines häufigen Gebrauchs wegen Handelsartikel geworden, und kommt als solcher bisweilen verfälscht vor. Beigemischter Zucker läßt sich leicht erkennen, wenn man das Salz mit seinem gleichen Gewichte kalten Wassers übergießt, welches einen bitterlich süßen Geschmack annimmt, und nach dem Verdampfen den Zucker zurückläßt, da das reine Salz in kaltem Wasser nur sehr wenig auflöslich ist. Chevallier hat von einer andern Verfälschung Nachricht gegeben. Ein zu einem wohlfeilen Preise angebotenes schwefelsaures Chinin zeigte sich weniger weiß als gewöhnlich, und in weniger langen und weniger nadelförmigen Krystallen, es hatte einen ranzigen Geruch, und einen weniger bitteren, aber scharfen und den Nasen reizenden Geschmack. Bei weiterer Untersuchung ergab sich, daß die Verfälschung in Stearine bestand, und zwar in dem Verhältniß von  $\frac{1}{2}$  U. Man kann diese Verfälschung leicht durch sehr verdünnte Schwefelsäure erkennen, welche das schwefelsaure Chinin auflöst, die Stearine aber ungelöst läßt, wogegen heißer Alkohol sowohl das Salz als die Stearine auflöst. Robiquet fand nadelförmigen krystallisirten Gyps. Dieser bleibt bei Auflösung des Salzes in Alkohol, als darin unauflöslich, zurück. Auch bleibt dieser und ähnliche beigemischte Substanzen zurück, wenn man das Salz in einem Platinsöffelchen erhitzt. Ein reines Salz bläht sich dabei stark auf, verbreitet einen specifischen Geruch, fängt endlich in der Löthrohrflamme Feuer, und verbrennt gänzlich mit Hinterlassung einer kaum merklichen Spur einer weißen Asche. Auf diese Weise hat Stromeyer die Verfälschung eines schwefelsauren Chinins entdeckt, welches im Alkohol völlig auflöslich war, aber beim Erhitzen im Platinsöffel eine Kohle zurückließ, die sich nur schwierig verbrennen ließ, indem sie einen glänzenden Ueberzug bekam; sie betrug 15 Procent. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser wurde Borarsäure im isolirten Zustande erhalten, welche Verfälschung sich auch schon dadurch leicht entdecken läßt, daß die alkoholische Auflösung mit zeisiggrüner Flamme brennt. Organische Stoffe, wie Mannastoff, die in Wasser und Alkohol auflöslich sind, lassen sich auf dieselbe Weise wie der Zucker entdecken.

Es geht hieraus die Nothwendigkeit hervor, ein auf dem Wege des

Handels bezogenes schwefelsaures Chinin nur nach angestellter genauer Prüfung in Gebrauch zu ziehen.

Das Chinin geht auch mit den übrigen Säuren, als Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure, Klee-, Arsenik-, Gallussäure, Verbindungen ein, und man kann diese Verbindungen leicht auf directem Wege darstellen, wenn man das Chinin, welches man auf die vorgeschriebene Weise aus dem schwefelsauren Chinin abscheidet, mit der verlangten Säure sättigt. Von diesen Verbindungen sind das salzsaure, phosphorsäure und essigsäure Chinin krystallisirbar; das salzsaure krystallisirt in Nadeln mit Perlmutterglanz und ist ziemlich leicht in Wasser auflöslich; das phosphorsäure krystallisirt in durchsichtigen Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht auflöslich sind; das essigsäure krystallisirt in glänzenden Nadeln, die sich gruppenförmig zusammenhäufen, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht auflöslich sind. Das salpetersaure Chinin bildet eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten wachsartig wird. Das weinsäure, arsenik- und gallussäure Chinin werden in Pulverform ausgeschieden. Von diesen Salzen ist bis jetzt nur noch das salzsaure Chinin in den medicinischen Gebrauch gezogen worden.

Das Cinchonin schießt in kleinen, farblosen, durchsichtigen, geschobenen vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Anfangs schmeckt es wenig, hintennach aber sehr stark und anhaltend; der Geschmack ist dem des Chinins ähnlich. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Erhitzt verliert es nichts an Gewicht, und schmilzt nicht eher, als bis es sich zu zersetzen angefangen hat, wobei sich aber ein Theil unverändert in glänzenden Nadeln sublimirt. In kaltem Wasser ist es fast unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Th. In Alkohol ist es viel schwerer auflöslich, als das Chinin. Von Aether wird es fast nicht aufgelöst, und nur in sehr geringer Menge von fetten und flüchtigen Oelen, sowie von Steinöl. Nach Pelletier und Dumas besteht das Cinchonin aus: Kohlenstoff 76,97; Wasserstoff 6,22; Stickstoff 9,02; Sauerstoff 7,79, was, zu der nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, ausmacht  $C^{23}H^{18}N^{10}O^{13} = 3878,467$ . Mit den Säuren bildet das Cinchonin eigenthümliche Salze, die sich durch einen sehr bitteren, dem der Chininsalze nicht unähnlichen Geschmack auszeichnen. Es giebt sowohl völlig neutrale als saure Salze. Sie werden, wie die Chininsalze, von oralsäuren, weinsäuren und galläpfelsäuren Salzen, sowie von Galläpfelaufguß, gefällt. Die neutralen Salze bestehen aus einem Atom Base und einem Atom Säure.

Das neutrale schwefelsäure Cinchonin schießt in Prismen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung, oder mit gerade angelegter Endfläche an. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, wovon es bei gewöhnlicher Temperatur 51 Th. bedarf. Es braucht 6½ Th. Weingeist von 0,85 und 11½ Th. wasserfreien Alkohol. Im Aether ist es unauflöslich. Bei + 100° C. leuchtet es wie das schwefelsäure Chinin, jedoch schwächer. Ueber + 100° C. erwärmt, schmilzt es wie Wachs, und bei noch höherer

Temperatur wird es erst roth, und zersetzt sich darauf unter Verbreitung eines Geruchs nach Hirschhorn. Nach *Bauy* besteht es aus 84,52 Cinchonin, 10,81 Schwefelsäure und 4,87 Wasser, wonach es als zusammengesetzt anzusehen ist aus 1 *Alt.* Cinchonin, 1 *Alt.* Schwefelsäure und 2 *Alt.* Wasser = 4604,590, woraus durch Rechnung gefunden wird: Cinchonin 84,23; Schwefelsäure 10,88; Wasser 4,89. Im wasserleeren Zustande erhält es die Zahl 4379,652, und giebt durch Rechnung 88,56 Cinchonin und 11,44 Schwefelsäure. *Bauy* fand 88,5 Cinchonin und 11,5 Schwefelsäure.

Mit Schwefelsäure im Ueberschuß bildet das Cinchonin ein zweifach schwefelsaures Salz, welches in Wasser sehr leicht auflöslich ist, und beim Erkalten einer heißen concentrirten Auflösung in großen regelmäßigen Krystallen anschießt, deren Form ein Oktaëder mit rhombischer Basis ist, die man aber gewöhnlich nur segmentförmig angeschossen erhält. Von Wasser bedarf dieses Salz bei + 14° C. nicht mehr als 0,46 seines Gewichts zur Auflösung, von Alkohol von 0,85 nur 0,9, von wasserfreiem Alkohol gleiche Theile; in Aether ist es unauflöslich. In trockner Luft wird es unklar, in der Wärme verwittert es. Das krystallisirte Salz besteht nach *Bauy* aus 67,241 Cinchonin, 17,241 Schwefelsäure und 15,518 Wasser, d. i. aus 1 *Alt.* Basis, 2 *Alt.* Säure und 8 *Alt.* Wasser = 5780,629, woraus durch Rechnung gefunden werden: Cinchonin 67,09; Schwefelsäure 17,34; Wasser 15,57. Das wasserleere Salz erhält die Zahl 4880,797, und besteht, der Rechnung zufolge, aus 79,47 Cinchonin und 20,53 Schwefelsäure. *Bauy* fand 79,592 Base und 20,408 Säure. Durch Umkrystallisiren giebt das Salz wieder 1 *Alt.* Säure ab, und wird neutral. (*Bauy* im *Berl. Jahrb.* XXVII. 1. 1825. S. 119. *Stolke* in *Schw. N. J.* XIII. S. 457. *Berzelius's* *Jahresber.* 1827. S. 252.)

Auch mit den andern Säuren bildet das Cinchonin Salze.

Die Chinasalze werden gewöhnlich in Pulverform mit Zucker abgerieben, zu 1 — 2 Gran gegeben; selten und weniger zweckmäßig verordnet man sie in der Auflösung. Aus der interessanten Uebersicht über die Fabrication des schwefelsauren Chinins in Frankreich von *Pelletier* und *Caventou* (*Trommsd. N. J.* XV. 1. 1827. S. 192.) erfieht man, daß 3½ Gran schwefelsaures Chinin im Allgemeinen zwei Drachmen guter gelber China gleich zu setzen sind. Das schwefelsaure Cinchonin soll dem schwefel. Chinin an Wirksamkeit weit nachstehen.

### Chloretum Calcariae. Chlorkalk.

(*Chloris calcicus. Calcaria chlorinica.*)

Gebrannter Kalk werde mit einer solchen Menge gemeinen Wassers besprengt, daß er in Pulver zerfalle. Das Pulver werde in ein cylindrisches gläsernes Gefäß gegeben, Chlogas auf die (bei *Gas Acidi muriatici oxygenati*) an-

zuzeigende Weise entwickelt, und durch eine dünne Röhre in den gebrannten Kalk hineingeleitet, so lange als es von diesem verschluckt wird. Das herausgenommene Pulver werde in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

Bei fehlender Vorrichtung wird es leicht aus chemischen Fabriken gekauft.

Dieses Präparat wurde von Tennant im Jahr 1798 entdeckt, und bald wurde es durch seine ökonomische Anwendbarkeit unter dem Namen von Tennant's Bleichpulver berühmt. Die Bereitung desselben bietet keine großen Schwierigkeiten dar, da es nur eines weiten Gasleitungsrohrs bedarf, um das entwickelte Chlorgas in das in einer mehr weiten als hohen Flasche, deren Boden man mit einer dünnen Lage von feuchtem Kochsalz bedecken kann (Geiger's Magazin. Novbr. 1827. S. 112.), enthaltene Kalkhydrat hineinzuleiten. Zweckmäßig setzt man diese Flasche noch mit einer zweiten in Verbindung, und sorgt dafür, daß die Chlorentwicklung nicht gar zu rasch erfolge, damit das Gas nach und nach von dem Kalkhydrat aufgenommen werden könne, welches man daher mit einem Holzstäbchen umrührt, wenn das gelb gefärbte Chlorgas darüber stehen bleibt. Das Kalkhydrat breitet man in der Flasche so aus, daß der kleinste Theil auf die Seite zu liegen kommt, an welcher die Röhre heruntergeht. Da bei der Absorption des Chlorgases Wärme entwickelt wird, so muß man die Flasche mit einem feuchten Tuche umgeben, um sie kühl zu erhalten, denn findet dabei eine bedeutende Erwärmung statt, so entweicht Sauerstoffgas, und das Präparat wird in seiner Kraft bedeutend geschwächt. Ure hat folgendes, auch von Buchner empfohlene Verhältniß der Bestandtheile angegeben: 20 Th. Kochsalz, 20 Th. Braunstein (da der Braunstein nicht immer gleich gut ist), 50 Th. concentrirte Schwefelsäure, vorher mit 10 Th. Wasser verdünnt, und 28 Th. zu Staub gelöschten Aetzalk. Der Aetzalk muß, wie erwähnt, durch Besprengen mit Wasser in ein staubiges Pulver verwandelt worden seyn, indem von dem bloß gepulverten trocknen Aetzalk das Chlorgas nicht aufgenommen wird. Van Mons empfiehlt: 2 Th. gebrannten Kalk und 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron untereinander zu mahlen, wodurch der Kalk zu Hydrat wird, indem das Krystallisationswasser des Salzes zum Kalk übergeht; hierauf wird das Pulver mit Chlorgas gesättigt. Das auf diese Weise erhaltene Pulver soll mehr Bleichkraft haben als der gewöhnliche Chlorkalk, so daß das Glaubersalz nicht allein den Vortheil gewähre, dem Chlor mehr Oberfläche darzubieten, und nach Schindler beweist sich der Zusatz von Glaubersalz dadurch vortheilhaft, daß der Aetzalk leicht und vollkommen in Hydrat verwandelt werde, weil auch bei hinreichendem Wasser doch noch Kalktheilchen ungelöst bleiben, die erst langsam in Hydrat übergehen; auch wird dieser Chlorkalk nicht leicht feucht. Das fertige Bleichpulver muß sogleich in recht

fest verstopften Gefäßen an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden, weil es sowohl von der Luft als vom Lichte zersezt wird.

Ueber die chemische Beschaffenheit des Chlorkalks herrschen noch sehr abweichende Ansichten. Berzelius (Lehrb. d. Chem. III. S. 626.) erklärt den Chlorkalk für chlorigsaure Kalkerde, dadurch gebildet, daß das einströmende Chlorgas einen Theil der Kalkerde desorbidirt, um sich mit dem Calcium zu Chlorcalcium verbinden zu können, wogegen der von der Kalkerde abgeschiedene Sauerstoff mit dem Chlor chlorige Säure bildet, welche sich mit der Kalkerde zu chlorigsaurer Kalkerde vereinigt. Die Erfahrungen anderer Chemiker stehen mit dieser Ansicht nicht im Einklange, vielmehr scheinen sie dafür zu sprechen, daß das Chlor als solches von dem Kalkhydrat aufgenommen, und auch eben so in demselben Zustande wieder ausgeschieden werden könne. Wenn 100 Gran gesättigtes Bleichpulver langsam steigend bis zum Glühen erhitzt werden, so entwickeln sich 30 Kubizoll Gas, wovon das vor dem Glühen entwickelte beinahe reines Chlorgas ist; beim Uebergange der Chlorgasentwicklung in die Sauerstoffgasentwicklung bemerkt man den Geruch nach chloriger Säure. Von dem geglühten Pulver waren 30 Gran Chlorcalcium, die sich in Wasser auflösten, und das übrige war Kalk. In dem ungeglühten Pulver bemerkte Ure keine Spur von Chlorcalcium, denn die Auflösung wurde von salpetersaurem Silberoxyde nicht gefällt; doch löste er sich auch nie ganz im Wasser auf. Die Bildung von Chlorcalcium, chlorigsaurer und chloresaurer Kalkerde findet nach Ure nur dann statt, wenn das Chlorgas in Kalkmilch hineingeleitet wird. (Ure in Schw. Jahrb. f. Chem. u. Ph. V. S. 183.) Gaultier de Claubry (Buchn. Repert. XXVI. 1. S. 129.) leitete, um die Wirkungsart der alkalischen Chlorverbindungen zu erproben, kohlensaures Gas in eine Auflösung des Chlorkalks, wodurch Chlorgas entwickelt wurde, und als die Operation lange genug gedauert hatte, war alles Chlor ausgetrieben, und es hatte sich kohlen-saurer Kalk niedergeschlagen, was als Beweis angesehen werden kann, daß der Chlorkalk dadurch zersezt werde, daß er aus der Luft Kohlen-säure anzieht, welche sich mit der Kalkerde verbindet, wobei das Chlor ausgeschieden wird.

Diesen und andern Erfahrungen zufolge wird der Chlorkalk von vielen Chemikern als eine chemische Verbindung des Chlors mit der Kalkerde angesehen. Nach Welther nehmen 100 Th. trocknen Kalkerdehydrats 47 $\frac{1}{2}$  Chlorgas auf, und die trockne Masse, welche man erhält, kann viermal ihr Gewicht Wasser aufnehmen, ohne naß zu scheinen. Die trockne Masse besteht nach einer Analyse von Welther aus 51,5 Kalkerde, 16,4 Wasser und 32,1 Chlor, oder derjenigen Menge chloriger Säure, welche durch diese Quantität Chlor gebildet werden kann. Wird sie in Wasser aufgelöst, so bleibt die Hälfte der Kalkerde unaufgelöst. Nach Houtton-Labillardiere (Geiger's Magaz. XV. S. 42.) entsteht keine solche basische Verbindung, wenn die Kalkerde als ein mit Wasser völlig gesättigtes Hydrat angewandt wird, sondern die Verbindung löst sich dann vollkommen in Was-

fer auf; er betrachtet also den sogenannten basischen Chlorkalk nur als ein Gemenge der neutralen auflöselichen Chlorverbindung mit trockenem Kalk, der kein Chlor aufzunehmen vermag. Hiermit übereinstimmend ist die Angabe von Morin (Buchn. Repert. XXIX. S. 44), daß Kalkhydrat, welches auf 1 At. Kalk 2 At. Wasser enthält, nur 1 At. Chlor aufzunehmen vermag, daß hingegen Kalkhydrat, aus 2 At. Kalk und 2 At. Wasser gebildet, auch 2 At. Chlor aufnimmt. In die Auflösung des Chlorkalks geht eine Verbindung von 1 At. Kalk mit 1 At. Chlor über. Auch Dingler (Polytechn. J. XXVI. 1827. S. 223.; Buchn. Repert. XXVII. S. 390) sieht den Chlorkalk als eine völlig chemische Verbindung an, da die Auflösung desselben in Wasser immer auf 1 At. Kalk 1 At. Chlor enthält, so daß der Chlorkalk als eine dem Chlorcalcium proportionale Verbindung anzusehen ist.

Berzelius (Poggend. Ann. XII. 1828. S. 529. und Jahresber. 1829. S. 158.) hat dagegen seine früher aufgestellte Ansicht durch Versuche erläutert und zu beweisen gesucht, daß, wenn Chlor auf nassem Wege mit einer oxydirten Basis vereinigt wird, ähnlich wie beim Schwefel, das Chlor ein Chlormetall und einen niederen Oxydationsgrad als die Chlorsäure bilde, welcher sich mit dem Oxyde zu einem Salze verbindet. Dieses Salz besitzt nach Berzelius eine große Neigung Sauerstoff abzugeben, und dadurch hat es die ausgezeichnete Bleichkraft. Welcher Oxydationsgrad des Chlors aber gebildet werde, wird durch die Versuche nicht entschieden. Die Erfahrung, daß die bleichenden Verbindungen durch Kohlensäure zersetzt werden, läßt sich nach Berzelius auf die Weise erklären, daß die chlorige Säure ihren Sauerstoff an die metallische Basis im zugleich vorhandenen Chlormetall abgibt, wodurch diese oxydirt wird und sich nun mit der Kohlensäure verbindet, das Chlor aber entweicht, wodurch die Zersetzung ununterbrochen fortgeht. Auf gleiche Weise kann man ein auf nassem Wege im kaustischen Kali aufgelöstes Schwefelarsen oder Schwefelzinn durch kohlensaures Gas ausfällen, wenn man dasselbe lange in die Flüssigkeit leitet, ohne daß man die geringste Spur von der arsenigen Säure oder dem Zinnoryd wahrnimmt, womit das Kali verbunden gewesen ist, weil diese die metallische Basis oxydiren, mit der sich die Kohlensäure verbinden soll. Dingler (Polytechn. J. XXIX. und Buchn. Repert. XXIX.) hat hierauf von neuem Versuche bekannt gemacht, die ihn nicht veranlassen, Berzelius's Meinung beizutreten, sondern es scheint aus denselben zu folgen, daß das Chlor als solches in dem Chlorkalk vorhanden sey, nur daß unter Umständen leicht Zersetzungen herbeigeführt werden können.

Wenn aber die Verbindung des Chlors, als solches, mit der Kalkerde als eine chemische angesehen werden soll, so streitet dies gegen die in der Einleitung aufgestellte Regel, daß sich einfache Stoffe nur mit einfachen, zusammengesetzte nur mit den zusammengesetzten ihrer Ordnung chemisch verbinden, und wir haben auch bei Calcaria muriatica den Erfolg dadurch erklärt, daß die Kalkerde durch den Wasserstoff der Chlornwasserstoffsäure zu

Calcium reducirt werde, um sich mit dem Chlor zu Chlorcalcium verbinden zu können, welches wir als einen chemisch und innig verbundenen Körper kennen. Hier soll sich nun das oxydirte Calcium, die Kalkerde, mit dem einfachen Chlor verbinden, und so den Chlorkalk darstellen. Dieser Widerspruch läßt sich vielleicht heben, wenn wir erwägen, daß, wie bereits erwähnt worden ist, das Chlorgas von dem gepulverten Aetzkalke gar nicht, sondern nur von dem zu Staub zerfallenen Kalkhydrate aufgenommen werde, daß also das Wasser das eigentlich Bedingende sey, durch dessen Vermittelung allein die Verbindung zwischen Chlor und Calciumoxyd bewirkt werden kann. Indem das Wasser, welches Chlorgas eben so wie andere Gasarten in sich aufzunehmen vermag, sich mit dem Kalk zu Kalkhydrat verbindet, und den Kalk dadurch in einen porösen Körper verwandelt, wird es selbst so fein zertheilt, daß es in dieser chemischen Verbindung mit dem Kalke die Auffangung des Chlorgases in einem ihm selbst entsprechenden Verhältnisse vermittelt, wodurch eine scheinbar chemische Verbindung zwischen Chlor und Kalk hervorgebracht wird, und man kann sich vorstellen, daß hier das Chlor eine ähnliche Verbindung mit dem Wasser eingehe, wie die von Faraday entdeckte krystallisirte Verbindung von Chlor und Wasser ist. Das auf diese Weise in die Zwischenräume des Kalkhydrats aufgenommene Chlorgas wird entweichen müssen, sobald eine andere Gasart, wie das kohlensaure Gas, welche mit dem Kalke eine chemische Verbindung einzugehen strebt, hinzutritt; die Entweichung des Chlorgases aus dem Chlorkalk und die Bildung des kohlensauren Kalkes finden daher in gleichem Verhältnisse in der atmosphärischen Luft statt. Die neuesten von Liebig (Poggend. Ann. 1829. XV. S. 541.) angestellten Untersuchungen sprechen jedoch für Berzelius's Ansicht, und Liebig hält seine Versuche für beweisend, daß durch die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Salze, als essig., chloresäures u. Kali, Chlorkalium und chloresäures Kali gebildet werde.

Der Chlorkalk zeigt dieselbe Wirkung auf die Pflanzenfarben, wie das Chlor, daher er als Bleichpulver eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben findet, und die Güte des Bleichpulvers wird nach der Menge einer bestimmten schwefelsauren Indigoauflösung, welche dadurch entfärbt wird, gemessen; sicherer aber durch die Menge des vermittelst Salzsäure entwickelten Chlorgases (1. Th. S. 575.). Er wird auch zur Darstellung der weißen Zeichnungen auf den türkischroth gefärbten Zeuchen angewendet. Zu diesem Zwecke wird der rothgefärbte Stoff mit Weinsäure oder mit saurem schwefelsaurem Kali bedruckt, und dann in eine Auflösung des Bleichpulvers in Wasser eingetaucht. Die mit der Säure bedruckten Stellen erscheinen nach wenigen Minuten weiß, indem sie durch das dort mittelst der Säure entwickelte Chlor gebleicht werden. Man kann sich auch des Bleichpulvers in Haushaltungen zum Bleichen im Kleinen bedienen, z. B. um Obst-, Wein- und andere Flecke aus Leinen- oder Baumwollenzuch herauszubringen.

Döbereiner hat den Chlorkalk als ein vorzügliches Mittel, um den Kornbranntwein zu reinigen, empfohlen. Man nimmt  $\frac{1}{2}$  Loth Chlorkalk auf  $5\frac{1}{2}$  Pott (à 16 Unzen) Kornbranntwein, den man mit Wasser angerieben demselben zusetzt. Man läßt die Mischung 16—20 Stunden stehen, destillirt sie dann wie gewöhnlich, und erhält so einen ganz fuselfreien Weingeist. Nach Finckam ist der Chlorkalk auch ein sehr wirksames Mittel, um das brennbare Gas in den Bergwerken zu zerstören (indem das entweichende Chlor sich des Wasserstoffgases bemächtigt, und damit Chlornwasserstoffsäure bildet. D).

Man gebraucht den Chlorkalk ferner, so wie das Chlor, zur Vernichtung schädlicher Miasmen, und in Krankensälen, die nicht geräumt werden können, wird der Chlorkalk vor dem Chlorgas den Vorzug verdienen. Die Zersetzung geschieht nämlich durch das vorhandene kohlen saure Gas nur langsam, das allmählig entweichende Chlor wird daher auch weniger schädlich auf die thierische Oekonomie wirken, und doch durch die lange ausdauernde Wirkung die Miasmen zerstören. Wird vorher der Luft die Kohlen säure entzogen, so findet keine Zersetzung des Chlorkalks statt, und die Luft behält den faulen Geruch. Sefström hat ein Gemenge des Chlorkalks mit saurem schwefelsaurem Kali als ein vortreffliches Räucherungsmittel bei ansteckenden Seuchen empfohlen. Labarraque hat diese Chlorverbindung sehr bewährt gefunden, um den üblen Geruch aus den Zimmern bei Reinigung der Cloaken zu ersticken; ja der Unrath selbst, damit besprengt, verlor seinen üblen Geruch, das Chlor zerstört nämlich das Schwefelwasserstoffgas, indem es dem Wasserstoffgas den Schwefel entzieht. Labarraque hat sowohl diese Verbindung als auch das Chlorsodium zur Reinigung der Ställe empfohlen, um mit der Auflösung alle Theile derselben mit einer Bürste zu überstreichen, und zur Zeit einer Viehseuche soll der Stall früh und Abends mit der Auflösung besprengt werden. Auch kann man das geheilte Vieh mit der Auflösung waschen, ehe man es zu dem gesunden bringt.

Große Wirksamkeit zeigt der Chlorkalk ferner, um die Fäulniß der Leichen aufzuhalten, so daß der Gebrauch desselben in Paris bereits in der Morgue, wo die Leichen der unbekanntenen Verunglückten ausgestellt werden, eingeführt ist. Die Leichen werden mit der Auflösung des Chlorkalks (aus 1 Pfund Chlorkalk in 60—80 Pfunden Wasser) aus einer Gießkanne begossen, oder es werden damit angefeuchtete Tücher umgeschlagen, wo sich die antiseptische Wirkung bis zum Erstaunen groß zeigt. Auch bei Leichensectionen ist dieses Verfahren, welches die Umgebungen gegen die oft lästige Fäulniß schützt, sehr zu empfehlen, um so mehr, als es nach den gemachten Erfahrungen sogar allen Geruch von den schon in voller Fäulniß sich befindenden Leichen wegnimmt, so daß selbst bei solchen Leichen die Obductionen ohne Gefahr und Beschwerde vorgenommen werden können. Zur Abhaltung der Fäulniß von den Gebärmern, aus denen Darmseiden verfertigt werden sollen, leistet der Chlorkalk gleichfalls gute Dienste.

Aber auch in der Heilkunst hat der Chlorkalk und das Chlornatron Anwendung gefunden, und Brugnatelli hat ihn sowohl innerlich als äußerlich angewandt, und zwar in fester und flüssiger Form. In allen Fällen von scrophulösen Drüsen am Halse, in den Leistengegenden, von Geschwülsten an den Händen und Füßen, ließ Brugnatelli eine Salbe einreiben, welche aus einem Scrupel bis einer Drachme Chlorkalk und aus einer Unze ungesalzener Butter bestand. Die Salbe macht die Haut etwas roth, und der Kranke empfindet ein heftiges Jucken, welches ihn nöthigt, darnach zu greifen. Die Geschwülste wurden weicher und verkleinerten sich, jedoch nicht in kurzer Zeit. Bei Geschwülsten, die sich zur Eiterung neigten, wurde der Eiterungsproceß befördert, und die umgebende Härte zertheilt. Innerlich gab Brugnatelli den Chlorkalk zu einem Scrupel bis zu einer Drachme in 6 Unzen bis einem Pfund destillirten Wassers, allenfalls mit ein wenig Syrupus simplex versetzt; doch sondert man das Kalksediment von dem aufgelösten Chlorkalk sorgfältig ab, weil ersteres Schmerz im Unterleibe und leichtes Brennen im Magen erzeugt. Lisfranc hat bei Verbrennungen des zweiten Grades 2 oder 3 Tage erweichende Umschläge, und dann Chlorkalk (4 — 6 Unzen auf ein Pfund Wasser) mit dem besten Erfolge angewandt, und ist der Meinung, daß dieses Mittel auch beim Hospitalbrande nützliche Dienste leisten müsse.

(Stratingh: Ueber die Bereitung, die Verbindungen und die Anwendung des Chlors. 1829., im Auszuge in Buchn. Repert. XXIX. S. 272.)

Der Chlorkalk wird seines häufigen Verbrauches wegen in Fabriken im Großen herstellt, und kann auch von da bezogen werden, nur muß für eine zweckmäßige Aufbewahrung desselben Sorge getragen werden. (Bereitung des Chlorkalks im Großen von Labarraque und Chevalier; Geiger's Magazin XV. S. 35. und 38.)

### Colocynthis praeparata. Präparirte Koloquinte.

(Trochisci Alhandal.)

Nimm: von den Saamen befreite und klein geschnittene Koloquinte fünf Unzen,

pulverisirtes Mimosegummi eine Unze.

Mit einer hinreichenden Menge Wasser werde eine Paste gemacht, welche ausgetrocknet und in ein feines Pulver gebracht werde, welches in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden muß.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

### Fructus Capsici annui praeparatus. Präparirter spanischer Pfeffer.

Die Zähigkeit der Koloquinte und des türkischen Pfeffers setzen der Pulverisirung für sich große Hindernisse entgegen, welche um so mehr durch

### 330 Conchae praeparatae Conserva Cochleariae

das hier vorgeschriebene Verfahren heseitigt werden müssen, als der aufsteigende Staub einen heftigen Reiz auf Nase, Augen, Schlund hervorbringt, so daß daraus Gefahr für den Arbeiter entstehen kann, wenn die nöthige Vorsicht nicht beachtet wird.

Beide Pulver müssen in gut verstopften Gläsern an einem trocknen Orte aufbewahrt werden.

#### Conchae praeparatae. Präparirte Austerschalen.

Austerschalen werden mit aufgegossenem gemeinem Wasser gekocht, mit Hülfe einer Bürste von den Unreinigkeiten gereinigt, gut abgewaschen und getrocknet, dann werden sie gepulvert, auf einem Präparirsteine fein gerieben und aufbewahrt.

Es kommt hierbei nur darauf an, daß die gehörig gereinigten Austerschalen auf den höchsten Grad der Feinheit gebracht werden, weil sie sonst, als ein säureabstumpfendes Mittel häufig selbst bei Kindern gebraucht, Beschwerde verursachen können. Man thut daher wohl, die gehörig präparirten Austerschalen noch zu schlemmen, d. h. in einem steingezugenen Topfe mit einer großen Menge Wasser recht gut durchzurühren, wobei sich die gröbereren Theilchen sehr bald zu Boden setzen, die feineren leichter in der Flüssigkeit schwimmend erhalten, mit dieser zusammen von dem Bodensatz in ein anderes Gefäß abgegossen werden, in welchem sie sich bei der Ruhe zu Boden setzen. Dieses Verfahren kann allenfalls wiederholt werden. Die Rückstände werden nochmals auf den Präparirstein genommen. Die feinen Austerschalen pflegte man sonst noch, wenn sie so weit vom Wasser befreit waren, daß sie eine teigförmige Beschaffenheit haben, durch einen weißblechernen Trichter zu kleinen Kugeln auf weißes Druckpapier aufzusetzen. Jetzt werden sie geradezu getrocknet, und müssen ein feines unsüßbares Pulver bilden, welches zwischen geglättetem Papier platt gedrückt keine glänzenden Theilchen mehr erkennen lassen muß.

Säuren, als Weinstein säure, und saure Salze, als Weinsteinrahm, müssen mit den in Pulver verordneten Austerschalen nicht zusammengemischt werden, wenn sie als Absorbens wirken sollen; man giebt sie aber auch absichtlich mit Säuren, als Citronensaft, gesättigt in Mituren, wobei sie sich aber nicht auflösen, auch jetzt als citronensaure Kalkerde wirken.

#### \*\* Conserva Cochleariae. Löffelkrautconserve.

Nimm: frisches Löffelkraut ein Pfund.

Zerstoße es in einem steinernen Mörser mit einer hölzernen Keule zur Consistenz eines Breies. Mische hinzu:

pulverisirten weißen Zucker drei Pfund.

Bewahre sie an einem kühlen Orte auf.

## Conserva Rosarum. Cuprum aluminatum 531

Conserven nennt man diejenigen zubereiteten Arzneimittel, welche aus fein zerquetschten frischen Pflanzentheilen, als Blätter, Blumen, Früchten u. s. w., mit einem Zusatz von weißem Zucker bestehen, so daß die Mischung eine Art von Latwerge ist, jedoch von dickerer Consistenz. Man bewahrt die Conserve in einem mit Blase fest verbundenen Glase oder porcellanen Gefäße, oder besser in mehrere solche Gefäße vertheilt, an einem kühlen, trocknen Orte auf. Gut bereitete und aufbewahrte Conserven dürfen nicht ganz, jedoch aber so trocken seyn, daß der Zucker sich darin ein klein wenig candirt; sie müssen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der darin befindlichen Pflanzentheile weder durchs Alter noch durch Gährung verloren haben, wodurch sie leicht sauer und schimmelig werden, besonders wenn sie zu feucht sind und nicht die gehörige Consistenz haben. Sie dürfen daher nicht in zu großer Menge vorräthig gehalten werden, weil sich die Conserven im Allgemeinen nicht lange gut halten. Besonders leicht dem Verderben durch Gährung unterworfen ist die Löffelkrautconserve, da das Kraut sehr saftig ist, aus welchem Grunde dieselbe denn auch in unserer Pharmacopöe keine Aufnahme mehr gefunden hat, um so mehr, als ihr Gebrauch sehr eingeschränkt war.

Eine gute Conserva Cochleariae hat eine grüne Farbe und den eigenthümlichen scharfen Geschmack des Krautes.

### \* Conserva Rosarum. Rosenconserve.

Nimm: frische Rosenblumenblätter ein Pfund.  
Sie werden in einem steinernen Mörser mit Hülfe einer hölzernen Keule zur Consistenz eines Breies zerstoßen, Mische hinzu:  
pulverisirten sehr weißen Zucker zwei Pfund.

Die Rosenconserve hat eine röthlichschwarze Farbe, einen angenehmen Rosengeruch und zusammenziehenden Geschmack. Sie ist ziemlich lange haltbar.

### Cuprum aluminatum. Kupferalaun.

(Lapis divinus.)

Nimm: Grünspan,  
gereinigten Salpeter,  
Alaun, von jedem zwei Unzen.

Zerstoßen werden sie in einem irdenen glastirten Geschirre geschmolzen. Wenn sie bei gelinder Wärme geschmolzen und vom Feuer entfernt sind, so mische hinzu:

zerriebenen Campher eine Drachme.

Dann gieße aus. Die erkaltete weißbläuliche Masse zerbrich in kleine Stücke und bewahre sie gut auf.

Dieses zusammengesetzte Arzneimittel kam unter dem Namen Lapis divinus s. ophthalmicus St. Yves, St. Yves Augenstein oder Wundstein, in den Arzneivorrath, und besteht aus einem Gemenge der angegebenen Salze, welche bei der angewandten Wärme in dem Krystallwasser zerfließen, bei dem Erfalten aber zu einer festen Masse gestehen, die wohl nicht mehr die Salze in völlig unverändertem Zustande enthält, sondern deren Bestandtheile sich zum Theil zu neuen Verbindungen vereinigt haben. Der Campher muß der schmelzenden Masse erst, nachdem sie vom Feuer entfernt ist, zugesetzt werden, damit er sich nicht verflüchtige; dann wird die Masse auf ein kaltes Blech ausgegossen, in kleine Stücke zerbrochen, und in gut verstopften Gläsern aufbewahrt. Sie hat eine grünliche Farbe, und ist in Wasser auflöslich, in welcher Form sie als Augenmittel benützt wird.

### Cuprum sulphurico - ammoniatum. Schwefelsaures Ammoniakkupfer.

(Cuprum ammoniacale. Kupfersalmiak. Sulphas triammonico - cupricus.)

Nimm: zerriebenes schwefelsaures Kupfer soviel als beliebt.  
Löse es auf in

Alexammoniakflüssigkeit, soviel als zur Auflösung erfordert wird.

In einem etwas hohen gläsernen Gefäße gieße allmählig darauf höchst rectificirten Weingeist eine gleiche Quantität,

so daß dieser auf jenem obenauf schwimmt, und stelle das Gefäß drei Tage hindurch bei Seite. Dann sammle, nachdem der Weingeist klar abgegossen worden ist, die entstandenen Krystalle, und trockne sie zwischen Löschpapier. Dadurch, daß man gleiche Theile höchst rectificirten Weingeistes hinzumischt, kann eine neue Quantität Krystalle getrennt werden, die von den erstern nur in der Größe abweichen. Bewahre sie in einem gut verschlossenen Glase auf.

Es müssen Krystalle von gesättigt blauer Farbe seyn, und mit anderthalb Theilen destillirten Wassers müssen sie eine klare Auflösung geben.

Die Zeit der Entdeckung und der Name des Entdeckers dieses Arzneimittels lassen sich nicht mit Gewißheit angeben. Boerhave hat eine Auflösung des Kupfers in Alexammoniakflüssigkeit angewendet. Weismann gab 1757 die erste, wiewohl unzweckmäßige Vorschrift zur Berei-

tung des Kupfersalmiaks. Acolutz machte 1799 ein sehr zweckmäßiges Verfahren bekannt, welches 1808 von Bucholz sehr bewährt befunden und noch verbessert wurde, und welches auch bei der hier ertheilten Vorschrift zum Grunde gelegt worden ist.

Man zerreibt reines schwefelsaures Kupfer, schüttet es in ein Glas und setzt allmählig soviel Ammoniakflüssigkeit hinzu, bis das Salz aufgelöst ist, was durch Umschütteln befördert wird, wozu ungefähr 3—4 Th. erforderlich seyn werden. Das Kupfersalz wird zersetzt, und anfänglich ein Niederschlag ausgeschieden, der aber durch mehr zugesetztes Ammoniak wieder aufgelöst wird; es bildet sich nämlich ein auflösliches Doppelsalz. Die dunkelblau gefärbte Auflösung wird klar abgegossen, der letzte Antheil filtrirt und in ein cylindrisches Glas gegeben, worauf man eben so viel, als die Flüssigkeit beträgt, recht starken Alkohol behutsam aufgießt, so daß der Alkohol über der Auflösung stehen bleibt. So vorgerichtet stellt man das Glas bedeckt bei Seite. Der Alkohol entzieht jetzt ganz allmählig dem in der Auflösung befindlichen Doppelsalze das demselben zur Auflösung erforderliche Wasser, und das Salz, in der weingeisthaltenden Flüssigkeit unauflöslich, scheidet nach und nach aus, und kann daher die ihm zukommende Krystallform annehmen, so daß man  $\frac{1}{2}$  bis 1 Zoll lange Krystalle allmählig sich bilden sieht, wobei zugleich die Auflösung von oben herunter ihre blaue Farbe verliert und ganz farblos wird. Hat der Weingeist die gehörige Stärke, oder hat man die Menge desselben vermehrt, so geht das Entfärben der Flüssigkeit bis auf den Boden des Glases herunter, so daß die von den Krystallen abgeessene weingeistige Flüssigkeit, wenn nicht überschüssiges Ammoniak vorhanden war, kaum noch etwas blau gefärbt erscheint, und also auch noch äußerst wenig von dem Salze enthält, daher in diesem Falle kein ferneres Zumischen von einer neuen Menge Alkohol erforderlich seyn würde, und nur dann angewandt werden kann, wenn die abgeessene Flüssigkeit noch dunkelblau gefärbt ist. Die gesammelten Krystalle werden in einer trocknen, aber nicht warmen Luft, zwischen Löschpapier abgetrocknet, und sogleich in einem gut verstopften Glase aufbewahrt.

Dieses Salz bildet azurblaue, geschoben vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und zwei zugeschärften Seitenflächen. Es schmeckt widerlich metallisch, und ist in anderthalb Theilen Wasser auflöslich, in Alkohol unauflöslich. Bei einem größeren Zusatze von Wasser wird es zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoryd niederschlägt, und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Auflösung bleibt. An der Luft zersetzt es sich, zerfällt unter Verlust von Ammoniak zu einem grünen Pulver, und ist nicht mehr völlig auflöslich. Nach Berzelius ist es drittelschwefelsaures Doppelsalz von Kupferoryd und Ammoniak und besteht aus 32,58 Schwefelsäure, 52,22 Kupferoryd, 27,89 Ammoniak und 7,31 Wasser. Die Säure und das Kupferoryd sind folglich darin in demselben Verhältnisse, wie im neutralen schwefelsauren Drydsalze und das Ammoniak in dem Verhältnisse, daß es 2 mal so viel Säure als das Dryd sättigt.

Die chemische Constitution dieses Salzes scheint indessen noch nicht genau erkannt und bestimmt worden zu seyn, denn das von *Berzelius* angegebene Verhältniß der Bestandtheile zeigt augenscheinlich, daß die Menge der Schwefelsäure lange nicht hinreichend ist, beide Basen, das Ammoniak und das Kupferoryd, zu sättigen. Höchst wahrscheinlich wird dagegen durch eben dieses Verhältniß der Bestandtheile die Annahme, daß dieses Salz ein wahres Doppelsalz sey, aus schwefelsaurem Ammoniak und aus kupfersaurem Ammoniak, so daß das Kupferoryd hier nicht als Base gegen die Schwefelsäure, sondern als Säure gegen das Ammoniak auftritt. Nach dem von *Berzelius* angegebenen Verhältniß der Bestandtheile, von welchem das durch *Brandes* gefundene (Archiv Nr. 4. S. 292.) nicht so sehr abweicht, nämlich 21,410 Ammoniak; 33,017 Kupferoryd; 31,753 Schwefelsäure und 13,358 Wasser, ist dieses Salz zusammengesetzt aus 2 At. Ammoniak, 1 At. Kupferoryd, 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser, wonach es die stöchiometrische Formel  $2(\text{NH}^3)\text{CuS} + \text{H} = 1538,285$  erhalten würde, denn die aus dieser Formel berechneten Verhältnisse sind folgende: Ammoniak 27,88; Kupferoryd 32,23; Schwefelsäure 32,58, Wasser 7,31. Wir können aber auch, nicht ohne Grund, dieses Salz als ein wahres Doppelsalz ansehen, bestehend aus 1 At. schwefelsaurem Ammoniak, 1 At. Kupferorydammoniak und 1 At. Wasser; wir bezeichnen es in diesem Falle als:  $\text{NH}^3\text{S} + \text{NH}^3\text{Cu} + \text{H} = 1538,285$ , und berechnen hieraus als Bestandtheile: schwefelsaures Ammoniak 46,53; Kupferorydammoniak 46,16; Wasser 7,31. In diesem Doppelsalze wäre dann das Kupferoryd = (kupfersaure) Ammoniak als der positive, das schwefelsaure Ammoniak als der negative Bestandtheil anzusehen.

Ein gutes Präparat muß die angezeigten Eigenschaften haben, also eine azurblaue, nicht aber eine hellblaue oder bläulichgrüne Farbe besitzen, sonst würde es durch schlechte Aufbewahrung unbrauchbar geworden seyn. Ein bloßes Gemenge, durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Kupferoryd und kohlensaurem Ammoniak bereitet, kann keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, und würde mit Säuren aufbrausen.

Es wird innerlich am besten in Pillenform verordnet, und die Pillen müssen in einem zugestopften Gläschen verabreicht werden.

Ein zusammengesetztes Kupferpräparat wurde vor einiger Zeit unter dem Namen *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* von *Beißer* und *Köchlin* als Heilmittel, und zwar innerlich gegen Syphilis empfohlen, scheint aber auch beinahe wieder der Vergessenheit übergeben worden zu seyn. Zu der Bereitung desselben sollte die Auflösung des Kupfers in Ammoniakflüßigkeit mit so viel Salzsäure versetzt werden, daß der zuerst entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, und die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. *Buchner* gab eine bestimmtere Vorschrift: 55 Gran in der Kälte bereitetes kohlensaures Kupferoryd werden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die neutrale Auflösung wird mit einer Unze Salmiak und

so viel Wasser verfest, daß das Ganze 5 Unzen beträgt. Zwei Drachmen von diesem Liqueur Cupri ammoniato-muriatici mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die Aqua antimiasmatica.

### Cuprum sulphuricum. Schwefelsaures Kupfer.

(Vitriolum de Cypro. Cyprischer Vitriol. Sulphas cupricus cum Aqua.)

Nimm: Kupferspäthe einen Theil.

Schütte sie in eine gläserne Retorte und gieße darauf rohe Schwefelsäure drei Theile,

die vorher mit

einem Theile destillirten Wassers

gemischt worden sind. Die Retorte setze im Sandbade dem Feuer aus, damit das Kupfer, unter Austreibung von schwefliger Säure, aufgelöst werde. Die Auflösung verdampfe zur Trockne. Die zurückbleibende Masse zerreiße und löse sie in

einer hinreichenden Menge heißen destillirten Wassers

auf, die Auflösung filtrire, bringe sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle und bewahre diese getrocknet auf.

Die himmelblauen Krystalle müssen frei von schwefelsaurem Eisen und Zink seyn. Das erste wird daran erkannt, wenn sie von Aekammoniakflüssigkeit nicht völlig aufgelöst werden. Das schwefelsaure Zink bleibt in der mit Schwefelsäure gemischten Auflösung des schwefelsauren Kupfers, nach der Niederschlagung des Kupfers durch zugesetztes Schwefelwasserstoffgas, zurück, und kann durch kohlensaures Kali oder Natron entdeckt werden.

Es wird auch aus dem käuflichen schwefelsauren Kupfer, wenn es von andern Metallen frei ist, durch Auflösung und Krystallisation, wie das gereinigte salzsaure Ammoniak, bereitet werden können.

Da der käufliche Kupfervitriol, wie im 1. Th. S. 424. erwähnt worden ist, fast immer fremdartige Metalle enthält, so muß das zur medicinischen Anwendung bestimmte schwefelsaure Kupferoxyd selbst durch Auflösung des metallischen Kupfers in Schwefelsäure bereitet werden. Die gewöhnliche verdünnte, ja selbst die concentrirte Schwefelsäure greifen das metallische Kupfer in der Kälte nicht an, es muß daher das Kupfer mit der nur wenig verdünnten Schwefelsäure, wozu man auch den Rückstand von der Aek-

therbereitung benutzen kann, in einer gläsernen Retorte ins Sandbad gebracht werden, wobei man jedoch keine zu starke Hitze anwenden darf. Soaleich bei der Einwirkung der Säure auf das Kupfer entwickeln sich schwefligsaure Dämpfe, die bis zu Ende des Processes immer mehr zunehmen, und welche man durch das in einer unlutirt angebrachten Vorlage befindliche Wasser zu verdichten sucht. Das metallische Kupfer kann nämlich mit der Schwefelsäure keine Verbindung eingehen, sondern nur das oxydirte Kupfer. Da nun das Kupfer selbst unter Mitwirkung der Schwefelsäure nicht das Wasser zu zersetzen vermag, so muß die Säure selbst den zur Oxydation des Kupfers erforderlichen Sauerstoff hergeben, wodurch ein Theil derselben zersetzt wird, der als schweflige Säure bei der angewandten Wärme entweicht; der unzersetzte Theil der Schwefelsäure verbindet sich aber nun mit dem oxydirten Kupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyde, daher denn die Schwefelsäure in dem angegebenen Uebermaße angewandt werden muß. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis die Masse in der Retorte völlig trocken geworden ist, wo sie eine schmutzigweiße Masse bildet. Diese wird zerrieben, in heißem destillirtem Wasser aufgelöst, die blaue Auflösung filtrirt, und zur Krystallisation gebracht.

Das schwefelsaure Kupfer schießt in schön blau gefärbten rhomboidalen Krystallen an; das specifische Gewicht derselben ist = 2,1943. Es hat einen herben widerlichen Metallgeschmack, röthet Lackmus, und beschlägt an der Luft mit einem weißgrünlichen Pulver. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes, die gewöhnlich in der Art angegeben wird, daß es 4 Th. kaltes und 2 Th. heißes Wasser zur Auflösung erfordere, haben Brandes und Gruner (Trommsd. N. J. XII. 1. 1826. S. 92.) genaue Versuche angestellt und gezeigt, daß die Löslichkeit des krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds in Wasser bei verschiedenen Temperaturgraden nicht um gleiche Größen mit den steigenden Temperaturen wachse, sondern mehrfache Oscillationen darbiete. 1 Th. Wasser nimmt bei 15° R. 0,57, bei 25° R. 0,54, bei 30° 0,59, bei 40° 0,87, bei 50° 0,78, bei 60° 0,92, bei 70° 1,29, bei 80° 1,81 und bei 85° R., dem Siedepunkte der concentrirtesten Lösung, 2,09 krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd auf. In Weingeist ist es unauflöslich. Das Salz verliert bei mäßiger Erwärmung sein Krystallwasser, ohne zu fließen, und wird dann wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd. In bestiger Glühitze wird es zerstört; es entweicht Schwefelsäure, Sauerstoffgas und schweflige Säure, und schwarzes Kupferoxyd bleibt zurück. Setzt man zu der Auflösung des Salzes ein wenig Aetzkali, so schlägt sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd als ein hellgrünes voluminöses Pulver nieder; setzt man aber Aetzkalilauge in überschüssiger Menge hinzu, so erscheint ein schöner bergblauer Niederschlag, der Kupferoxydhydrat ist. Das krystallisirte Salz ist zusammengesetzt aus 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 5 At. Wasser,  $\text{CuS} + 5\text{H} = 1559,255$ , und enthält hiernach in 100 Th.: Kupferoxyd 31,79; Schwefelsäure 32,11;

Wasser 36,07. Das wasserleere Salz,  $\text{Cu S} = 996,760$ , besteht aus 49,75 Kupferoxyd und 50,27 Schwefelsäure.

Die Reinheit des schwefelsauren Kupferoxydes wird auf die im Texte angegebene Weise geprüft. Das Kupferoxyd ist nämlich in Ammoniakflüssigkeit auflöslich, nicht aber das Eisenoxyd, welches sich aus der Auflösung absetzt. Zinkoxyd dagegen ist eben so wie das Kupferoxyd in Ammoniak auflöslich, man muß daher einen andern Weg zur Erkennung dieser Beimengung einschlagen. Da das Zink aus seinen sauren Auflösungen nicht, wohl aber das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so dürfen wir die Auflösung des zu prüfenden Salzes nur mit etwas Schwefelsäure versetzen, und dann schwefelwasserstoffhaltiges Wasser zusetzen, so lange als noch ein Niederschlag damit entsteht. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem Niederschlage klar abfiltrirt und mit kohlensaurem Kali versetzt, welches dann das noch in der Auflösung befindliche Zinkoxyd niederschlagen wird, das noch deutlicher daran erkannt wird, daß es beim Glühen gelb wird, beim Erkalten aber wieder seine weiße Farbe annimmt. Ist ein käuflicher Kupfervitriol frei von Zink, aber eisenhaltig, so kann man ihn nach Trommsdorff hiervon durch folgendes Verfahren befreien: man löst etwa eine Unze Kupfervitriol in Wasser auf, schlägt ihn mit Natriumlange nieder, und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser aus. Jetzt löst man einige Pfunde Kupfervitriol in einem gläsernen Kolben in 4 Th. siedenden Wassers auf, setzt dann eine halbe Unze oder sechs Drachmen reiner Salpetersäure hinzu, und läßt die Flüssigkeit einige Male aufwallen, worauf man dann den blauen, noch feuchten Niederschlag hinzusetzt, einige Zeit digerirt, dann die Flüssigkeit filtrirt, und zur Krystallisation befördert. Diese Reinigung gründet sich darauf, daß die Salpetersäure das Eisenoxydul, welches sich im Kupfervitriol befindet, auf das Maximum der Oxydation erhebt. Wird nun die Auflösung mit dem aus einer andern schwefelsauren Kupferauflösung niedergeschlagenen Kupferoxydhydrat digerirt, so scheidet dieses das Eisenoxyd aus, indem es sich auflöst. Braucht man eine eisenfreie Kupferauflösung zu einem andern Zwecke, z. B. zur Bereitung eines schönen Scheele'schen Grüns, oder eines schönen rein bergblauen Kupferoxydhydrats, so kann man noch kürzer verfahren. Man braucht dann nur den Kupfervitriol in kochendem Wasser aufzulösen, während des Erhitzens Salpetersäure zuzusetzen, dann unmittelbar etwas Natriumlange hineinzugießen, und den entstandenen Niederschlag so lange mit der Kupferauflösung in Berührung zu lassen, bis alles Eisenoxyd ausgeschieden worden ist, worauf die Kupferauflösung filtrirt wird.

\* **Decoctum Zittmanni fortius.** Stärkeres Zittmann'sches Decoct.

Nimm: zerschnittene Sarsaparillwurzel zwölf Unzen.  
Gieße darauf

Dulc's preuß. Pharmak. II.

gemeines Wasser zwei und siebenzig Pfund,  
und digerire vier und zwanzig Stunden hindurch.  
Dann setze hinzu:

Maanzucker anderthalb Unzen,  
mildes salzsaures Quecksilber eine halbe  
Unze,

präparirten Zinnober eine Drachme,  
die in einem leinenen Säckchen eingeschlossen worden, und koche  
bis vier und zwanzig Pfund übrig bleiben, wobei man ge-  
gen das Ende des Kochens zusetzt:

zerstoßenen Anisssaamen,  
— — Fenchelsaamen, von jedem eine  
halbe Unze,

Senneblätter drei Unzen,  
zerschnittene ungeschälte Süßholzwurzel an-  
derthalb Unzen.

Colire und presse aus. Die erhaltene Flüssigkeit gieße vom  
Bodensatze klar ab.

\* Decoctum Zittmanni mitius. Milderes Zittmann's  
ches Decoct.

Nimm: zerschnittene Sarsaparilwurzel sechs Unzen.  
Mit den von dem stärkeren Decocte von vier und zwanzig  
Pfundem rückständigen Species gemischt koche sie mit  
zwei und siebenzig Pfunden gemeinen Was-  
fers

bis vier und zwanzig Pfund zurückbleiben, wobei man  
gegen das Ende des Kochens zusetzt:

Citronenschale,  
Zimmtcassia,  
kleinen Kardamom,  
ungeschälte Süßholzwurzel, die zerstoßen und  
zerschnitten worden, von jedem drei  
Drachmen.

Colire und presse aus. Die erhaltene Flüssigkeit gieße vom  
Bodensatze klar ab.

Diese Abkochungen, in früheren Zeiten nicht unberühmt, sind auch in unsern Zeiten gegen syphilitische Krankheiten wieder in Gebrauch gezogen worden, und man hat dabei die Frage aufgeworfen, ob dieselben irgend eine Quecksilberverbindung enthalten, welcher sie, zum Theil wenigstens, ihre Heilkräfte verdanken. Diese Frage ist von *Ebelius* in Heidelberg bejahend, durch genaue Untersuchungen *Wittstock's* aber (*Bremer: Die Veränderungen und Zusätze zur neuesten preussischen Pharmakopöe. 1828. S. 207. und 241.*) entschieden verneint worden, indem aus den durch Absetzenlassen geklärten Abkochungen keine Spur von Quecksilber dargestellt werden konnte. *Catel* (*Freimüthige Bemerkungen zur preuß. Pharmakopöe. 1828. S. 105.*) dagegen will sich von der Anwesenheit eines Quecksilbersalzes in dem *Sittmann'schen* Decocte überzeugt haben, und glaubt, daß dieses saures schwefelsaures Quecksilberoxyd sey. *Catel* verlangt daher auch, daß das erwähnte Decoct nicht in kupfernen, noch zinnernen, noch eisernen Gefäßen, sondern entweder in einem recht gut glasirten irdenen Topfe oder in Gefäßen von Steingut, Glas oder Sanitätsmasse gekocht werden solle.

\* **Elaeosaccharum Anisi. Anisölzucker.**

Nimm: pulverisirten sehr weißen Zucker eine Unze,  
Anisöl vier und zwanzig Tropfen.

Mische.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

\* **Elaeosaccharum Calami, Kalmusölzucker,**

\* — — Caryophyllorum, Nelkenölzucker,

\* — — Chamomillae, Kamillenölzucker,

\* — — Cinnamomi, Zimmetölzucker (aus dem Zimmtcassienöle),

\* — — Citri, Citronenölzucker,

\* — — Foeniculi, Fenchelölzucker,

\* — — Menthae piperitae, Pfeffermünzölzucker,

\* — — Valerianae, Baldrianölzucker, u. a.

Die mit Zucker abgeriebenen ätherischen Oele lassen sich selbst unter Flüssigkeiten gut auflösen, so daß sich das Oel nicht abscheidet, gewöhnlich werden indessen die Oelzucker in Pulverform verordnet. Dieselben dürfen wohl nur in seltenen Fällen, bei sehr starkem Verbräuche vorräthig gehalten werden, da sie leicht in jedem Augenblicke frisch bereitet werden können.

### 340 Electuarium anthelminthicum Mathieui

nach dem Verhältnisse, daß auf jeden Scrupel Zucker ein Tropfen Del genommen wird.

#### \* \* Electuarium anthelminthicum Mathieui. Mathieus's Wurmlatwerge.

Nimm: reine englische Zinnfeile eine Unze,  
gepulverte Farrnkrautwurzel sechs Drachmen,  
— — Zittwersamen eine halbe Unze,  
— — Salapenwurzel,  
— — Polychresifalz, von jedem eine Drachme.

Mische und mache es mit abgeschäumtem Honig zur Latwerge.

Latwergen sind Gemenge von Vulvern und Zucker- oder Honigsyrup, welche eine weiche breiige Consistenz haben. Die Bereitung ist sehr einfach: Die Pulver werden zuerst genau gemengt, hierauf der Syrup nach und nach unter fleißigem Umrühren zugefetzt. Sie müssen an einem kühlen trocknen Orte stehen. Nach längerer Zeit verderben jedoch die meisten Latwergen, sie müssen daher nicht in sehr großer Menge vorräthig gehalten werden. Das Verderbensseyn giebt sich durch sauren Geruch und Geschmack, durch die Gährung herbeigeführt, zu erkennen. Auch die flüchtigen riechbaren Theile gehen durch langes Aufbewahren verloren, und auch hierdurch verliert die Latwerge ihre Wirksamkeit.

Diese Latwerge wird auf Verordnung des Arztes frisch bereitet. Sie ist als ein wirksames Heilmittel gegen den Bandwurm durch ärztliche Erfahrungen erprobt worden, und findet auch jetzt noch zuweilen Anwendung. Die Wirksamkeit derselben beruht besonders auf dem gefeilten Zinn, dessen Wirkung rein mechanisch ist, indem es durch die vielen spitzen Enden den Bandwurm so belästigt, daß er abgeht, oder auch, daß er gleichsam durch die vielen kleinen Spieße in kleine Stücke zerrieben wird, so daß er verschwindet, ohne daß die Theile desselben in den Excrementen erkannt worden sind. Es muß daher das frisch gefeilte Zinn, so wie es ist, ohne daß es noch etwa im Mörser gerieben würde, angewandt, und darf niemals durch granulirtes Zinn ersetzt werden. Um die feinen Spizen der Zinnfeile nicht zu beschädigen, mischt man am besten zuerst die übrigen Substanzen zur Latwerge, wozu ungefähr 6 Unzen Honig erforderlich seyn werden, und rührt dann zuletzt die Zinnfeile darunter. Das reine Zinn geht ohne Nachtheil für den Patienten wieder ab, für den aber höchst nachtheilige Folgen entstehen könnten, wenn ein bleihaltiges Zinn angewandt worden wäre, man hat also hierauf die größte Sorgfalt zu verwenden.

\*\*Electuarium contra morsum canis rabidi. Lat-  
werge gegen den Biß toller Hunde.

Nimm: in Honig eingemachte Maiwürmer mit dem an-  
fließenden Honig, vier und zwanzig Stück,  
fein gepulvertes Eben- oder Taxusholz zwei  
Drachmen,  
gepulverte virginische Schlangenzwurzel  
zwei Drachmen,  
Theriac zwei Unzen.

Zerleiße die Maiwürmer in einem steinernen Mörsel zum  
Teige, mische dann alles und gieß, wenn es nöthig ist, von dem  
Honig, woraus die Maiwürmer genommen, noch etwas hinzu,  
so daß es eine Latwerge werde.

Ein Landmann in Schlesien hatte durch bei Menschen und Thieren  
glücklich ausgeführte Curen der von tollen Hunden Gebissenen eine große  
Berühmtheit erlangt, so daß ihm das bis dahin geheim gehaltene Mit-  
tel von der preussischen Regierung abgekauft, und bekannt gemacht wur-  
de (Revidirte Apothekerordnung 1801. S. 52.). Das vornehmste Ingre-  
diens dieses Mittels bestand in dem Maiwurme, sowohl *Meloë Pro-*  
*scarabaeus* Linn., als *Meloë majalis* Linn. Die Maiwürmer müssen  
im Mai monat bei trockner warmer Witterung eingesammelt werden. Sie  
haben die besondere Eigenschaft, daß sie, wenn man sie berührt, aus  
allen Gelenken einen dicken, fetten, gelblichen, die Finger färbenden  
Saft von sich lassen. Da nun dieser Saft das beste zur Arzneikraft nö-  
thige Ingrediens seyn soll, so muß man, um zu verhüten, daß solches  
nicht verloren gebe, sie bei ihrem Einsammeln nicht mit den Fingern  
berühren, sondern sie müssen mittelst eines Paares Hölzchen, wie mit  
einer Zange, sanft aufgehoben, und in einen Topf oder ein Glas ge-  
than werden. Hierauf muß ihnen lebendig der Kopf mit einer Schere  
über einem Glase, worin reiner Honig befindlich ist, abgeschnitten, die-  
ser weggeworfen, der Körper aber in den Honig gelegt werden. Man  
muß hierbei Acht haben, daß von dem ausfließenden Saft nichts verlo-  
ren gebe, sondern solcher zugleich mit in den Honig komme.

Das Eben- oder Taxusholz wird von *Taxus baccata* genommen,  
fein geraspelt, gestoßen, und durch ein feines Sieb geschlagen.

Diese Latwerge ist jetzt nur noch selten im Gebrauche. Man gab  
sie Erwachsenen von 20 Jahren ab zu 50 Gran bis 2 Drachmen; Kin-  
dern zu 20 bis 50 Gran.

Electuarium e Senna. Sennalatwerge.  
(Electuarium lenitivum. Eröffnende Latwerge.)

Nimm: Feigen acht Unzen.

Zerschnitten kochte sie aus in

vier Pfunden gemeinen Wassers,  
bis zur Hälfte; drücke aus und colire. Das Decoct verdampfe  
bis auf zwölf Unzen, und löse in diesen auf  
weißen Zucker sechzehn Unzen.

Diesem Saft mische bei

Tamarindenmus acht Unzen,  
und zuletzt

pulverisirte Sennesblätter vier und eine  
halbe Unze,

pulverisirten Sternanis eine halbe Unze.

Es werde eine grünbraune Latwerge, welche an einem kalten  
Orte aufzubewahren ist, damit sie nicht verderbe.

Dieser besonders in der warmen Jahreszeit erfolgenden Verderbniß  
der Latwerge wegen muß dieselbe auch nur in einer dem Verbräuche  
angemessenen Menge vorrätzig gehalten werden, damit sie nicht zu lange  
aufbewahrt werden dürfe und zu gehöriger Zeit wieder frisch bereitet  
werden könne.

\*Electuarium Theriaca. Theriaklatwerge.

Nimm: abgeschauten Honig sechs Pfund.

Dem ein wenig erwärmten mische hinzu

gepulvertes Opium, welches in einer hinreichenden  
Menge Malagawein aufgelöst worden,  
eine Unze,

Dann setze hinzu:

gepulverte Angelicawurzel sechs Unzen,

— — virginische Schlangenzwengel  
vier Unzen,

— — Baldrianwurzel,

— — Meerzwiebel,

— — Sittwerwurzel,

— — Zimtcassia, von jedem zwei Unzen,

Kleinen Kardamom,

Myrrhe,

Gewürznelken,  
krystallisirtes schwefelsaures Eisen, die in  
Pulver gebracht worden, von jedem  
eine Unze.

Es werde eine braune Latwerge, welche an einem kalten Orte  
mit Vorsicht aufzubewahren ist.

Anm. Eine Unze dieser Latwerge enthält ungefähr fünf Gran  
pulverisirtes Opium.

Der Theriak, von dem Leibarzte Nero's, Andromachus, in den  
Heilapparat eingeführt, bestand ursprünglich aus ungefähr 60 Ingredi-  
entien, von denen eins das andere in seiner Wirkung größtentheils aufhob.  
Allmählig wurde seine Zusammensetzung vereinfacht, bis sie auf diese weni-  
gen zusammengeschnolzen ist. Sehr lange Zeit hindurch hat der Theriak  
den ausgezeichnetsten Ruf behauptet, so daß die Zubereitung eines für die  
Menschheit so unentbehrlichen und heilsamen Mittels jedesmal unter beson-  
dern Feierlichkeiten, mit Zuziehung der Behörden, damit jedes einzelne  
von dem Apotheker für den Theriak bestimmte Ingrediens vorher seiner  
Güte nach geprüft werden konnte, vorgenommen wurde. Zu unsern Zeiten  
haben die Feierlichkeiten und auch beinahe der Gebrauch aufgehört, doch ist  
noch unter dem 16. Juni 1816 von dem Ministerio des Innern zu Neapel  
der dasigen Correctionsanstalt das Privilegium erteilt worden, ausschließ-  
lich den Theriak zu bereiten und zu verkaufen. Jeder Apotheker der  
Hauptstadt muß der Anstalt jährlich 2 Pfund, und jeder Apotheker in  
der Provinz 1 Pfund abnehmen. Wo Theriak als Hausmittel ohne  
ärztliche Verordnung verlangt wird, darf diese Zusammenmischung,  
die auf die Unze ungefähr fünf Gran Opium enthält, nicht verabreicht  
werden, sondern nur eine ohne Opium gemachte Mischung, wo sie dann  
aber auch das Philonium romanum, das Electuarium requietis Nicolai,  
Nithridat u. s. w. ersetzen wird.

Der Theriak wird sowohl innerlich als auch äußerlich, als Pflaster,  
gebraucht. Wenn der Theriak durch die Aufbewahrung zu trocken ge-  
worden seyn sollte, so muß man ihn nur mit etwas Malagawein, nicht  
mit Honig, versehen, damit das Verhältniß des Opiums nicht zu sehr  
abändert werde.

\* Elixir ad longam vitam. Lebenselixir. Schwedisches  
Lebenselixir.

Nimm: glänzende Aloë zehn Drachmen,  
Lerchenschwamm,  
Rhabarberwurzel,  
Zittwerwurzel,

344 Elixir amarum — Aurantior. comp.

Enzianwurzel,  
Salgantwurzel,  
Myrrhe,  
Theriaflattwerge, von jedem acht Scrupel,  
Safran zwei Drachmen,  
weißen Zucker vier Unzen.

Nachdem sie zerschnitten und zerstoßen worden, gesse darauf  
Franzbranntwein vier Pfund.  
Digerire einige Tage hindurch, dann drücke aus und filtrire.  
Es sey von brauner etwas dunkler Farbe und klar.

\*Elixir amarum. Bitteres Elixir.

Nimm: Fieberkleeextract,  
Pomeranzenschalenextract, von jedem eine  
halbe Unze.

Löse auf in  
Pfeffermünzwasser,  
rectificirtem Weingeist, von jedem vier Unzen,  
und setze hinzu  
Schwefelätherweingeist zwei Drachmen.

Mische.

Elixir Aurantium compositum. Zusammengesetztes  
Pomeranzelixir.

(Loco Elixiris visceralis Hoffmanni. Statt Hoffmann's  
Magenelixir.)

Nimm: Pomeranzenschalen, von dem innern schwammis-  
gen Marke befreit und zerschnitten, vier  
Unzen,  
unreife Pomeranzen,  
Simmtcassia zerstoßen, von jedem zwei Unzen,  
Kohlensaures Kali aus der Potasche eine  
Unze,

Malagawein vier Pfund.

Nach hinlänglicher Digestion presse aus. In der Colatur von  
drei Pfunden und acht Unzen löse auf

Wermuthextract,  
Cascarilleextract,

Elixir e Succo Glycyrrh. — Proprietatis 345

Gentianextract,

Bitterkleeextract, von jedem eine Unze.

Nach dem Absetzen u. Klarabgießen setze der klaren Flüssigkeit hinzu

Citronenöl eine Drachme

in

zwei Unzen Schwefelätherweingeist

aufgelöst. Bewahre es wohl auf, und schüttele es vor dem Dispensiren um.

Es sey braun, nicht gar zu trübe.

Elirire nennt man flüssige Arzneimittel von dunkler Farbe, die gewöhnlich einen Zusatz von Extracten, und dadurch ein trübes, undurchsichtiges Ansehen erhalten. In früheren Zeiten war der Ausdruck Elirir weiter ausgedehnt.

Das zusammengesetzte Pomeranzenelirir hat eine schwarzbraune undurchsichtige Farbe, riecht gewürzhaft und nach Hoffmannstropfen, schmeckt bitter gewürzhaft. Es darf durchaus nicht anderer Wein dem Malagawein substituirt werden.

Elixir e Succo Glycyrrhizae. Lakrizensaftelirir.

(Loco Elixiris pectoralis. Statt des Brustelirirs.)

Nimm: gereinigten Lakrizensaft zwei Unzen.

Löse auf in

sechs Unzen Fenchelwasser.

Der klar abgegossenen und colirten Auflösung setze hinzu

anis haltige Ammoniakflüssigkeit zwei Unzen.

Gemischt bewahre es in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Es sey braun und ohne Bodensatz.

Dieses Elirir ist beinahe schwarz und undurchsichtig, riecht nach Ammoniak und Anisöl und hat einen süßen etwas scharfen Geschmack. Von dem Brustelirir der früheren Pharmacopöe, dem Elixir ammoniato-opiatum, weicht es wesentlich dadurch ab, daß es kein Opium enthält, wogegen dem früheren Elirir noch 2 Drachmen safranhaltige Opiumtinctur zugesetzt wurden, so daß jede Unze desselben das Aufgelöste aus 2 Gran Opium enthielt.

\* Elixir Proprietatis Paracelsi.

Nimm: rectificirten Weingeist zwei Pfund,

verdünnte Schwefelsäure zwei Unzen.

Nachdem sie in einem weiten Kolben einige Tage hindurch digerirt haben, setze hinzu

glänzende Aloë,

Myrrhe gröblich gepulvert, vom jedem zwei Unzen,  
pulverisirten Safran eine Unze.

Sie werden vier Tage hindurch digerirt, dann werde die Flüssigkeit filtrirt, und in ein gläsernes mit einem gläsernen Stöpsel zu verstopfendes Gefäß gegeben.

Es sey von etwas dunkler rothbrauner Farbe und klar.

### Emplastrum adhaesivum, Klebplaster.

Nimm: einfaches Bleiglätteplaster zwei Pfund,  
gekochten Terpenthin ein Pfund.

Geschmolzen werden sie über dem Feuer eine Viertelstunde hindurch mit einem Spatel durchgerührt, wobei man verhütet, daß sie nicht anbrennen. Das Erkalte bewahre an einem mäßig warmen Orte auf.

Es sey bräunlich; das alte ist dem frischen vorzuziehen.

Die Bleiplaster waren schon den Alten bekannt.

Plaster sind feste, zähe, zum äußerlichen Gebrauche bestimmte Massen, die, von den Salben nur durch eine stärkere Consistenz verschieden, sich schon in gelinder Wärme zwischen den Fingern erweichen, und dann leicht auf Leinwand oder Leder zu einem dünnen oder dickern Ueberzuge sich ausstrecken lassen, und in dieser Form nach Verschiedenheit ihrer Mischung und Bereitung mehr oder weniger fest auf der Haut anleben. Sie sind gewöhnlich durch Bearbeiten und Kneten der fertigen Plastermischung zwischen den mit Wasser befeuchteten Händen (Malariren) und Ausrollen derselben auf einem glatten nahgemachten, bei einigen besser mit Oel besrichenen Brette, Bleche oder Steine in cylindrische Stangen oder Rollen von verschiedener Länge und Dicie gebracht worden. Gut bereitete Plaster müssen eine zusammenhängende Consistenz haben, in der Kälte hart und trocken seyn, die Finger nicht beschmutzen, bei gelinder Wärme hingegen sich leicht zusammendrücken lassen, weich und dehnbar werden, sich mit einem Spatel oder Messer bequem streichen lassen, und an dem Leder, der Leinwand oder dem Seidenzeuge, worauf sie gestrichen worden, so wie nachher an der Haut wohl anleben. Zum völligen Schmelzen und Flüssigwerden verlangen sie schon einen ziemlichen Wärmegrad. Die Bleiplaster müssen den Bleikalk gehörig aufgelöst, nicht vermengt enthalten, und daher, wenn man sie mit Wasser knetet, dasselbe nicht milchig machen. Bei den gemischten Plasteren müssen die Ingredientien sehr genau durcheinander gemischt, die Masse des

Pflasters muß völlig gleichförmig, durchgängig von einerlei Farbe und nicht bröcklich seyn; gute Pflaster müssen inwendig und auswendig einerlei Beschaffenheit und Consistenz haben. Wenn ätherische Oele, Campher und andere flüchtige Substanzen der Pflastermischung zugefetzt werden sollen, so muß dieses nicht in der Hitze, wo sie entweichen würden, sondern vor dem gänzlichen Erfalten der Mischung geschehen, damit die Pflaster den eigenthümlichen Geruch behalten. Das Malariren der Pflaster muß mit recht rein gewaschenen Händen geschehen, damit die Pflasterstangen nicht eine schmutzige, gleichsam wolfige Farbe sowohl auf der Oberfläche als im Innern erhalten.

Bei der Bereitung des Klebpflasters hat man nun besonders darauf zu sehen, daß das Zusammenschmelzen der Ingredientien und nachherige Durchrühren der Masse bei einem solchen Feuer geschehe, daß die Masse nicht anbrenne und dadurch eine sehr braune Farbe erhalte. Durch längeres Liegen an der Luft wird das Pflaster etwas härter und klebt dann besser. (Beschreibung einer Pflasterwalze, mit der man in wenigen Minuten das Pflaster zu jeder beliebigen Dicke aufstreichen kann, in Buchner's Repert. XV. 1823. S. 456.)

### Emplastrum adhaesivum anglicum. Englischés Klebpflaster.

Nimm: zerschnittene Hausenblase zwei Unzen.

Koche sie in

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers bis zu achtzehn Unzen Colatur der Auflösung.

Mit zwölf Unzen von dieser heißen Auflösung werde Seidenzeug, Taffent genannt, in einer Länge von sechs Fuß und einer Breite von zwei Fuß hinlänglich ausgespannt, allmählig mit Hülfe eines Pinsels überzogen, und was überzogen worden ist, werde getrocknet. Mit den rückständigen sechs Unzen, die mit einer hinreichenden Menge rectificirten Weingeistes

verdünnt worden, werde hierauf der Taffent zum zweiten Male auf dieselbe Weise überzogen. Endlich werde er auf der Rückseite mit Benzötinatur in hinreichender Menge überstrichen, gut getrocknet, und in kleine Tafeln zerschnitten auf einem warmen Orte aufbewahrt.

Es sey steif, naßgemacht an der Haut fest anhängend.

### 348 Emplastrum Ammoniaci – aromaticum

Dieses Klebplaster, allgemein unter dem Namen Englisches Pflaster bekannt, ist zwar eine sehr gewöhnliche Handelswaare, doch ist die hier geforderte eigene Bereitung desselben mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Das größte Erfoderniß hierzu ist ein hölzerner Rahmen, in welchen man das Stück Taffent einspannt, auf welches man dann die warme Hausenblasenauflösung mit einem Haarpinsel gleichförmig aufträgt. Man läßt den Ueberzug an einem warmen Orte trocken werden, worauf man das Ueberziehen mit der wieder erwärmten und mit Weingeist verfesten Hausenblasenauflösung zum zweiten, auch wohl dritten Male wiederholt, bis die Fläche des Taffents recht glänzend ist, und beneßt fest auf der Haut anklebt. Damit das Pflaster nicht durchschlage, und hierdurch auf beiden Seiten klebend gemacht werde, muß die Hausenblasenauflösung, besonders zur ersten Ueberstreichung, die gehörige Dichte haben. Man überzieht gewöhnlich schwarzen und auch rothen Taffent, und bereitet auf diese Weise schwarzes und rothes englisches Pflaster. Einige pflegen der Hausenblasenauflösung etwas peruvianischen Balsam zuzusetzen; nach unserer Vorschrift wird die Rückseite des Pflasters mit Benzoëinctur überstrichen.

#### Emplastrum Ammoniaci. Ammoniakgummipflaster.

Nimm: gelbes Wachs,  
 burgundisches Harz, von jedem vier Unzen.  
 Den geschmolzenen und etwas wieder erkalteten mische hinzu  
 gereinigtes Ammoniakgummi sechs Unzen,  
 gereinigtes Mutterharz zwei Unzen,  
 die in  
 vier Unzen gemeinem Terpenthin  
 bei gelinder Wärme aufgelöst worden. Nach den Regeln der  
 Kunst werde es ein grünliches, zähes Pflaster, nach Ammoniakgummi riechend.

Die Farbe des Pflasters geht ins Grau-bräunlichgelbe, es klebt gut und riecht stark nach den beigemischten Gummiharzen.

#### Emplastrum aromaticum. Gewürzhaftes Pflaster.

(Loco Emplastri stomachici. Statt des Magenpflasters.)  
 Nimm: gelbes Wachs acht Unzen,  
 Hammeltalg sechs Unzen,  
 gemeinen Terpenthin zwei Unzen.  
 In die geschmolzenen und halb wieder erkalteten mische hinein  
 gepulverten Weihrauch vier Unzen,  
 gepulverte Benzoe zwei Unzen,

Empl. balsamicum Schiffh. — Cantharidum ord. 349

Muskatdl anderthalb Unzen,  
Pfeffermünzöl,  
Nelkendl, von jedem zwei Drachmen.

Es werde ein graubraunes, zähes Pflaster, von gewürzhaftem Geruche, welches gut aufzubewahren ist.

Zur bessern Aufbewahrung pflegt man jede Stange dieses Pflasters besonders in Wachspapier einzuwickeln; doch muß es nicht auf zu lange Zeit vorrätzig gehalten werden.

**\*\* Emplastrum balsamicum Schiffhausii. Schiffhausens's balsamisches Pflaster.**

Nimm: reines Baumöl drei Pfund,  
Venetische Seife ein Pfund,  
aufs feinste pulverisirtes Bleiweiß,  
— — — — — Minium, von jedem  
ein Pfund.

Roche bis zur gehörigen Pflasterconsistenz. Dem beinahe wiedererkalteten Pflaster setze hinzu:

fein geriebenen Campher drei Unzen,  
— — — — — sibirisches Bibergeil an  
derthalb Unzen.

Bewahre es gut auf.

Dieses Pflaster, als Geheimmittel verkauft, einst in sehr großem Ansehen als von ausgezeicneter heilsamer Wirkung gegen die verschiedenartigsten Krankheiten, gleichsam ein Universalpflaster, wurde von der russischen Kaiserin Katharina II. dem Erfinder für 30,000 Rubel abgekauft, und öffentlich bekannt gemacht. Sein Ruf ist zwar durch die Zeit geschmälert, jedoch nicht ganz vertilgt, so daß es auch jetzt noch, und zwar vorzüglich als Hausmittel, gebraucht wird.

**Emplastrum Cantharidum ordinarium. Gewöhnliches Spanischfliegenpflaster.**

(Emplastrum vesicatorium ordinarium. Gewöhnliches Blasenpflaster.)

Nimm: gelbes Wachs zwölf Unzen,  
gemeinen Terpenthin,  
Baumöl, von jedem drei Unzen.

Zu die geschmolzenen und halb wiedererkalteten mische hinein

### 350 Emplastrum Cantharidum perpetuum

grübblich zerriebene Spanische Fliegen sechs Unzen,

so daß es ein im Anfühlen fettes, weiches Pflaster werde, mit grünen glänzenden, gleichmäßig zerstreuten Punkten, welches gut aufzubewahren ist.

Bei Bereitung dieses Pflasters hat man sich zu hüten, die zerriebenen spanischen Fliegen nicht zu früh der noch heißen Pflastermasse zuzusetzen. Beim Ausrollen des Pflasters vermeidet man gern das Wasser, weil sonst das Pflaster leicht schimmelig wird und verdirbt; man benehmt lieber das Bret mit ein wenig Baumöl. Ein gutes Spanischfliegenpflaster hat eine grünlichgraue Farbe, und muß sowohl auf seiner Oberfläche als im Bruche eine gehörige Menge grüner glänzender Theilchen von spanischen Fliegen zeigen. Es muß nicht alt und bröcklich seyn, sondern sich gut auf Leinwand austreichen lassen; auch muß es den Geruch der Canthariden besitzen.

Man hat folgenden Gebrauch des Spanischfliegenpflasters empfohlen: Die Oberfläche des gestrichenen Pflasters bedeckt man mit einem mit Del getränkten Stückchen Löschpapier. Die auflösende Kraft, welche das Del auf das blasenziehende Princip der Canthariden (Aster Th. S. 216.) ausübt, macht die Wirkung der letztern schneller und sicherer, und da die Epidermis weder mit dem Cantharidenpulver noch mit der Pflastermasse in Berührung ist, so hängt die Epidermis nicht am Pflaster fest, wenn man dieses wegnehmen will. Es versteht sich, daß nicht zu viel Del da seyn darf, damit es nicht durch Ueberfließen die Blasenziehung weiter führe, als man beabsichtigt. Auch soll auf diese Weise von den Canthariden nie Ischurie entstehen.

**Emplastrum Cantharidum perpetuum. Immerwährendes Spanischfliegenpflaster.**

(Emplastrum vesicatorium perpetuum. Immerwährendes Blasenpflaster.)

Nimm: gelbes Wachs eine Unze,  
Burgundisches Harz drei Drachmen,  
Hammeltalg,  
gemeinen Terpenthin, von jedem zwei Drachmen.

Geschmolzen mische während des Wiedererkaltens hinein:  
gepulverte Spanische Fliegen eine Drachme,  
so daß es ein Pflaster werde, und dieses bewahre an einem mäßig warmen Orte auf.

Es sey braun, mit grünen gleichmäßig zerstreuten Punkten,  
bei mittlerer Temperatur steif, zerbrechlich.

Es hat dieses Pflaster eine gute Consistenz, läßt sich gut aufstreichen  
und haftet. Das bei dem vorigen Pflaster Angeführte gilt auch hier.

### Emplastrum Cerussae. Bleiweißpflaster.

(Emplastrum album coctum.)

Nimm: aufs feinste pulverisirte Bleiglätte ein Pfund,  
Baumöl vier und ein halb Pfund.

Unter fortwährendem Umrühren werden sie gekocht, wobei man  
nach und nach eine mäßige Menge warmen gemeinen Was-  
sers hineintröpfelt, damit nicht Feuchtigkeit fehle. Nach der Auf-  
lösung der Bleiglätte setze hinzu

gepulvertes Bleiweiß sieben Pfund.

Koche unter Zusatz von Wasser, bis es ein Pflaster wird.

Es sey weiß, zähe und mit völlig verbundenem Bleiweiße.

Schon die Alten haben aus den fetten Stoffen und Bleiorxyden  
Pflaster bereitet. Die Bereitungsart aber war sehr umständlich und  
langwierig, auch blieb der Vorgang bei der Pflasterbildung bis auf die  
neuesten Zeiten unbekannt.

Zur Bereitung der Bleipflaster wendet man die Bleiglätte, das Blei-  
weiß, auch wohl das Minium an, und es kommt stets auf ein richtiges  
Verhältniß des Bleiorxyds zu dem fetten Stoffe an. Bei dem Olivenöl  
rechnet man auf einen Theil desselben zwei Theile Bleiweiß, auf einen Theil  
Bleiglätte aber zwei Theile Öl, und auf einen Theil Mennige zwei  
und einen halben Theil Öl. Das Verfahren bei Bereitung der Bleipflaster ist  
folgendes. In einem geräumigen (damit nämlich die beim Kochen stark  
ausschäumende Masse nicht übersteige) kupfernen Kessel mit glattem runden  
Boden wird das Öl bis zum Sieden erhitzt, dann das aufs feinste gepul-  
verte Bleiorxyd allmählig hineingeschüttet, wobei man mit einem breiten höl-  
zernen Spatel unausgesetzt rührt, damit nicht das Bleiorxyd sich auf dem  
Boden des Kessels festsetze. Dieses Erhitzen des Bleiorxydes mit dem Fette  
ohne Zusatz von Wasser befördert zwar bedeutend die Pflasterbildung, doch  
darf es nicht zu lange fortgesetzt werden, auch muß die Hitze nur mäßig  
seyn, weil sonst das Pflaster eine graubraune Farbe annimmt. Auch gelingt  
ohne Wasserzusaß die Pflasterbildung nicht, wie Zeise (Beiträge zur Nut-  
anwendung der Wasserdämpfe. 1826. S. 68., und daraus im Berl. Jahrb.  
XXVIII. 2. S. 157.) durch sehr lehrreiche Versuche nachgewiesen hat; ohne  
Wasserzusaß erfolgte die Auflösung des Bleiorxydes nicht, sondern dies blieb  
größtentheils unaufgelöst. Durch diese Versuche ist ferner nachgewiesen, daß

bei Bereitung des Pflasters die Temperatur bedeutend steigt, sobald kein Wasser mehr in der Mischung enthalten ist. *Zeise* empfiehlt daher, den fünften oder sechsten Theil der Gewichtsmasse der vorschriftsmäßigen Menge Bleioryd und Oel warmes Wasser zur Seite zu stellen, die Mischung bis auf  $100^{\circ}$  R. zu erhitzen, und mit einem Thermometer oft die Temperatur der Pflastermasse zu prüfen. Man erhält bei diesem Temperaturgrade die Mischung einige Zeit, unter Hinzugießen kleiner Mengen Wassers, und wenn die Mischung sich zu verändern und dickflüssiger zu werden anfängt, so steigert man, unter bisweiligem Zugießen von etwas Wasser, die Hitze bei dem Emplastrum Lithargyri simplex bis auf  $105^{\circ}$  R. Sollte nun bei der nämlichen Intensität des Feuers das Thermometer noch mehr steigen, so ist dies immer ein sicheres Zeichen, daß es an Wasser fehlt. Man muß alsdann, wenn es selbst bis  $110^{\circ}$  gestiegen seyn sollte, den Kessel vom Feuer nehmen, erst etwas abkühlen lassen, bevor man aufs neue Wasser hinzusetzt. Bei Bereitung des Bleiweißpflasters fand *Zeise*, daß man die Hitze bei diesem Pflaster um  $4 - 6^{\circ}$  R. steigern, und die Mischung unter Zusatz von sehr wenigem Wasser möglichst dem  $110^{\circ}$  nahe erhalten könne, und er erklärt diesen Erfolg durch die größere specifische Schwere der Masse, die durch einen größeren Druck dem Verdampfen des zugesetzten Wassers kräftiger widersteht. Bei einem verhältnißmäßig sehr geringen Verbräuche an Brennmaterial ist die Pflasterbildung in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden völlig beendet. Wird aber zu viel und zu häufig Wasser zugesetzt, so wird sehr viel Wärme verbraucht, um das Wasser wieder in gasförmigem Zustande fortzuschaffen, hierdurch sinkt zugleich die Temperatur der Mischung unter denjenigen Grad, bei welchem die Pflasterbildung am geschwindesten erfolgt, und die Arbeit dauert mehrere Stunden. Sehr leicht und schnell geht nach *Pfaff* (*Schw. Jahrb.* XXIII. S. 119.) die Pflasterbildung vor sich, wenn durch kaustisches Kali aus Bleiessig niedergeschlagenes Bleiorydhydrat mit 2 Th. Baumöl erhitzt ist. Der Gebrauch des Thermometers beim Pflasterkochen, den *Zeise* gelehrt hat, ist hiernach von unbezweifeltem Nutzen, und um den Gebrauch desselben zu erleichtern, darf man nur, nach *Zeise*, in den zum Rühren der Pflastermasse ein für allemal bestimmten hölzernen Spatel eine ganz durchgehende Nutze zur Aufnahme der Thermometerrohre schneiden, und nun die ebenfalls etwas eingelassene Kugel des Thermometers an dem untern Ende des Spatels durch eine kleine metallene durchbrochene Bedeckung gegen das Zerstoßen sicher stellen, und die Scale, von der man nur die Grade von 80 bis 120 bedarf, am besten auf Elfenbein auf dem Spatel neben der Thermometerrohre selbst befestigen. Durch diese Vorrichtung wird man den jedesmaligen Wärmegrad der Mischung sehr leicht wahrnehmen können, wenn man den Spatel nur etwas perpendicular gegen das Licht in die Höhe hält. Ist die Operation dem Ende nahe, und das Bleioryd beinahe aufgelöst, so bilden sich in der kochenden Masse große Blasen, und es zeigt sich ein eigenthümlicher Pflastergeruch; die heiße Masse bildet nun beim Herunterstoßen vom Spatel eine zusammenhängende zähe

Masse, nicht einzelne Tropfen. Läßt man etwas davon in kaltes Wasser oder auf einen kalten Stein tropfen, so zeigt es sich fest, und läßt sich zwischen den Händen kneten ohne sie abzuschmutzen oder anzukleben. Sollte das Pflaster doch etwas grau geworden seyn, so läßt sich dieses einigermaßen dadurch verbessern, daß man etwas viel Wasser zusetzt und unter heftigem Umrühren das Pflaster einige Zeit stark kocht. Man verdampft nun in sehr gelinder Hitze noch die etwanige Feuchtigkeit, entfernt dann den Kessel vom Feuer, läßt die Masse etwas erkalten, nimmt sie dann spatelweise heraus, malarirt sie, und rollt sie zu Stangen aus.

Die Pflasterbildung ist erst in neuerer Zeit durch die Arbeiten Chevreul's über die Saponification aufgeklärt worden; beide beruhen auf gleichen Grundfäsen; sowie bei den Seifen durch die Alkalien die Fette in Säuren eigenthümlicher Art umgewandelt werden, so erfolgt diese Umwandlung der Fette bei den Pflastern durch die alkalische Reaction der Bleiorzde, und zwar hier wie dort ohne Zutritt der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffgases. Der Delstoff und Talgstoff der Fette wird hier wie dort in Del- und Talgsäure umgewandelt, so daß man die Bleipflaster als aus öl- und aus talgsaurem Bleiorzde bestehend anzusehen hat, wobei die etwa an das Bleiorzde gebundene Kohlenensäure ausgetrieben wird, und gasförmig entweicht. Zugleich erzeugt sich eine besondere süße Materie, welche Scheele zuerst wahrgenommen hat, und die daher jetzt noch den Namen Scheele'sches Süß führt. Einige Chemiker nehmen zwar diese Materie als schon in den Fetten vorhanden an, indessen ist es wohl höchst wahrscheinlich, daß sie erst erzeugt werde. Man erhält diese Materie, wenn man das frisch bereitete Bleipflaster mit Wasser auskocht und die Abkochung verdunsten läßt; es bleibt eine geringe Menge einer dicken syrupähnlichen Substanz zurück, welche kein Blei enthält, wenn das Fett nicht ranzig war, und wenn sie bleihaltig ist, so kann man das Blei durch Schwefelwasserstoffgas leicht entfernen. Die süße Substanz bleibt stets flüßig, und geht mit Hefe verfeßt nicht in die geistige Gährung über; sie stellt also einen nicht gährungsfähigen Zucker dar, den Berzelius Delzucker nennt.

Daß das Wasser zur Pflasterbildung nothwendig sey, ist, wie oben erwähnt, durch Zeife dargethan worden; wir können also auch jetzt mit Gewißheit behaupten, daß sich die Wirkung des Wassers nicht darauf beschränke, der zu großen Erhitzung der Mischung vorzubeugen, sondern daß die Wirkung auch chemisch sey, und daß hier dasselbe erfolge, was nach Saussure bei der Verseifung geschieht, daß nämlich ein Theil Wasser zerseßt werde, und der Sauerstoff desselben die Del- und die Talgsäure, der Wasserstoff aber das Scheele'sche Süß aus dem Fette bilde, daher denn die beiden Säuren mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff als das unverseifte Fett enthalten, daher denn auch die Delsäure, die Talgsäure und das Scheele'sche Süß zusammengenommen mehr wiegen, als das Fett, durch dessen Verseifung sie entstanden sind. Ob aller Wasserstoff aus dem Wasser zur Bildung des Scheele'schen Süß verbraucht werde, oder ob ein Theil

gasförmig entweiche, darüber werden vielleicht spätere Versuche entscheiden, in denen die bei der Pflasterbildung entweichenden Luftblasen einer Untersuchung unterworfen werden. (Vergl. die beiden Abhandlungen über Pflasterbildung von Gussow und Küper im Berl. Jahrb. XXX, 2. 1828.)

Das Bleiweißpflaster, welches nach der ältern Vorschrift allein aus Bleiweiß und Del bereitet wurde, enthält wahrscheinlich, dem oben angegebenen Verhältnisse der Bleiorde zu dem Olivenöle zufolge, deren große Verschiedenheit bis jetzt unerklärt ist, noch unverändertes Bleiweiß. Es ist völlig weiß, etwas glänzend, fest, in der Kälte etwas brüchig, in der Wärme der Hand wird es zähe und knetbar, so daß es sich streichen läßt. Durch langes Liegen wird es, wie alle Bleipflaster, härter und spröder. Es ist geschmacklos, von schwachem eigenthümlichen Geruche, unlöslich in Wasser und Weingeist. Durch Hitze wird es zerstört, und giebt ein Bleikorn. Wenn es aus einem unreinen mit Kreide verfällichten Bleiweiße bereitet worden, so ist es weich und fettig anzufühlen, auch zeigt es sich bröcklich; und man bemerkt darin die Kreide als ein weißes Pulver, welches sich dem Wasser mittheilen läßt und dieses milchig macht. Ein unreinliches Verfahren beim Ausrollen des Pflasters zu Stangen giebt diesen auf der Oberfläche eine schmutzige graue Farbe, die sich aber auch in der innern Masse zeigt, wenn das Pflaster verbrannt ist.

### Emplastrum Conii. Schierlingspflaster.

Nimm: gelbes Wachs ein Pfund,

Geigenharz,

Olivenöl, von jedem ein halbes Pfund.

Wenn sie geschmolzen und halb wieder erkaltet sind, mische allmählig hinzu

gepulvertes Erdschierlingskraut ein Pfund,

daß es ein graugrünes, etwas weiches Pflaster werde.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

### Emplastrum Hyoscyami. Wilsenkrautpflaster,

welches braungrünlich, etwas weich seyn muß;

### Emplastrum Meliloti, Melilotenpflaster,

welches dunkelgrünlich, etwas weich seyn muß.

Sie müssen gut aufbewahrt werden, damit sie nicht durch Schimmel verdorben werden.

Diese Pflaster müssen gleichförmig gemischt seyn, die Farbe und den Geruch der gepulverten Kräuter erkennen lassen, und weder im Aeußern noch im Innern Schimmel zeigen, welchem Verderben diese Pflaster leicht

Empl. consolidans — de Galbano crocatum 355

unterworfen sind, besonders wenn bei dem Ausrollen derselben zu Stangen Wasser hineingebracht worden ist, daher es besser ist, sie mit etwas Del auszurollen.

\* **Emplastrum consolidans.** Vereinigendes Pflaster.  
Heilpflaster.

Nimm: Bleiweißpflaster,  
Einfaches Bleiglättepflaster, von jedem  
zwölf Unzen,  
gepulverten Galmei,  
— — Weihrauch,  
— — Mastix, von jedem eine halbe Unze.

Mische, daß es ein gelblichbraunes Pflaster werde.

\*\* **Emplastrum diaphoreticum Mynsichti.** Mynsicht's  
schweißtreibendes Pflaster.

Nimm: Bdellium vier Unzen,  
gelbes Wachs neun Unzen,  
Geigenharz vier Unzen,  
Ammoniakgummi zwei Unzen,  
Mastix,  
Weihrauch, von jedem eine halbe Unze,  
Sandarak eine Unze,  
Bernstein drei Unzen,  
Terpenthin zwei Unzen.

Wenn das Wachs mit dem Geigenharze geschmolzen, vom Feuer entfernt und halb wieder erkaltet ist, so wird der mit dem Ammoniakgummi zusammengeschmolzene Terpenthin, und wenn diese vereinigt und aufs beste gemischt sind, so werden die übrigen, in Pulver zerrieben, zugesetzt, und genau mit einander gemischt. (Dispens. Borusso-Brandenburgicum 1781.)

\* **Emplastrum de Galbano crocatum.** Safranhaltiges  
Mutterharzpflaster.

Nimm: Melilotenpflaster,  
einfaches Bleiglättepflaster, von jedem drei  
Unzen,  
gelbes Wachs zwei Unzen.

356 Empl. foetidum — fuscum seu nigrum

Wenn sie geschmolzen und halb wieder erkaltet sind, setze hinzu  
gereinigtes Mutterharz sechs Unzen,  
die vorher in

einer Unze venetischem Terpenthin  
gelbst worden, und endlich  
gepulverten Safran sechs Drachmen.

Es werde ein Pflaster von einer gelblichbraunen Farbe.

**Emplastrum foetidum.** Stinkendes Pflaster.

(Emplastrum resolvens [Schmuckeri]. Schmucker's res-  
solvirendes Pflaster.)

Nimm: gereinigtes Ammoniakgummi zwölf Unzen,  
gereinigten Stinkasand vier Unzen.

Wenn sie über einem gelinden Feuer erweicht sind, so mische  
hinein

pulverisirte spanische Seife zwei Unzen,  
daß es ein graubraunes, etwas weiches, nach Stinkasand rie-  
chendes Pflaster werde, welches an einem kalten Orte aufzubeh-  
wahren ist.

**Emplastrum fuscum seu nigrum.** Braunes oder schwar-  
zes Pflaster.

(Emplastrum Noricum. Nürnberger Pflaster. Emplastrum  
Minii adustum. Angebranntes Miniumpflaster.)

Nimm: aufs feinste gepulvertes Minium acht Unzen,  
Baumöl sechzehn Unzen.

In einem passenden Kessel werden sie unter beständigem Umrüh-  
ren gekocht, bis sie eine schwärzlichbraune Farbe annehmen. Dann  
setze hinzu

gelbes Wachs vier Unzen,  
und, wenn sie geschmolzen und darunter gemischt sind,  
Campher in ein wenig Baumöl gelbst zwei  
Drachmen.

Ist alles gemischt, so gieße es in papierne Kapseln aus, schneide  
es nach dem Erkalten in Tafeln und bewahre es gut auf.

Es sey von der oben angegebenen Farbe, von der Consistenz  
eines etwas zähen Cerats, und stark nach Campher riechend.

Empl. Hydrargyri — Lithargyri compos. 357

Aus dieser besonders in früheren Zeiten in großem Ansehen stehenden Pflastermischung kann sehr leicht das Walther'sche Universalpflaster (*Emplastrum universale*) bereitet werden, wenn man jedem Pfunde der noch weichen Pflastermasse, außer dem Campher, noch zusetzt: gebrannten Mann und präparirten Bernstein, von jedem drei Drachmen, worauf man das Pflaster eben so, wie das nürnberg'sche Pflaster, in Tafeln bringt, und bei beiden durch gute Aufbewahrung der Versüchtigung des Camphers vorbeugt.

**Emplastrum Hydrargyri. Quecksilberpflaster.**

(*Emplastrum mercuriale. Mercurialpflaster.*)

Nimm: einfaches Bleiglättepflaster vier und zwanzig Unzen,

gelbes Wachs sechs Unzen.

Sie werden bei gelinder Wärme geschmolzen, dann, nachdem sie vom Feuer entfernt worden, setze hinzu

gereinigtes Quecksilber acht Unzen,

mit

vier Unzen gemeinen Terpenthins

vorher durch fleißiges Agitiren getödtet. Mische genau, daß es ein Pflaster werde.

Es sey aschgrau, soviel als möglich ohne sichtbare Quecksilberkugeln, etwas weich.

Wenn auf das Tödten des Quecksilbers die gehörige Sorgfalt verwendet, und das Agitiren lange genug fortgesetzt worden, auch die geschmolzene Pflastermischung beinahe wieder erkaltet ist, so daß der zum Tödten des Quecksilbers angewandte Terpenthin nicht schmilzt, in welchem Falle nämlich das Quecksilber sich wieder vereinigen würde, so erhält man das Quecksilber in einer solchen feinen Zertheilung, daß selbst das bewaffnete Auge keine Quecksilberkugeln erkennen kann. Die aschgraue Farbe des Pflasters ändert sich bei dem Weiterwerden desselben etwas und wird dunkler, wahrscheinlich dadurch, daß das Quecksilber, welches sich zwar aufs feinste zertheilt, jedoch im regulinischen Zustande im Pflaster befindet, zum Theil in den Zustand des Dryduls übergeht. (Vergleiche *Unguentum Hydrargyri*.)

Verunreinigungen durch Schwefel oder Kienruß geben sich durch die schwarze Farbe des Pflasters zu erkennen, indem im ersteren Falle schwarzes Schwefelquecksilber gebildet wird.

**Emplastrum Lithargyri compositum. Zusammen-**  
**gesetztes Bleiglättepflaster.**

358      **Emplastrum Lithargyri simplex**

(Emplastrum Diachylon compositum. Zusammengesetztes Diachylonpflaster.)

Nimm: einfaches Bleiglättepflaster vier Pfund,  
gelbes Wachs ein halbes Pfund.

Wenn sie geschmolzen und ein wenig wieder erkaltet sind, so mische hinzu

gereinigtes Ammoniakgummi,

— — Mutterharz, von jedem vier Unzen  
in

derselben Menge gemeinen Terpenthin  
aufgelöst. Nach den Regeln der Kunst werde es ein braungelbes, zähes Pflaster, nach Mutterharz riechend.

Bei der Bereitung dieses Pflasters hat man nur darauf seine Aufmerksamkeit zu richten, daß das Ammoniacum und das Galbanum, wenn man dieselben in einer besondern Pfanne mit dem Terpenthin zusammen über Kohlenfeuer bringt, nur einer gelinden Hitze ausgesetzt werden, wobei sie sich, wenn die Gummata vor der gehörigen Güte waren, mit dem Terpenthin zu einer klaren Auflösung vereinigen, die man in das etwas abgekühlte Pflaster einrührt. War die angewandte Hitze zu stark, so daß die Gummata anbrennen, oder waren diese nicht von der gehörigen Güte, so zeigt nachher die ganze Pflastermasse viele eingesprenzte Körner, und man thut dann am besten, die ganze Pflastermasse durch Berg, über einen erwärmten Durchschlag ausgebreitet, zu gießen, so daß das Pflaster eine möglichst gleichförmige Masse darstellt, die stark nach Galbanum riecht. In früherer Zeit kam zu der Masse noch ein Zusatz von Safran, wodurch das Pflaster eine hochgelbe Farbe erhielt, und da dieses Pflaster, als Heil- und Zugpflaster, im Handverkaufe auch jetzt noch meistens von dieser Farbe verlangt wird, so kann das zu diesem Zwecke bestimmte Pflaster, da der Apotheker genöthigt ist, dem Vorurtheile des Publikums nachzugeben, mit Orlean gefärbt werden, ohne daß ihm jedoch auch nur das Mindeste an den Schleimharzen entzogen werde. Das zu den ärztlichen Verordnungen bestimmte Pflaster muß aber völlig ungetünfelt dispensirt werden.

**Emplastrum Lithargyri simplex.** Einfaches Bleiglättepflaster.

(Emplastrum Diachylon simplex. Einfaches Diachylonpflaster.)

Nimm: außers feinste pulverisirte Bleiglätte fünf Pfund,  
Baumöl neun Pfund.

Koche bei gemäßigttem Feuer, unter beständigem Umrühren mit

einem Spatel, und unter bisweiligem Eintröpfeln von ein wenig warmem gemeinem Wasser bis zur gehörigen Pflasterconsistenz.

Es sey gelblichweiß, zähe, nicht fettig, und lasse keine Spuren von nicht aufgelöster Bleiglätte erkennen.

Die Entstehung der Pflaster, wenn Fette, als Baumöl, Schweineschmalz, Neßöl, mit Bleiorxyden in dem gehörigen Verhältnisse gekocht werden, ist bereits bei Emplastrum Cerussae abgehandelt worden. Mit dem reinen Bleiorxyde geht die Pflasterbildung leichter und rascher von statten als mit dem Bleiweiße, und erfolgt auch, wie wir gesehen haben, bei einem niedrigeren Temperaturgrade, nämlich bei 105° R. Die Fette erhalten stets durch das Kochen mit Bleiorxyden eine mit der Menge des aufgenommenen Bleiorxydes im Verhältniß stehende Consistenz, und die Eigenschaft, an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff schneller zu trocknen. Eine solche flüssige Verbindung von Bleiorxyd mit Del ist der gewöhnliche Malerfirniß, wozu die trocknenden fetten Oele, Leinöl, Mohnöl, Nußöl — zur Pflasterbereitung unbrauchbar — angewandt werden. Auf 100 Th. Del pfllegt man 3 Th. Bleiglätte, eben soviel Bleiweiß, Umbra und gebrannten Gyps (zur bessern Ausscheidung der schleimigen Theile des Oeles) zu nehmen, und alles bei schwachem Feuer einige Zeit hindurch unter fortwährendem Abschäumen im gleichförmigen gelinden Kochen zu erhalten, bis wenig Schaum mehr entsteht und dieser röthlich zu werden anfängt, worauf man den Firniß abkühlen, und durch ruhiges Stehen sich klären läßt.

Das einfache Silberglättepflaster muß die angegebene gelblichweiße, nicht aber eine bräunliche Farbe haben, nicht fettig seyn, sondern eine gute Pflasterconsistenz besitzen, die mit der Zeit noch härter wird. Es wird wenig für sich, viel aber zur Bereitung der zusammengesetzten Pflaster gebraucht.

**Emplastrum opiatum.** Opiumhaltiges Pflaster. Opiatpflaster.

(Emplastrum cephalicum. Hauptpflaster.)

Nimm: gemeinen Terpenthin drei Drachmen,

Elemi,

Provenceröl, von jedem eine halbe Drachme.

Wenn sie im Wasserbade geschmolzen werden, so setze hinzu gepulverten Mastix,

— — Weihrauch, von jedem zwei Drachmen,

— — Benzoes eine Drachme.

Nachdem sie hierauf zu einer gleichförmigen Masse gebracht worden, mische hinzu

### 360 Emplastrum oxycroceum — saponatum

gepulvertes Opium eine halbe Drachme,  
daß es ein Pflaster werde von braunschwarzer Farbe, in der  
Kälte steif, welches an einem kalten Orte aufzubewahren ist.

Dieses Pflaster hat eine spröde harzige Consistenz, riecht nach den  
Harzen und wird zweckmäßig in geölter Blase aufbewahrt.

#### \* Emplastrum oxycroceum. Safranpflaster.

Nimm: gelbes Wachs,

Seigenharz, von jedem ein halbes Pfund.

Nachdem sie geschmolzen, durchgeseiht, vom Feuer entfernt und  
ein wenig wieder erkaltet sind, setze hinzu

gereinigtes Ammoniakgummi,

— — Mutterharz, von jedem zwei Unzen,  
die in

einem halben Pfunde gemeinen Terpentins  
bei gelinder Wärme vorher aufgelöst worden. Dann mische hinein  
gepulverten Safran,

— — Mastix,

— — Myrrhe,

— — Weihrauch, von jedem zwei Unzen,

daß es ein gelbbraunes Pflaster werde.

Auch bei diesem Pflaster ist das bei Emplastrum Lithargyri com-  
positum über die Auflösung der Schleimharze Angeführte zu beachten.  
Ein alter Gebrauch verlangt dieses Pflaster von einer rothgelben Farbe,  
daher auch hier das zum Handverkaufe bestimmte Pflaster mit Orlean  
gefärbt wird. In ärztlichen Verordnungen kommt es nur noch selten  
vor, wird aber dann ungetünfelt dispensirt.

#### Emplastrum saponatum. Seifenpflaster.

Nimm: einfaches Bleiglättepflaster drei Pfund,  
gelbes Wachs ein halbes Pfund.

Nach dem Schmelzen bei gelindem Feuer setze unter Umrühren  
hinzu

gepulverte spanische Seife drei Unzen.

Wenn sie darauf ein wenig wieder erkaltet sind, so mische hinzu  
Campher, in ein wenig Olivenöl aufgelöst, eine  
halbe Unze.

Es werde ein weißliches Pflaster, nicht schlüpfrig, auch nicht zerbrechlich, welches gut aufbewahrt werden muß.

Man hat bei diesem Pflaster nur darauf zu sehen, daß der in einer möglichst geringen Menge Del aufgelöste Campher nicht zu früh der geschmolzenen Pflastermischung zugefetzt werde, damit er nicht von der Hitze verflüchtigt werde. Dieser wichtige Bestandtheil erfordert auch eine sorgfältige Aufbewahrung des Pflasters, welches nicht auf zu lange Zeit vorrätzig zu halten ist.

Das Verbettesche Seifenpflaster (*Emplastrum saponatum Berbetti*), zu seiner Zeit von großer Celebrität, ist nach dem *Dispensatorium Borusso-Brandenburgicum* vom Jahre 1781 synonym mit *Emplastrum miraculosum*, welches dadurch erhalten wurde, daß Bleiweiß und Minium, von jedem ein Pfund, Baumöl zwei und ein halb Pfund, gut getrocknete venetische Seife drei Unzen, nach den Regeln der Kunst gekocht wurden, bis die Pflastermasse eine bräunliche Farbe annahm, der man nun noch Campher zusetzte.

**Emplastrum sulphuratum. Schwefelpflaster.**

(*Emplastrum nigrum sulphuratum. Schwarzes Schwefelpflaster.*)

Nimm: Geigenharz achtzehn Unzen.

Geschmolzen und ein wenig wieder erkaltet, mische hinzu pulverisirte Myrrhe,

— — Asphalt, von jedem vier Unzen.

Setze hinzu

gereinigtes Ammoniakgummi,

— — Mutterharz,

— — Sagapen, von jedem vier Unzen,

in

sechs Unzen gemeinen Terpenthins

aufgelöst. Dann gieße unter Umrühren hinzu

geschwefeltes Leinöl,

Terpenthindl, von jedem acht Unzen.

Gegen das Ende mische hinein

Campher, in ein wenig Baumöl aufgelöst, anderthalb Unzen.

Es werde ein weiches Pflaster, in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Anmerkung.** Alle Pflaster müssen gleichförmig gemischt seyn, und, wenigstens erweicht, auf Leinwand haften.

Das Schwefelpflaster hat eine braunschwarze Farbe, starken Schwefelgeruch und weiche Consistenz; es muß in einem feinzugegenen fest mit Blase verbundenen Gefäße aufbewahrt werden.

### Extracta. Extracte.

Extracte sind im Allgemeinen die bis zur Consistenz eines steifen Honigs abgedampften Auszüge aus den Heilstoffen, deren wirksame Bestandtheile im concentrirten und leicht auflösbaren Zustande aufbewahrt werden sollen. Extracte sollen die wirksamen Bestandtheile der Heilmittel aus dem organischen Reiche in dem kleinsten Volumen enthalten, die Zubereitung der Extracte muß also auf eine solche Weise geschehen, daß sie wirklich dem Zwecke entsprechen, daß sie die wirksamen Theile der Stoffe auch möglichst unverändert enthalten. Es leuchtet also ein, daß die Extracte zu den wichtigsten pharmaceutischen Zubereitungen gehören, welche mit vollem Rechte die Aufmerksamkeit verdienen, die ihnen besonders in neuerer Zeit zu Theil geworden ist.

Um wirksame Extracte zu bereiten, haben wir, vorausgesetzt, daß die der Extractbereitung zu unterwerfenden Stoffe selbst von der gehörigen Güte sind, folgende zwei Hauptbedingungen zu erfüllen:

A) Daß die Ausziehung der Stoffe auf eine zweckmäßige Weise geschehe, daß demnach der gewonnene Auszug die wirksamen Bestandtheile der Stoffe, wirklich aber auch in einem möglichst unveränderten Zustande enthalte, und daß er eine solche Beschaffenheit habe, welche der Erfüllung der zweiten Bedingung nicht hinderlich ist.

B) Daß die Verdunstung der Auszüge auf eine solche Weise geschehe, daß die in dem gewonnenen Auszuge enthaltenen wirksamen Bestandtheile der Heilstoffe weder mit verflüchtigt werden, noch irgend eine chemische Veränderung erleiden.

A) Die Ausziehung der Stoffe muß auf eine zweckmäßige Weise geschehen, damit der gewonnene Auszug die wirksamen Bestandtheile wirklich, aber auch in einem möglichst unveränderten Zustande enthalte, und daß er eine solche Beschaffenheit besitze, welche der Verdunstung nicht hinderlich ist.

Zur Erfüllung dieser Bedingung müssen wir

1) ein für den Heilstoff, aus welchem ein Extract bereitet werden soll, passendes Auflösungsmittel wählen. Die medicinischen Extracte werden fast nur aus vegetabilischen Heilmitteln bereitet, und für diese ist das allgemeine Auflösungsmittel, das Wasser, auch im Allgemeinen das passendste Ausziehungsmittel. Die chemische Analyse hat jedoch gelehrt, daß verschiedene Bestandtheile der Vegetabilien, die zu den sehr wirksamen gehören, entwe-

der gar nicht, oder nur sehr wenig in Wasser, dagegen sehr leicht in Weingeist auflöslich sind; wir werden also in denjenigen Fällen, wo aus vegetabilischen Heilmitteln, die solche in Wasser unlösliche, in Weingeist aber auflösliche wirksame Bestandtheile enthalten, Extracte bereitet werden sollen, auch den Weingeist als Ausziehungsmittel anwenden müssen. Das *Extractum Ferri pomatum*, wo Eisen nicht ausgezogen, sondern durch die Aepfelsäure des Aepfelsaftes aufgelöst wird, gehört eigentlich nicht hierher.

2) Müssen wir die Auflösungsmittel auf eine dem Zwecke entsprechende Weise einwirken lassen. Die besonders in früherer Zeit am häufigsten gebräuchliche Weise war das Kochen, wodurch man dem Pflanzenstoffe die extractiven Theile aufs vollständigste zu entziehen glaubte, im Allgemeinen auch die reichlichste Ausbeute erhielt. Die Auskochungen, mit großen Mengen Wasser angestellt, wurden mehrmals wiederholt, so daß die Masse der zu verdampfenden Flüssigkeit sehr groß wurde. Spätere Erfahrungen haben jedoch gezeigt, daß das Kochen der Vegetabilien, um denselben die auszugsfähigen Theile zu entziehen, nicht nur unnütz, sondern auch nachtheilig sey, daß, wenn auch die Ausbeute bei einigen durch Kochen etwas ergiebiger sich zeigte, doch die Wirksamkeit der dargestellten Extracte beeinträchtigt war. Daß aber auch selbst die Ausbeute an Extract beim Kochen der Vegetabilien häufig geringer ausfalle, als bei Anwendung niedrigerer Temperaturgrade, erhellt aus den von *Guibourt* (Verl. Jahrb. XXV. 2. 1824. S. 81.) erzählten Versuchen. Aus einem Pfunde der gelben Enzianwurzel wurden an Extract erhalten: a) durch ein viertelstündiges Kochen 4 Unzen 6 Drachmen 2 Scrupel; b) durch zwölfstündige Infusion 5 Unzen 1 Dr. 1 Scr.; c) durch zwölfstündige Maceration 5 Unzen 2 Dr. 2 Scr. Das durch Infusion und vorzüglich das durch Maceration bereitete Extract war durchsichtiger, gleichförmiger, bitterer, und weit mehr mit dem eigenthümlichen Geruche der Wurzel begabt, als das durch Abkochung erhaltene. Ein Pfund Rhabarber gab durch Abkochung 5 Unzen Extract, durch Infusion 5 Unzen 6 Drachmen. Außer der größeren Menge war das letztere auch noch schöner, löslicher in Wasser, und gewiß auch wirksamer. Bei den harten holzigen Stoffen ist zwar im Allgemeinen das Kochen anzuwenden, doch führt auch hier *Guibourt* an, daß bisweilen die reichlichere Ausbeute nur scheinbar sey. Ein Pfund *Ratanhawurzel* lieferte

	durch Abkochung	durch Infusion
lösliches Extract	13 Qu. 8 Gr.	18 Qu. 15 Gr.
unlösliche Materie	18 — 14 —	9 — 60 —

Extract im Ganzen 3 Unzen 7 Qu. 22 Gr. 3 U. 4 Qu. 3 Gr.

Dieser Erfolg erklärt sich nach *Guibourt* dadurch, daß die *Ratanhawurzel*, außer andern unauflöslichen Bestandtheilen, holzige Theile und Amylon, und unter andern auflöslichen Bestandtheilen, Gummi und eine freie Säure enthält, deren gleichzeitige Wirkung die Auflösung des färbenden und adstringirenden Principes im Wasser bestimmt. Behandelt man die Wurzel durch Aufguß, so erfährt der holzige Theil keine Aenderung; auch

das Amylon löst sich noch nicht auf. Bloß der eingetrocknete Saft der Wurzel wird flüssig, und löst sich auf. Läßt man aber die Wurzel in Wasser kochen, so löst sich das Amylon auf, und verbindet sich mit dem adstringirenden Stoffe. Die Verbindung, welche daraus entsteht, ist im siedenden Wasser auflöslich, nach dem Erkalten aber unauflöslich. Die Menge des Extracts wird also zwar vermehrt seyn, in der That aber vermindert erscheinen, wenn man die unauflöslichen, auf den Organismus nicht einwirkenden Theile absondert.

Vergleichen Erfahrungen, von mehreren Chemikern gemacht, haben den Gebrauch des Kochens bei Bereitung der Extracte auf einige der härteren vegetabilischen Stoffe eingeschränkt, und der von Giese (Scherer's Nordische Annalen I. S. 468.) empfohlenen Bereitungsweise eine ausgedehntere Anwendung verschafft. Diese Bereitungsweise besteht wesentlich darin, daß die zerschnittenen Vegetabilien nur mit so viel heißem Wasser angebrüht werden, als nöthig ist, um einen dicken Brei zu machen, den man 6—12 Stunden hindurch stehen läßt, und dann gut auspreßt. Diese Methode beruht auf dem Erfahrungssatze, daß ein Lösungsmittel in einer gewissen kleineren Proportion eine größere Wirksamkeit zeigt, als in größerer Menge angewandt. Der eine Bestandtheil solcher Pflanzenstoffe kann nämlich dem andern als Aneignungsmittel dienen, um seine Auflösung in Wasser zu vermitteln; diese aneignende Verwandtschaft ist aber kräftiger, wenn jener Bestandtheil in einer geringeren Menge Wasser verbreitet ist, als wenn er sich in zu vielem Wasser aufgelöst befindet, daher kann eine geringere Menge Wasser eine vollständigere Ausziehung bewirken, als eine größere. Diese Methode gewährt zugleich den Vortheil, daß das Quantum der abzdampfenden Flüssigkeit im Verhältniß gegen die sonstigen vielen Abkochungen nur gering ist, daß nicht allein an Brennmaterial gespart, sondern auch die lange Einwirkung der Hitze auf die Auszüge vermindert wird, wodurch die Extracte nur an Güte gewinnen können, da es bekannt genug ist, wie manche Stoffe durch anhaltende Hitze verflüchtigt, wie manche (durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in der Wärme) chemisch verändert und unauflöslich gemacht werden. Nicht zu übersehen ist es jedoch, daß Trommsdorff (Almanach 1823. S. 19. und Trommsd. N. J. VIII. 2. 1824. S. 250.) vergleichende Versuche über die Bereitungsart nach der ältern und nach der neuern Methode angestellt, und Resultate erhalten hat, die eben nicht zu Gunsten der letztern waren, welche jedoch zum Theil von den Verfassern der Pharmakopöe aufgenommen worden ist.

Es stehen uns aber noch andere Mittel zu Gebote, die Auflösungskraft des Menstruums zu befördern, und zwar durch Druck, der durch eine Wasser- oder Quecksilbersäule, oder auch durch die Luft ausgeübt werden kann. Auf dem Drucke einer hohen Wassersäule beruht die sogenannte Real'sche Presse, von dem Grafen Real angegeben (Schw. J. XVI. 1816. S. 339. Trommsd. J. XXV. 2. S. 47.). Sie besteht in einem Cylinder von Zinn, Porzellan oder auch Glas mit Messingfassung, auf welchen eine Röhre von

wenigstens 12 Fuß in senkrechter Höhe aufgeschraubt wird, die entweder durch Nachgießen oder dadurch stets mit Wasser angefüllt erhalten wird, daß man den obern Theil der Röhre heberförmig umgebogen in ein mit Wasser angefülltes Gefäß ausmünden läßt, so daß auf diese Weise das aus der Röhre unten abfließende Wasser durch den Druck der Luft stets aus dem Wasserbehälter ersetzt wird. Die auszuziehende Substanz muß fein pulverisirt seyn; sie wird mit der gehörigen Menge des Lösungsmittels, Wasser oder Weingeist, zur breiartigen Masse angerührt, und in den Cylinder eingestampft. Auf dem mit einer Oeffnung, zum Abfließen des Auszuges dienend, versehenen Boden des Cylinders befindet sich eine siebförmige Platte von Zinn oder Silber, auf welche noch eine Scheibe wollenes Tuch oder graues Löschpapier gelegt wird; mit einer gleichen Vorrichtung wird der obere Theil der auszuziehenden Substanz bedeckt. Das Lösungsmittel wird durch den Druck der Wassersäule mit großer Kraft durch die auszuziehende Substanz durchgedrängt, und tröpfelt, mit den auflöselichen Theilen derselben beladen, unten ab, so daß die zuerst abtröpfelnde Flüssigkeit beinahe die Consistenz eines Saftes hat und ausnehmend kräftig ist (Trommsd. N. J. I. 1. 1817. S. 24.). Dadurch, daß man die zuletzt abtröpfelnde Flüssigkeit zuerst allein abdampft, und erst später die kräftigeren Auszüge zusetzt, können vorzüglich wirksame Extracte dargestellt werden. Der Einführung dieser Extractionspresse (über die Theorie derselben vergl. Berl. Jahrb. XVIII. 1817. S. 260.), die bei Frostfalte nicht gebraucht werden kann, stehen manche Hindernisse im Wege, namentlich die Schwierigkeit, so hohe Röhren anzubringen, und diese bei dem starken Drucke wasserdicht zu halten, ferner die große Langsamkeit, mit welcher die Flüssigkeit durchgepreßt wird. Döberlein schlug eine Einrichtung vor, bei welcher das Quecksilber den Druck ausübte, wo also bei 15mal geringerer Höhe der Röhre ein eben so starker Druck hervorgebracht wird; doch steht auch dieser Einrichtung manche Schwierigkeit entgegen, namentlich daß die Glasröhrchen sehr stark seyn müssen, um den Druck der Quecksilbersäule, welche auf die in einer gebogenen Röhre befindliche Wassersäule drückt, auszuhalten.

Einer besondern Erwähnung verdient noch die sogenannte Luftpresse, deren Einrichtung Dr. Romershausen zuerst angegeben hatte (Schw. N. J. IV. 1. S. 166.; Buchn. Repert. XIII. S. 378.). Diese Presse beruht darauf, daß der Druck der atmosphärischen Luft, den dieselbe auf die ganze Oberfläche der Erde und auf alle darauf befindlichen Körper ausübt, der aber in allen gewöhnlichen Fällen durch den Gegendruck derselben Luft aufgehoben wird, als mechanisch pressende Kraft wirkt, sobald der Gegendruck der Luft aufgehoben wird, und es wird, je nachdem dieses mehr oder weniger erreicht wird, auch der Druck der Luftsäule mehr oder weniger kräftig wirken können. Die Romershausen'sche Luftpresse besteht aus zwei neben einander auf einem Brete befestigten Cylindern von Zinn, verzinntem Eisenblech u. s. w., die in der Mitte der Höhe durch eine mit einem Hahn versehene Communicationsröhre in Verbindung stehen. Oberhalb dieser Com-

municationsröhre sind beide Cylinder abgetheilt, der eine derselben ist mit einer bis auf den Boden des Cylinders reichenden Saugpumpe versehen, mittelst welcher das in die untere Abtheilung gelassene Wasser in die obere Abtheilung hinaufgepumpt wird, wodurch jetzt die untere Abtheilung des Cylinders luftleer gemacht wird. Der andere Cylinder enthält in der Mitte einen Ring, bestimmt eine ähnliche, wie bei der Realschen Wasser- presse, siebartig durchlöchernte Platte von Zinn nebst Tuchscheibe oder Scheibe von vielfachem Fließpapier zu tragen, auf welche hier wie dort die auszu- ziehenden, mit dem Lösungsmittel zur steifen breiartigen Masse angerühr- ten Substanzen fest eingestampft werden, auf die nun noch ein Theil des Lösungsmittels gegossen wird, so daß der untere Theil dieses Cylinders gleich- falls von der äußeren Luft abgeschlossen ist. Wird nun der Hahn in der Communicationsröhre geöffnet, so strömt die in dem untern Theile dieses Cylinders abgeschlossene Luft mit einem zischenden Geräusche in den luftlee- ren untern Raum des zweiten Cylinders, sie wird dadurch sogleich um die Hälfte verdünnt, und die auf der Flüssigkeit, welche die zu extrahirende Substanz bedeckt, ruhende Luftsäule preßt diese mit Kraft hinein, und mit den auslösbaren Theilen derselben reich beladen hindurch, wenn das Eva- cuiren in dem zweiten Cylinder weiter fortgesetzt wird. Nach beendigter Arbeit wird der gewonnene Auszug mittelst eines am Boden angebrach- ten Krabnes abgelassen. Da indessen die Apparate nie so völlig luftdicht gemacht werden können, daß sie im luftleeren Zustande dem Drucke der äußern Luft so vollständig widerstehen könnten, daß nicht Luft eindrin- gen sollte, so wird der Endzweck auch nie vollständig erreicht werden.

Diese Einrichtung hat man später dahin abzuändern gesucht, daß man durch den untern Raum des Cylinders heiße Wasser- und Weingeistdämpfe streichen läßt, durch welche die in demselben enthaltene atmosphärische Luft ausgetrieben wird, so daß, wenn man die darin befindlichen Dämpfe durch Abkühlung zur Verdichtung bringt, ein gleichfalls sehr luftverdünnter Raum entsteht, so daß auch hier die äußere Luftsäule als mechanische Kraft wirken kann. Diesen Zweck hat man ferner dadurch zu erreichen gesucht, daß man, ohne einen luftverdünnten Raum zu erzeugen, den Cylinder mit einer Luft- compressionspumpe in Verbindung setzt, so daß nun die comprimirt Luft den Widerstand der Luft im gewöhnlichen Zustande überwindet, und die Flüssigkeit durchgepreßt wird. Dergleichen Vorrichtungen haben angegeben: Schrader (Berl. Jahrb. XX. S. 397.), Eimbe (Schw. N. J. I. S. 90.) und Wurzer (Trommsd. N. J. III. 1. S. 3.).

Alle diese Vorrichtungen bieten bei der Ausführung im Großen so manche Schwierigkeiten dar, daß, so empfehlenswerth sie auch bei manchen Arbeiten im Kleinen, zur Bereitung mancher Tincturen u. s. w. wirklich sind, dieselben doch zur Bereitung der Extracte wohl nur selten Anwendung finden werden, um so mehr, als die zuerst angegebene, von Giese empfoh- lene Verfahrensweise keiner besonderen Vorrichtungen bedarf, und durch Auspressen der erweichten Substanzen mittelst der in jedem Laboratorio befind-

lichen gewöhnlichen Pressen beinahe eben so gesättigte Auszüge erhalten, und den Substanzen die extractiven Theile entzogen werden. Zu bemerken ist noch, daß die Anwendung der Realschen, der Romershausen'schen u. s. w. Presse bei Bereitung derjenigen Extracte, die durch kalten Aufguß angefertigt werden sollen, nicht stattfinden darf, weil die durch diese Pressen gewonnenen Auszüge wenigstens eben so viel auflösbare Stoffe aus den Substanzen aufgenommen haben, als die durch heißen Aufguß auf die gewöhnliche Weise bereiteten.

3) Die gewonnenen Auszüge müssen durch Sedimentiren, Decantiren und Coliren von allen beigemengten fremdartigen Theilen befreit werden, damit die klaren Flüssigkeiten leicht verdampfen und nicht durch sich festsetzende Theile einen brenzlichen Geruch und Geschmack erhalten, und damit die fertigen Extracte beim Wiederauflösen in Wasser möglichst vollständige Auflösungen geben. Werden nämlich die Auszüge, ohne dieselben vom Eiweißstoffe, dem Saizmehle u. s. w. zu befreien, eingedickt, so legen sich diese Stoffe in die Wandungen des Kessels an, hindern das freie Einströmen des Wärmestoffs, das Abbrauchen geht langsamer vor sich, und man ist der Gefahr ausgesetzt, das Extract anzubrennen. Die Entfernung dieser Stoffe kann um so unbedeutlicher bewirkt werden, je weniger dieselben zu denjenigen gerechnet werden können, welche als die wirksamen Bestandtheile der Vegetabilien anzusehen sind, daher auch die jetzige Pharmacopöe vorschreibt, diese unwirksamen Stoffe aus den durch Eindicken der aus frischen Kräutern gepressten Pflanzensaft bereiteten Extracten, z. B. aus den narkotischen Extracten, zu entfernen.

4) Die Ausziehung muß in passenden Gefäßen geschehen.

Von metallenen Gefäßen sind nur die von reinem Zinn verfertigten anzuwenden, und kupferne durchaus zu vermeiden, damit die Extracte nicht kupferhaltig werden, was um so mehr zu besorgen ist, als nach *Wauqueslin* sich in allen essigsaures Kali findet, welches durch das Kupfer zum Theil zerlegt wird. Eben so wenig kann man sich eiserner Kessel bedienen, durch welche die Extracte eisenhaltig und schwarz werden. Zwar ist die erste Anschaffung solcher großen zinnernen Kessel, wie sie zur Bereitung großer Quantitäten von Extract erfordert werden, ziemlich kostspielig, jedoch ist auch das Arbeiten mit denselben sehr reinlich, und beugt jeder Besorgniß vor, ein in dieser Hinsicht verwerfliches Extract zu erhalten. Wo aber zum Auskochen der Substanzen zinnerne Kessel nicht zu Gebote stehen, da wird man sich zweckmäßig der von *Trommsdorff* (dessen Lehrbuch, 3te Ausgabe S. 723.) vorgeschlagenen Vorrichtung bedienen. Auf eine kupferne Destillirblase lasse man statt des Helmes einen flachen gut aufpassenden Aufsatz machen, in diesem befindet sich an der einen Seite eine weite kupferne Röhre eingelöthet, die mit einem Hahne verschlossen werden kann, und auf der andern Seite eine kupferne Röhre von  $1\frac{1}{2}$  Zoll im Durchmesser, welche etwa die Form hat *G*, und mit dem obern Ende in den kupfernen Aufsatz eingelöthet ist. In die Blase füllt man Wasser, setzt den Aufsatz

auf, lutirt ihn fest, und beschwert ihn noch mit einem Gewichte. Das gerade auslaufende Ende der Röhre aber lutirt man in das Kochfaß. Dieses Gefäß ist ein hölzernes mit eisernen Reifen versehenes Faß, dessen oberer Boden hinweggenommen worden, auf dem untern Boden ist eine zinnerne Röhre befestigt, welche durch die durchbohrte Seitenwand des Faßes hineingesteckt ist, bis in die Mitte reicht und an beiden Enden offen ist. In das aus dem Faße herausragende Stück dieser zinnernen Röhre wird nun das gerade auslaufende Ende der kupfernen Dampfrohre geschoben, die Fugen werden gut lutirt und mit Bindfaden umwunden. Etwa eine Hand hoch über der zinnernen Röhre in dem Faße befindet sich ein hölzerner durchlöcherter Boden, über welchen man eine grobe Leinwand gespannt hat. Jetzt gießt man in das Faß so viel Wasser, daß solches bis an den durchlöchernten Boden reicht, und schüttet dann die auszukochende Substanz hinein, deckt das Faß zu, und bringt das Wasser in der Blase zum Kochen. Die Dämpfe steigen durch die Dampfrohre, und bringen bald das im Faße befindliche Wasser ins Kochen, welches anfangs mit einem starken Geräusche geschieht; kocht nun das Wasser, so schüttet man allmählig so viel kaltes hinein, bis die ganze Substanz mit Wasser bedeckt ist, oder man schüttet gleich die nöthige Menge kochendes Wasser nach. Man muß nicht gleich ansangs die ganze Quantität kaltes Wasser in das Kochfaß schütten, weil sonst die Dämpfe zu vielen Widerstand finden. Durch untergelegtes Feuer unter die Blase geht nun das Kochen ruhig in dem Faße fort, und wenn es einige Stunden gedauert hat, läßt man das Feuer unter der Blase ausgehen, und öffnet den Hahn, damit Luft in die Blase treten kann, öffnet dann einen unten im Faße befindlichen Spund, und läßt das Decoct rein ablaufen, welches gleich colirt abfließt. Hierauf wendet man die im Faße befindliche Substanz gut um, setzt einen Trichter auf die mit einem Hahne versehene Röhre, und gießt in die Blase wieder so viel Wasser, als verdunstet ist, bringt in das Faß wieder etwas Wasser, und fängt das Kochen von neuem an, das man so oft wiederholt, als es nöthig ist. Da hier die Dämpfe keinen allzugroßen Widerstand finden, so ist auch keine Gefahr zu befürchten, und Sicherheitsklappen braucht man also nicht anzubringen. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß man kein zu heftiges Feuer unter der Blase unterhalten muß, sondern nur ein solches, welches das Wasser im Faße in ein gelindes Kochen bringt. Den Helm muß man übrigens recht fest lutiren, damit der Dampf nicht durch die Fugen dringen kann, auch muß man ihn mit einem Gewichte von etwa 50 bis 60 Pfund beschweren, damit er nicht gehoben werden kann. Solcher Fässer zum Dampfkochen muß man mehrere vorrätzig haben; denn in Fässern, worin man Quastienholz ausgekocht hat, kann man nicht süßlich Chinarinden oder Queden auskochen. Bei dieser Dampfkochung erspart man ungemein viel an Feuerung, und sie gewährt eine große Bequemlichkeit. Eine besondere Vorrichtung ist bei denjenigen Extracten erforderlich, bei denen als Auflösungsmittel zum Theil Weingeist vorgeschrieben ist. Bei Bereitung von einigermaßen

bedeutenden Quantitäten Extract kann das Extrahiren des vegetabilischen Stoffes mit Weingeist nicht süglich in Glasgeräthen bewirkt werden, auch soll die geistige Flüssigkeit zur Wiedergewinnung des Weingeistes einer Destillation unterworfen werden, wozu aber die gewöhnlichen kupfernen Destillirblasen, ebenso wenig wie zum Extrahiren, angewandt werden dürfen, da nur durch die vollkommenste Verzinnung der Destillirblase der Besorgniß, das Extract durch Kupfergehalt zu verunreinigen, vorgebeugt werden könnte. Dieser Besorgniß läßt sich dadurch begegnen, daß man ein in die Destillirblase hineinpassendes zinnernes Gefäß zu diesem Zwecke anwendet, in welchem beide Operationen vorgenommen werden können.

B) Die Verdunstung der Auszüge muß auf eine solche Weise geschehen, daß die in dem gewonnenen Auszuge enthaltenen wirksamen Bestandtheile der Heilstoffe weder mit verflüchtigt werden, noch irgend eine chemische Veränderung erleiden.

Wenn die Auszüge noch ziemlich verdünnt sind, so können sie anfangs im offenen Feuer verdampft werden, und die Verdampfung muß ohne Unterbrechung fortgesetzt werden; sobald die Auszüge aber eine stärkere Consistenz erlangt haben, oder, wie unsere Pharmacopöe vorschreibt, wenn die Auszüge bis auf den dritten Theil verdunstet worden sind, müssen sie im Wasserbade bis zur gehörigen Extractconsistenz gebracht werden. Fleißiges Rühren befördert hierbei immer, durch Vermehrung und Erneuerung der Berührungspunkte mit der Luft, das Verdampfen. Niemals sind aber hierbei andere metallene als zinnerne Gefäße zu gebrauchen. Wenn der Auszug eine dicke Consistenz anzunehmen anfängt, so steigt der Siedepunkt desselben über den Siedepunkt des Wassers, und zwar um so höher, je stärker die Consistenz der Flüssigkeit wird. Wenn also der Auszug flüchtige Stoffe enthält, von denen ein großer Theil selbst bei dem Siedepunkte des Wassers den übrigen Bestandtheilen beigemischt bleiben würde, so werden diese doch durch den höheren Temperaturgrad, welchen die consistentere Flüssigkeit annimmt, verflüchtigt und das Extract wird seiner bisweilen vorzüglich wirksamen Bestandtheile beraubt werden. Aber auch die andern Bestandtheile des Extractes werden durch höhere Wärmegrade mehr oder weniger eine chemische Veränderung erleiden, da sie, wie bekannt genug ist, durch große Hitze ganz und gar zerstört werden; sie erleiden gleichsam eine beginnende Verkohlung, und die Extracte nehmen dann statt der dunkelbraunen eine schwarze Farbe, statt des eigenthümlichen Pflanzengeruchs einen brenzlichen Geruch und Geschmack an, und sind dann als völlig unwirksam und verwerflich zu betrachten, wobei man noch das Verschmelzen des zinnernen Kessels und den Verlust des Extracts zu besorgen hat. Bei aller möglichen Vorsicht wird man bei dem Verdampfen über offenem Feuer bis zur Extractconsistenz nicht einen höheren Temperaturgrad vermeiden können, daher muß man sich des Wasserbades bedienen, und sich dadurch die Ueberzeugung verschaffen, wirksame dem Zwecke entsprechende Extracte zu haben.

Das man sich mit Vortheil der heißen Wasserdämpfe in besonders getroffenen Vorrichtungen zu Extractbereitungen bedienen kann, ist bei den destillirten Wässern angegeben worden (vergl. auch Geiger's Magazin. X. S. 225. und Brandes's Archiv. Nr. 42. S. 242.). Wo aber auch nicht ein solcher großer Apparat zu Gebote steht, wird doch nicht leicht ein gut eingerichtetes Laboratorium eines besondern Wasserbades entbehren, in welchem die mit einem überfallenden Rande versehenen zinnernen Kessel durch gut anschließende Oeffnungen in das siedende Wasser hineinreichen, wodurch sehr an Brennmaterial gespart wird, indem nicht soviel Hitze zur Erzeugung der Wasserdämpfe unnütz verbraucht wird. Sollte auch diese Vorrichtung fehlen, so wird jede Destillirblase, auf deren Oeffnung man den Abdampfkessel setzt, jeder kupferne mit Wasser gefüllte Kessel, in welchen man den zinnernen Abdampfkessel, auf einem Strobranze ruhend, hineinsetzt, die Stelle des Wasserbades vertreten können. Da hierbei die in dem zinnernen Abdampfkessel enthaltene Flüssigkeit nicht einmal den vollen Temperaturgrad des siedenden Wassers annehmen, viel weniger über diesen hinausgehen kann, so ist man jeder Besorgniß in dieser Hinsicht überhoben.

Das die Verdampfung sehr befördert werden müsse, wenn der Druck der atmosphärischen Luft, welcher auf der verdampfenden Flüssigkeit ruht und Entstehung und Verflüchtigung der Dämpfe erschwert, zum Theil wenigstens aufgehoben wird, ist zwar an den Erfolgen im Vacuum der Luftpumpe besonders mit Hilfe der concentrirten Schwefelsäure lange bekannt gewesen, indessen hat die Ueberwindung der Schwierigkeiten, welche der praktischen Ausführung eines darauf gerichteten Apparates entgegenstehen, immer nicht glücken wollen. Als der vorzüglichste in dieser Hinsicht verdient wohl der von John Barry (Promussd. N. J. IV. 1. 1820. S. 255.; Schw. J. XXVIII. S. 250.; Buchn. Repert. XI. S. 316.) beschriebene und abgebildete erwähnt zu werden, wodurch zugleich die Einwirkung des Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft abgehalten wird. Dieser Abdampfungsapparat besteht aus einer halbkugelförmigen Abdampfungschale von Gußeisen oder einem andern Metall, welche mit einem etwas gewölbten Deckel (Destillirhut) luftdicht verschlossen ist, der eine mit einem Hahn versehene, schief abwärts gehende Röhre hat. Der Deckel hat außerdem etwas zur Seite eine Oeffnung, in welche eine gewölbte Glasscheibe luftdicht gefittet wird, um das Abdampfen zu beobachten, auch dient die Oeffnung zum Nachfüllen. In die Röhre ist eine hohle Kugel von Kupfer angefüllt, deren Inhalt den der Abdampfungschale wenigstens dreimal faßt. Sie hat unten eine mit einem Hahn versehene Röhre, und durch die am obern Theile eingefittete Röhre des Deckels der Abdampfungschale steht sie mit dieser in Verbindung. Die Abdampfungschale liegt im Wasserbade, und auch die kupferne Kugel ist mit einer Hülle zur Aufnahme von Wasser umgeben. Beim Gebrauche wird der Auszug in die Abdampfungschale gebracht, und diese dann mit dem Deckel luftdicht verschlossen. Durch die Wärme des Wasserbades werden aus der zu verdampfenden Flüssigkeit Wasserdämpfe entwickelt,

welche sich in die kupferne Kugel stürzen, und die in derselben enthaltene atmosphärische Luft aus der Oeffnung des untern Hahnes herausdrängen, was nach etwa 5 Minuten geschehen ist. Jetzt wird der untere und auch der obere Hahn geschlossen, und kaltes Wasser auf die äußere Fläche der kupfernen Kugel gegossen, wodurch die Wasserdämpfe in derselben zu Wasser verdichtet, und eben dadurch ein luftleerer, oder vielmehr luftverdünnter Raum hervorgebracht wird; der hervorgebrachte luftleere Raum beträgt  $\frac{1}{4}$  des ganzen Apparats. Durch Oeffnung des obern Hahnes wird die Verbindung zwischen der Abdampfschale und der kupfernen Kugel wiederhergestellt, wodurch  $\frac{1}{4}$  der Luft des Abdampfgefäßes in die Kugel stürzen, worauf nach dem Schließen des Hahnes eine zweite Luftverminderung auf dieselbe Weise, wie die erste, hervorgebracht, und dieses Verfahren 4 — 5 mal wiederholt wird. Die Flüssigkeit in der Schale kommt jetzt schon bei der Wärme der Hand zum Kochen und verdampft sehr schnell. Um die Temperatur und den Grad der Luftverdünnung zu beobachten, hat Barz den Apparat mit einem Thermometer und Barometer versehen.

Die Consistenz, zu welcher die Extracte abgedampft werden, ist zum Theil verschieden; die meisten zur steifen Honigdichte, oder zu der des Terpentins. Da sie aber in der Wärme flüssiger sind, so muß man kleine Proben auf kaltes Metall trocknen und erkalten lassen. Einige Extracte werden zur Consistenz einer Pillenmasse, noch andere zur pulverförmigen Trockne abgedampft. Die sogenannten Mellagines, von der Consistenz eines etwas dicken Syrops, sind dem Verderben unterworfen, und können daher auch nur in kleinen Quantitäten im Frühlinge und Herbst, zu dem jedesmaligen Verbräuche ausreichend bereitet werden. Die fertigen Extracte müssen in porzellanenen oder feingezugenen Krufen, nicht in metallenen Gefäßen aufbewahrt, und die Krufen müssen nicht eher zugebunden werden, als bis das frisch bereitete Extract völlig erkaltet ist. Auch bei der ferneren Aufbewahrung müssen die Extracte von Zeit zu Zeit nachgesehen werden, daß sie nicht etwa beschlagen und sich mit Schimmel überziehen. Ein tücher Ort paßt am besten zur Aufbewahrung derselben.

Ist nun das Extract von der gehörigen Güte, so muß es auch nicht entfernt brenzlich riechen oder schmecken, sondern den Geruch und vorzüglich den Geschmack der Pflanze, aus welcher es dargestellt worden, in hohem Grade besitzen, es muß die ihm zukommende Farbe, nicht aber eine dunkle, schwarze haben, und beim Auflösen in Wasser eine klare oder nur wenig getrübe Auflösung geben, noch weniger darf es schädliche metallische Beimischungen enthalten. Auf Kupfergehalt prüft man dadurch, daß man das Extract in Wasser auflöst, ein wenig Essig zusetzt, und eine blanke Messertlinge hineinstellt, an welche sich das Kupfer im metallischen Zustande anlegen wird; oder etwa eine Unze des verdächtigen Extracts wird in einem Silbertiegel eingedampft, von der rückständigen Asche aber ein Theil mit etwas verdünnter Salpetersäure, der andere Theil mit Ammoniak digerirt. Das letztere wird von dem Kupferoxyd blau gefärbt; die salpetersaure

Auflösung aber erzeugt mit aufgelöstem Ebaneseisenkalium eine rothbraune Färbung, und ein hineingestellter blanker Eisenstab wird verkupfert. Auf Eisengehalt prüft man die Extracte dadurch, daß man eine sehr verdünnte Auflösung davon mit Galläpfeltinctur versetzt, wodurch schwarzes gallusantes Eisenoryd erzeugt wird.

Ehe wir zu den einzelnen Extracten übergehen, will ich noch die Meinung Buchner's über Extracte anführen. Alle Arzneigewächse, welche nicht als bloß schleimige und nährende Mittel wirken, werden am zweckmäßigsten mit Alkohol ausgezogen, weil in diesem Menstruo alle jene Pflanzenstoffe auflöslich sind, welche sich durch ihre arzneilichen Kräfte auszeichnen, nämlich alle Säuren, alle Salze mit alkaloidischer Basis, alle bittern und scharfen Extractivstoffe, alle Harze, ätherischen Oele u. s. w., während diejenigen Pflanzenstoffe, welche nur im Wasser auflöslich sind, zu den nährenden und schleimigen gehören, mithin größtentheils den unnützen und überflüssigen Ballast der gewöhnlichen officinellen Extracte ausmachen, z. B. Eiweißstoff, Stärkemehl, Inulin, Schleim u. s. w. Von den geistigen Auszügen könne man den Weingeist leicht verstächtigen, und die weingeistigen Pflanzenextracte erleiden beim Abdampfen nicht jene Zersetzung, welche bei den wässrigen Extracten leider sehr oft stattfindet. Will man alle harzigen und öligen Theile aus dem Extracte entfernt halten, und nur die alkaloidisch-salzigen und extractivstoffartigen Bestandtheile anwenden, so braucht man nur das weingeistige Extract noch einmal in wenigem Wasser aufzulösen und wieder abzdampfen. Solche alkoholische Extracte können von jedem Apotheker leicht dargestellt werden, wogegen die Bereitung der Alkaloide und ihrer Salze im Kleinen und ohne besondere Übung oft nicht recht gelingen will, daher sie von den meisten Apothekern aus Fabriken bezogen würden. Auch würden diese Extracte weit wohlfeiler zu stehen kommen, als die ungarfarbten alkaloidischen Salze (vergl. 1. Th. S. 167.).

### Extractum Absinthii. *Wermuthextract.*

Nimm: Spitzen des *Wermuthkrauts*, soviel als beliebt. Auf die kleinzerschnittenen und in ein passendes Gefäß geschütteten gieße

das *Zehnfache* heißen gemeinen *Wassers*.

Stelle es unter öfterm Umrühren sechs und dreißig Stunden bei Seite, und dann scheid die Flüssigkeit durch Auspressen ab. Den Rückstand übergieße wieder

mit dem *Fünffachen* heißen gemeinen *Wassers*, und presse nach dem Erkalten aus. Die ausgepressten Flüssigkeiten werden durch Absitzenlassen, Klarabgießen und Durchsiehen gereinigt, zuerst bei gelinder Hitze bis zum dritten Theile, darauf im Wasserbade bis zur gehörigen Extractdicke verdampft,

und zwar so, daß das Zurückbleibende nicht ausgegossen, jedoch mit einem Spatel in Fäden gezogen werden kann. Es werde gut aufbewahrt.

Auf dieselbe Weise werden bereitet und aufbewahrt:

**Extractum Cardui benedicti, Cardobenedictenertract,**

— **Centaurii minoris, Taufendguldenkraut-**  
**extract,**

— **Chamomillae vulgaris, Kamillenextract,**

— **Dulcamarae, Bitterfüßertract,**

— **Fumariae, Erdrauchextract,**

— **Gentianae, Enzianertract,**

\* — **Glycyrrhizae, Süßholzertract,**

aus den Wurzeln des gemeinen Süßholzes,

— **Graminis, Queckenextract,**

\* — **Marrubii, Weißdornextract,**

— **Millefolii, Schafgarbenextract,**

— **Rhei, Rhabarberextract,**

\*\* — **Saponariae, Seifenextract,**

\* — **Scillae, Meerzwiebeletract,**

\* — **Taraxaci, Löwenzahnertract, und**

— **Trifolii, Fiebertleertract.**

**Anmerkung.** Alle diese Extracte müssen von Farbe braunschwarz, das Cardobenedictenertract zugleich grünlich seyn; das Erdrauchextract enthält gemeiniglich eingemengte Krystalle. Alle müssen auch in Wasser auflöslich seyn, mit brauner oder braungelblicher und ein wenig trüber Auflösung, mit Ausnahme des Enzianertract, welches eine klare Auflösung geben muß. Sie müssen den Geschmack, und, so viel als möglich ist, auch den Geruch des Pflanzenstoffes behalten. Zur Diche einer Pillenmasse bringe das Quecken- und das Rhabarberextract. \* Das Süßholzertract sey von braunschwarzer Farbe, mit schwarzbrauner klarer Auflösung in Wasser. \* Das Weißdornextract, von braunschwarzer Farbe, kleine Krystalle enthaltend, mit etwas dunkler brauner, fast klarer Auflösung in Wasser. \* Das Meerzwiebeletract, von gelbbrauner Farbe, glänzend und zähe,

mit in Wasser brauner klarer Auflösung. \* Das Löwenzahnextract, von schwarzer Farbe, mit in Wasser schwärzlicher, klarer Auflösung.

Die Eigenschaften der genannten Extracte im guten wirksamen Zustande sind im Obigen bereits auf eine solche Weise angegeben, daß nur noch wenig über dieselben zu bemerken ist. Das Wermutbertract hat einen salzigbittern, etwas aromatischen Geschmack, und riecht nach Wermuth. Das Cardobenedictenertract schmeckt reiner bitter, enthält etwas Salpeter. Das Kamillenertract hat einen schwachen Kamillengeruch, und einen schwach bitterlichen, etwas salzigen, kamillenartigen Geschmack. Das Bittersüßertract hat eine braungelbe Farbe, ist glänzend, durchsichtig, von bitterlich-süßem, zugleich etwas scharfem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche. Das Erdrauchertract hat einen salzigbitterlichen Geschmack, und zeigt auf dem Boden der Standgefäße gewöhnlich eine mehr feste, griesliche Beschaffenheit von den eingemengten SalzkrySTALLen. Das Enzianertract ist röthlichbraun, durchscheinend, von einem angenehmen süßlichen Geruche, wie getochte Wäsaunen, und von einem nicht unangenehm bitteren Geschmacke. Das Süßholzertract, aus den Wurzeln selbst bereitet, empfiehlt sich vorzüglich zur medicinischen Anwendung, und hat einen reinern Lakriengeruch und Geschmack, als selbst der gereinigte käufliche Lakrienzaft. Nach Trommsdorff (Taschenbuch für 1827. S. 1.) läßt sich die Süßholzwurzel ebenso leicht mit kaltem als mit kochendem Wasser ausziehen. Mit kochendem Wasser wird nur eine unbedeutende Kleinigkeit mehr erhalten; bei dem kalten Ausziehen erspart man das Feuermaterial, und erhält überdies ein von schleimigen Theilen reineres Extract. Eine zweimalige Ausziehung mit kaltem Wasser scheint hinreichend zu seyn. Das gut bereitete Süßholzertract besitzt keine schwarze Farbe, sondern eine braune, und ist in dünnen Fäden gezogen ganz durchsichtig. Es löst sich vollständig in Wasser auf, ohne etwas abzusetzen. Der Geschmack ist sehr angenehm, weder bitterlich noch scharf; auch riecht es nicht brandig. Es läßt sich zwar durch allmähliges Austrocknen in eine feste, selbst brüchige Masse verwandeln, allein diese zieht schnell wieder Feuchtigkeit an, besonders an einem feuchten Orte. Zum Arzneigebrauche ist ein selbst bereitetes Süßholzertract von fleischer Extractconsistenz vorrätzig zu halten. An Ausbente wird im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$  Extract von einer guten trocknen geschälten Süßholzwurzel erhalten. Das Queckenertract behält viel Schleim und Zucker, und geht daher leicht, wenn es nicht die Consistenz einer Pillenmasse hat, in die weinige Gährung über. Das Weißandornextract hat von den SalzkrySTALLen eine etwas griesliche Beschaffenheit, und einen bittern etwas seifenartigen Geschmack. Das Schafgarbenextract zeigt einen schwach balsamischen Geruch, und besitzt einen salzigscharfen, dabei herbe bitterlichen Geschmack. Das Rhabarberextract hat den eigenthümlichen Rhabarbergeruch und Geschmack und eine dunkel braungelbe Farbe. Es

Ist nicht so leicht dem Schimmeln unterworfen, als ein durch Kochen  
 bereitetes Rhubarberextract, doch ist es nicht so haltbar, wie die andern  
 Extracte, und muß daher zur Dicke einer Pflanzmasse abgedampft seyn.  
 Mit Wasser giebt es eine braungelbe Auflösung, die durch Kalt dunkel  
 braunroth wird. Das Seisenertract hat eine rothbraune Farbe, ist durch-  
 scheinend, und besitzt einen anfänglich angenehm süßlichen, hintennach  
 unangenehm scharf traxenden Geschmack. Es löst sich in Wasser voll-  
 kommen klar auf. Das Meerzwiebeltract ist glänzend, zähe, und zeigt  
 den widerlichbittern Geschmack der Meerzwiebel im hohen Grade. Das  
 Löwenzahnertract besitzt einen bitterlichen seifenartigen, das Fiebertwe-  
 extract einen rein bittern Geschmack.

**Extractum Aconiti. Eisenhütleinextract.**

Nimm: Eisenhütleinkraut ein Pfund.  
 Zerschnitten gieße darauf  
 rectificirten Weingeist fünf Pfund,  
 Digire sechs und dreißig bis acht und vierzig Stun-  
 den hindurch, presse aus, und stelle den ausgepreßten und fil-  
 trirten Saft bei Seite. Auf den Rückstand gieße  
 heißes gemeines Wasser zehn Pfund,  
 und stelle es sechs und dreißig bis acht und vierzig  
 Stunden hindurch, unter öfterm Umrühren, hin. Presse aus.  
 Dann bringe die wäßrige Flüssigkeit bei mäßiger Hitze bis auf  
 den dritten Theil zurück, und mische, wenn sie erkaltet ist, hinzu  
 rectificirten Weingeist,  
 so lange sie davon getrübt wird. Stelle es bei Seite, bis das  
 Gemisch klar geworden seyn wird, dann befreie es durch Klar-  
 abgießen und Filtriren von dem Bodensatze, und ziehe, nach  
 Hinzumischung der oben angegebenen Tinktur, durch gelinde  
 Destillation den Weingeist ab. Das Rückständige werde endlich  
 im Wasserbade zur Dicke des Wermuthextracts verdampft. Be-  
 wahre es gut und mit Voracht auf.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

- Extractum Angelicae, Angelikertract,**
- Arnicae radiceis, Wohlverleiwurzeltract,**
- Aurantium corticum, Pomeranzenschä-**  
**lenextract,**
- Belladonnae, Belladonnaertract,**  
 (aus dem Kraute),

**Extractum Calami**, Kalmusextract,  
**Chinae spirituosum**, geistiges Chinaextract,  
**Colocynthis**, Koloquintensextract,  
 aus dem Wusse ohne Saamen,  
**Colombo**, Colomboextract,  
**Helenii**, Manteextract,  
**Helleborinigr**, Schwarznießwurzelextract,  
**Levistici**, Liebstöckelextract,  
**Pimpinellae**, Bibernellerextract,  
**Senegae**, Senegaextract.

Sie müssen gut aufbewahrt werden, zugleich auch mit Vorsicht das Belladonnensextract.

**Anmerkung.** Alle diese Extracte müssen eine mehr oder weniger trübe Auflösung geben, mit Ausnahme des Pomeranzenschalenextracts und des Bibernellerextracts, deren Auflösung klar seyn muß. Sie müssen von einer schwarzbräunlichen Farbe seyn, mit Ausnahme des Angelik-, Wohlverleib-, Colombo- und Bibernellerextracts, die eine blässere Farbe haben, sowie auch des Eisenhütlein- und Belladonnaextracts, welche eine grünliche Farbe besitzen.

Der Bereitung dieser Extracte liegt die Ansicht zum Grunde, daß nur die im wäßrigen Weingeiste auflösblichen Pflanzstoffe als die arzneiliche Wirksamkeit derselben bedingend anzusehen seyen, und daher auch nur diese die Bestandtheile der hier angegebenen Extracte ausmachen sollen, und es ist keinem Zweifel unterworfen, daß die auf diese Weise bereiteten Extracte zu den vorzüglich wirksamen Arzneimitteln gezählt werden müssen. Hinsichts des Eisenhütlein- und Belladonnaextracts ist noch zu bemerken, daß auch Extracte aus dem frisch ausgepressten Saft dieser Pflanzen vorräthig gehalten werden sollen, bei der ärztlichen Verordnung also hierauf Rücksicht zu nehmen und anzugeben ist, welches von den beiden Extracten dispensirt werden solle. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den aus dem trocknen oder dem frischen Kraute auf die vorgeschriebene Weise bereiteten Extracten möchte jedoch nicht anzunehmen seyn, da aus beiden Extracten die unwirksamen Bestandtheile entfernt sind, vorausgesetzt, daß gehörig getrocknete und gut aufbewahrte, also unverdorrene Kräuter zur Bereitung der Extracte verwendet wurden. Die Auflösung der auf diese Weise bereiteten Extracte muß im Allgemeinen mehr oder weniger trübe seyn, da sie zugleich die in den Pflanzenstoffen vorhandenen harzigen Theile, durch den Weingeist ausgezogen, enthalten. Das Eisenhütleinextract hat eine schwarzgrünliche Farbe, einen

eigenthümlichen Geruch, und einen widerlich bittern reizenden Geschmack. Die Farbe des Angelikertracts ist mehr braun, der Geruch eigenthümlich aromatisch, der Geschmack scharf, etwas gewürzhaft. Das Wohlverleihwurzelextract hat eine dunkelbraune Farbe, und einen bitterlich-scharfen, im Schlunde etwas krazenden Geschmack. Die Auflösung ist trübe und hellbraun. Bei Verereitung dieses Ertracts tritt, wie Brandes angezeigt hat, der Uebelstand ein, daß wegen der großen Menge einer in der Aconitwurzel enthaltenen schleimigen oder vielmehr gallertartigen Substanz, beim Vermischen des wäßrigen Auszuges mit dem geistigen, eine dickliche gallertartige, ziemlich weiße und sehr aufgequollene Masse erhalten wird, welche die Absonderung der Flüssigkeit außerordentlich erschwert, so daß auch nach mehreren Tagen von der aufgequollenen Masse fast nichts abtröpfelt, daher denn für diesen Fall das vorgeschriebene Verfahren weniger geeignet, und es nach Brandes besser ist, statt des Wassers nochmals mit Weingeist auszuziehen. Das Pomeranzenschalenextract ist braun von Farbe, von deutlichem Pomeranzengeruche und von angenehm bitterm Geschmace. Das dunkel braungrünliche Belladonnenextract, von unangenehmem Geruche und nauseaß bitterlichem, etwas salzigem Geschmace, wird sowohl innerlich in irgend einem destillirten Wasser aufgelöst, tropfenweise verordnet, als auch äußerlich angewandt, nämlich Pflastern und Salben beigemischt. Das Kalmusertract, von schwarzröthlicher Farbe, von dem im Kalmus enthaltenen an der Luft sich rothsärbenden Extractivstoffe herrührend, riecht nach Kalmus und besitzt einen brennend aromatisch-bittern Geschmack. Das geistige Chinaextract hat eine dunkel braunrothe Farbe, den eigenthümlichen Geruch und Geschmack im hohen Grade; es giebt eine sehr trübe Auflösung von der Farbe einer dunkeln Chinaabkochung. Das schwarzbraune Koloquintenextract besitzt die Bitterkeit der Koloquinten im höchsten Grade. Das Colomboextract zeigt eine etwas grünlichbraune Farbe, einen eigenthümlichen Geruch, und einen sehr bittern, etwas scharf nauseaßen Geschmack. Die Farbe des Alantextractes ist braun, der Geruch gewürzhaft, der Geschmack scharf krazend bitterlich. Das Schwarznießwurzelextract hat eine schwarzbraune Farbe, und scharfen, bitterlichen, ekelhaften Geschmack. Das Liebstöckelextract läßt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Liebstöckels erkennen; ein Gleiches gilt von dem Vibernellextract. Das Senegaextract hat eine glänzend schwarzbraune Farbe, besitzt den eigenthümlichen Geschmack der Senegawurzel im höchsten Grade, und verursacht wie diese einen äußerst unangenehmen Reiz im Schlunde.

Die bei Belladonnaextract vorgeschriebene vorsichtige Aufbewahrung ist wohl auch auf das Eisenhütleinextract auszudehnen.

**Extractum Aconiti Herbae recentis. Eisenhütlein-**  
**extract des frischen Krautes.**

(Succus inspissatus Aconiti. Eingedickter Saft des Eisenhütteleins.)

Das Frische Eisenhütteleinkraut werde unter Besprengung mit ein wenig gemeinen Wassers, in einem steinernen Mörtel zerstoßen und ausgepreßt. Der ausgepreßte Saft werde so heiß gemacht, daß er aufzuwallen anfängt, dann werde er von den ausgeschiedenen Stoffen durch Coliren abgefondert, und im Wasserbade zur Honigdickte verdampft. Auf die ausgeschiedenen mit dem ausgepreßten rückständigen Kraut gemengten Stoffe werde aufgegoßen höchst rectificirter Weingeist soviel, daß es das Doppelte sowohl von den ausgeschiedenen Stoffen als von dem ausgepreßten Kraute betrage. Sie werden vier und zwanzig Stunden hindurch in einem verschlossenen Gefäße digerirt, und nach der Digestion ausgepreßt. Die ausgepreßte und colirte Flüssigkeit unterwirft der Destillation bis zur Hälfte; der Rückstand werde bis zur Honigdickte verdampft, und nachdem der concentrirte Saft des Krautes hinzugesetzt worden, durch eine neue Verdampfung bis zur Consistenz einer Pilsenmasse gebracht. Bewahre es gut und vorsichtig auf.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

- Extractum Belladonnae**, Belladonnaextract,  
 \* — **Calendulae**, Ringelblumenertract,  
 aus dem Kraute mit den Blumen,  
 — **Chelidonii**, Schöllkrautertract,  
 \*\* — **Cicutae virosae**, Wasserstierlings- und  
 — **Conii maculati**, Erdsstierlingsextract,  
 beide aus dem vor dem Blühen gesamm-  
 melten Kraute,  
 — **Digitalis**, Fingerhutextract,  
 — **Gratiolae**, Gnadenkrautertract,  
 — **Hyoseyami**, Pilsenkrautertract,  
 — **Lactucae virosae**, Giftlattigertract,  
 \* — **Pulsatillae**, Ruchenschöllenertract,

Extractum Stramonii Herbae, Stechapfelkrautertract,  
\* — Vitis Pampinorum, Weinrebenextract,

welche gut (das Belladonna-, Erdschierlings-, Bilsentraut- und \* Stechapfelkrautertract zugleich auch vorsichtig) aufbewahrt werden müssen.

Anmerkung. Alle diese Extracte müssen eine grünlische Farbe, den Geschmack, das Erdschierlings- und Bilsentrautertract aber auch den Geruch des Vegetabilis haben, aus welchem sie bereitet sind. \* Das Ringelblumenertract und \* das Stechapfelkrautertract müssen von schwarzgrünlicher, \* das Küchenschöllenertract von schwarzer und \* das Weinrebenextract von grüner Farbe seyn. In Wasser werden sie mit trüber Auflösung aufgelöst, \* das Küchenschöllenertract mit schwärzlichbrauner, trüber, \* das Ringelblumenertract, \* das Stechapfelkrautertract und \* das Weinrebenextract mit grüner trüber Auflösung. Das Erdschierlingsextract ist oft mit kleinen Krystallen gemengt.

Die hier vorgeschriebene Bereitungsweise der narkotischen Extracte (der narkotischen Dicksäfte) ist von der in der vorigen Pharmacopöe vorgeschriebenen wesentlich verschieden, nämlich dadurch, daß jetzt auch hier nur die wirksamen Pflanzenstoffe in die Extracte eingehen und Bestandtheile derselben werden, dagegen die als unwirksam anerkannten Bestandtheile der ausgepressten Pflanzensäfte, der Eiweißstoff und das Sahmehl, ausgeschlossen bleiben. Bei der ärztlichen Verordnung der nach der neuen Pharmacopöe bereiteten narkotischen Extracte wird also, auf die größere Wirksamkeit derselben Rücksicht zu nehmen seyn. Damit die bei Gerinnung des Eiweißstoffes etwa eingehüllten wirksamen Bestandtheile nicht verloren gehen und dem Extracte entzogen werden, müssen die beim Aufkochen des Pflanzensaftes gerinnenden Theile zugleich mit dem ausgepressten Kraute mit Alkohol digerirt werden, so daß durch diese zweckmäßige Bereitungsweise den Kräutern gewiß alle arzneilich wirksamen Stoffe entzogen werden. Die Abziehung des Weingeistes von den Tincturen muß aber bei gelinder Wärme geschehen, und darf auch nur bis auf die Hälfte der Flüssigkeit gehen, damit nicht die concentrirte Flüssigkeit einen hohen Temperaturgrad annehme, welcher nachtheilig auf die Bestandtheile des Rückstandes einwirken, und eine wenigstens theilweise Zersetzung derselben veranlassen könnte. Die fernere Verdampfung darf durchaus nie anders als im Wasserbade geschehen; denn wenn schon die Verdampfung der gewöhnlichen Auszüge zur Extractconsistenz über freiem Feuer, der Vorschrift gemäß, nicht stattfinden darf, so würde ein solches Verfahren bei den narkotischen Extracten aufs höchste zweckwidrig und strafbar seyn, da die narkotischen Bestandtheile der Vegeta-

bilien schon durch gelindere Wärmegrade zerwürt werden, als die andern Bestandtheile. Statt eines höchst wirksamen Extractes, welches von dem Arzte mit Vorsicht und in kleiner Dose verordnet wird, würde ein unschädliches Mittel dargestellt, welches gerade durch seine Unschädlichkeit in dringenden Fällen den größten Nachtheil bringen würde. Erfordern also im Allgemeinen die Extracte die größte Aufmerksamkeit bei ihrer Bereitung, so ist dieses bei den narkotischen Extracten noch weit mehr der Fall, und kein gewissenhafter Apotheker wird sich einem Vorwurfe, der ihn in dieser Hinsicht treffen könnte, aussetzen.

Die narkotischen Kräuter sollen aber, wie die Pharmacopöe ausdrücklich vorschreibt, nur von den wildwachsenden, nicht von den cultivirten genommen werden: mehrere der hier aufgeführten narkotischen Pflanzen, als Eisenhütlein, Belladonna, Digitalis, Gratiola, selbst Gifflattig, wachsen indessen nicht in allen Gegenden, und der Apotheker befindet sich in dem Falle, daß er der Vorschrift unmöglich vollständig genügen kann, er soll diese Präparate selbst bereiten, und doch kann er sich den Stoff dazu nicht verschaffen. Es bleibt in diesem Falle nichts übrig, als entweder diejenigen narkotischen Extracte, wozu die Pflanzen in seiner Gegend nicht einheimisch sind, auf dem Wege des Handels zu beziehen, oder dieselben aus den getrockneten Pflanzen zu bereiten. Der erstere Ausweg ist nur dann zulässig, wenn die Extracte aus der natürlichen Heimath der Pflanzen mit der völligen Ueberzeugung bezogen werden können, daß bei Bereitung derselben nach Vorschrift der Pharmacopöe und mit der nöthigen Sorgfalt verfahren worden sey; sicherer ist der zweite Ausweg, die Pflanzen aus ihrer Heimath im frisch getrockneten Zustande zu beziehen, wo der Apotheker Gelegenheit hat, sich von der Güte der Vegetabilien durch den Augenschein zu überzeugen, ehe er sie zur Extractbereitung verwendet (dergleichen narkotische Kräuter, wie ich sie aus der Waarenhandlung des Herrn Batta in Prag erhalten habe, zeigen durch den Augenschein, daß bei Einsammlung und Trocknung derselben mit ganz vorzüglicher Sorgfalt verfahren worden.). Aus solchen gut getrockneten narkotischen Kräutern, nach der bei Extractum Aconiti gegebenen Vorschrift, selbst bereitete Extracte möchten den aus frischen Kräutern bereiteten Dickäften an Wirksamkeit wohl nicht nachstehen, sicher dieselben aber übertreffen, wenn man die in Gärten gezogenen Pflanzen zur Bereitung der Dickäfte verwenden wollte.

Die Farbe der aus frischen Pflanzen bereiteten Dickäfte ist im Allgemeinen, wegen des beigemischten grünen Sämeßls, und auch wegen des Chlorophylls, mehr grünlich als bei den Extracten. Das Eisenhütlein- und Belladonnaextract weichen auch wohl nur dann von den bereits erwähnten Extracten etwas ab. Das Ringelblumenextract hat das Ansehen, in welchem es, als mit vorzüglichen Heilkräften begabt, eine Zeitlang gestanden hat, nicht behaupten können. Das Schöllkrauterextract hat einen scharfen Geruch und einen bitterlichen, etwas ekelhaften, scharfen Geschmack. Das Wasserschierlingsextract zeigt durch Geruch und Geschmack, daß es die

narkotischen Kräfte der Pflanze im hohen Grade besitze, daher es auch von vielen Aerzten neben dem Erdschierlingsextracte verordnet wird, welches sich durch den betäubenden Schierlingsgeruch zu erkennen giebt. Das Fingerhütertract besitzt einen ekelhaften, scharf bitterlichen Geschmack. Das Gnadenkrautertract ist von sehr bitterm, scharfem und widerlichem Geschmacke. Das Bilfenkrautertract hat einen widrigen durchdringenden Geruch und einen bitterm, scharfen Geschmack. Schon das frisch bereitete Extract giebt, wenn es mit äzendem Kali oder Kalk zusammengerieben wird, einen ammoniakalischen Geruch von sich; bei längerem Aufbewahren zeigt das Extract eine beträchtliche Menge freies Ammoniak. Im frischen Saft ist das Ammoniak wahrscheinlich an eine Pflanzensäure gebunden. Das Gifflattigertract riecht widrig, schmeckt bitter und scharf. Das Küchenschöllenextract ist geruchlos, und zeigt im Geschmack kaum noch eine Schärfe, die aber bei dem Stechapfelkrautertract sehr deutlich hervortritt.

Durch das Weglassen des Eiweißstoffes aus den narkotischen Extracten ist auch für die größere Haltbarkeit derselben gesorgt, die jetzt nicht mehr so leicht, wie früher, dem Schimmeln ausgesetzt sind. Häufig erzeugte sich in Folge der Umänderung der Bestandtheile ein ammoniakalisches Salz in den narkotischen Extracten, welches dieselben mit kleinen Krystallchen reichlich erfüllte. Die vorsichtige Aufbewahrung möchte wohl auch auf das Eisenhütlein, Schöllkraut, Wasserschierlings, Fingerhut, Gnadenkraut, Gifflattigertract auszudehnen seyn.

### Extractum Aloës. Aloëextract.

Nimm: glänzende Aloë ein halbes Pfund.

Zu Pulver gebracht gieße darauf

destillirtes Wasser zwei Pfund.

Macerire, unter öfterm Umrühren, acht und vierzig Stunden hindurch, und die durch Absetzenlassen gereinigte und colirte Flüssigkeit verdampfe im Wasserbade zur Consistenz einer Pillemasse, dann nimm sie heraus und trockne sie bei gelinder Wärme zu einer Dichtigkeit aus, daß sie gepulvert werden kann.

Es sey von brauner Farbe, naß gemacht mit gelber Farbe abshmüzend, von dem Geschmacke der Aloë.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

### Extractum Myrrhæ, Myrrhenextract,

welches rothbraun, an den Rändern durchscheinend, in Wasser mit fast klarer Auflösung löslich, von dem Geruche und Geschmacke der Myrrhe seyn muß; und

## Extractum Opii, Opiumtract,

welches braun, glänzend, naßgemacht mit gelb-brauner Farbe abschmuckend, von dem Geruche, vorzüglich aber von dem Geschmacke des Opiums seyn muß. Es werde vorsichtig aufbewahrt.

Bei der Alos und Myrrhe darf eine Ausziehung mit Wasser in der Wärme nicht angewandt werden, weil mit Hülfe der Wärme zugleich ein Theil der harzigen Bestandtheile dieser Pflanzenstoffe aufgenommen werden würde, die Extracte aber nur die in Wasser auflösblichen gum-migen Theile enthalten sollen. Das Opiumtract enthält zwar größtentheils die wirksamen Bestandtheile des Opiums (1. Th. S. 748.), doch ist das bloße Wasser nicht vermögend, dem Opium alle wirksamen Bestandtheile zu entziehen, und ein Theil Morphin bleibt ungelöst zurück, daher der Rückstand von der Bereitung des Opiumtractes noch mit Vortheil zur Morphingewinnung benutzt werden kann. Das Opiumtract ist daher auch in seinen Wirkungen gelinder als das Opium selbst.

## \* Extractum Aloës Acido sulphurico correctum.

Durch Schwefelsäure verbessertes Aloëtract.

Nimm: Aloëtract vier Unzen.

Löse sie auf in

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers.  
Der Auflösung mische tropfenweise und vorsichtig hinzu  
eine halbe Unze der käuflichen rectificirten  
Schwefelsäure.

Dann werde es durch Verdampfung zur Consistenz einer Pille-masse zurückgebracht.

Es sey von schwarzer Farbe, von im Wasser schwarzbrauner trüber Auflösung.

Dergleichen Correctionen des einen Stoffes durch den andern stammen eigentlich noch aus den Zeiten der Alchemie her, die es sich eben zur Aufgabe gestellt hatte, die natürliche Beschaffenheit der Dinge zu verbessern. Mit Recht ist nun ein solches Verfahren längst aufgegeben worden; so lange indessen die Aerzte in ein so verbessertes Extract Vertrauen setzen, muß es von dem Apotheker bereitet werden, wobei nur durch vorsichtiges Zutropfen der concentrirten Schwefelsäure zu der Auflösung der zu großen Erhitzung der Mischung und dem Zerspringen des Glasgefäßes vorgebeugt werden muß.

## Extractum Cascariillae. Cascariiltract.

Nimm: Klein zerstoßene Cascarillrinde ein Pfund.

Gieße auf

sechzehn Pfund gemeinen Wassers.

Roche ab, bis acht Pfund zurückbleiben, und colire. Den Rückstand koche von neuem mit

sechzehn Pfund gemeinen Wassers

bis zur Hälfte ab, und wiederhole die Abkochung, so oft es nöthig seyn wird. Dann werden die zusammengemischten, durch Absiehlenlassen und Klarabgießen gereinigten Flüssigkeiten verdampft, bis vier Pfund übrig bleiben, und diese bringe im Wasserbade zur Dicke des Vermuthextracts. Bewahre es gut auf.

Auf dieselbe Weise werden bereitet und aufbewahrt:

**Extractum Chinae fuscae, Braunchinaextract,**

von brauner Farbe, mit im Wasser trüber bräunlichweißer Auflösung,

— **Chinae regiae, Königschinaextract,**

von rothbrauner Farbe, mit in Wasser trüber, bräunlichweißer Auflösung,

\* — **Ligni Campechiensis, Campecheholzertract,**

trocken, glänzend, von röthlichschwarzer Farbe, mit in heißem Wasser fast klarer braunrother Auflösung,

— **Guajaci Ligni, Guajakholzertract,**

von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser ein wenig trüber brauner Auflösung,

— **Nucis vomicae, Krähenaugenextract,**

von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser trüber grünlichweißlicher Auflösung,

— **Quassiae Ligni, Quassienholzertract,**

von graubrauner Farbe, oft mit kleinen Krystallen vermischt, mit in Wasser trüber brauner Auflösung,

\* — **Ratanhae, Ratanhaextract,**

trocken, glänzend, von schwarz-rothbrauner Farbe, mit in heißem Wasser braunrother, trüber Auflösung, und

**Extractum Salicis, Weidenextract,**

von braunschwarzer Farbe, mit in Wasser ein wenig trüber rothbrauner Auflösung, von eigenthümlichem Geruche.

Bei Bereitung des Guajakholz- und des Quassienholzertractis werde gegen das Ende der Verdampfung ein wenig höchst rectificirter Weingeist zugesetzt, und die Verdampfung fortgesetzt, daß es ein Extract von gleichförmiger Consistenz werde.

Manche Heilmittel aus dem vegetabilischen Reiche halten die als wirksam anerkannten Bestandtheile so hartnäckig zurück, daß diese selbst durch mehrmaliges Infundiren ihnen nicht entzogen werden können, daher ein wiederholtes Auskochen erforderlich ist, um wirklich wirksame Extracte aus denselben zu bereiten. Zu diesen Heilstoffen gehören vorzüglich Hölzer und Rinden, bei denen die Siedehitze um so eher anwendbar ist, als sie gerade nicht viel von flüchtigen Bestandtheilen enthalten, oder, wo dieses auch der Fall ist, diese doch nicht zu den vorzugsweise wirksamen Bestandtheilen dieses vegetabilischen Stoffes zu gehören scheinen, wie z. B. bei der Cascarillrinde, die bei der Destillation wirklich ein ätherisches Del ausgiebt. Um dieser Rinde aber alle extractiven Theile zu entziehen, mußte Trommsdorff (1. Th. S. 240.) sieben Abkochungen anstellen. Die Cascarillrinde enthält eine ansehnliche Menge Harz, welches wahrscheinlich mit zu den wirksamen Bestandtheilen der Rinde gehört, daher man denn auch vorgeschlagen hat, bei der Bereitung des Extracts aus dieser Rinde die Ausziehung derselben mit Weingeist und Wasser (wie bei Extractum Aconiti) zu bewirken. Indessen werden in der Siedehitze auch vom Wasser die harzigen Theile vermittelt der extractiven Theile aufgenommen, und davon erhält das Extract ein griesliches Ansehen. Die Farbe desselben ist braunroth, der Geruch angenehm cascarillartig, der Geschmack gewürzhalt bitter, in Wasser giebt es eine trübe, röthlichbraune Auflösung. Auch die braune Chinarinde giebt nur nach wiederholten Abkochungen ihre extractiven Theile an das Wasser ab, und so wie bei der Bereitung der Chinaalkaloide die Chinarinden durch Wasser mit einem Zusatz von Säure ausgezogen werden, so hat auch Hermbstädt empfohlen, um die Chinaextracte wirksamer zu machen, die Ausziehung der Rinden zu diesem Zwecke mit einem Zusatz von Acetum concentratum zu bewirken; indessen darf von der Vorschrift der Pharmacopöe nicht abgegangen werden. Das Chinaextract, von dem man 4 Unzen aus 16 Unzen Rinde erhält, hat den stark bitteren Chinageschmack, und ist gewiß ein sehr wirksames Präparat. Es kommt bisweilen ein Chinaextract im Handel vor, welches aus England gebracht wird, und seiner Vortrefflichkeit wegen sehr gerühmt wird. Es ist von dicklicher Consistenz,

dunkler Farbe, durchsichtig, und soll, wie vermuthet wird, in Amerika aus der frischen Rinde gezogen, und bei Sonnenwärme an der Luft eingedickt werden. Es ist im Munde sehr auflöslieh, ist frei von allem Brenzlichem, von reinem Chinageruche und Geschmacke, und giebt mit Wasser eine Auflösung, die alle Eigenschaften einer Abkochung der besten China zeigt. Das Königschinaextract ist, mit Ausnahme der kleinen Abweichungen in der Farbe, von dem Extracte aus der braunen China den äußern Eigenschaften nach nicht verschieden. Das Campechholzextract muß, um das Verderben zu verhüten, in trockner Gestalt aufbewahrt werden, es hat einen süßlichen etwas zusammenziehenden Geschmack. Das Guajakholzextract enthält sehr viele harzige Theile, deren Ausscheidung dadurch verhütet werden muß, daß man beim Verdampfen gegen das Ende etwas Alkohol hinzusetzt, und die Masse gut durcheinander mischt; doch behält das Extract ein griesliches Ansehen. Das Krähenaugenextract hat eine graubraune Farbe, und ist von durchdringend bittern, lange im Munde anhaltendem Geschmacke. Wegen der vielen schleimigen Bestandtheile ist es sehr dem Verderben unterworfen, daher es von starker Consistenz oder gewöhnlich in Pulverform aufbewahrt wird. Auch hier hat Hermbstädt erinnert, daß die bloße Extraction mit Wasser wenig nütze, indem dadurch nur das igasursäure Strychnin aufgelöst, die große Masse des nicht gesäuerten Strychnins aber nicht aufgenommen werde; auch hier empfiehlt er daher einen Zusatz von Essigsäure. Bei der Bereitung des Quassienholzextracts sind die Versuche von Trommsdorff (1. Th. S. 209) sehr zu berücksichtigen, aus denen folgt, daß ein zu oft wiederholtes Ausfochen des Holzes nicht anzurathen ist, und daß ein zweimaliges Ausfochen desselben nach vorgängiger, 24 Stunden hindurch fortgesetzter Maceration das reinste, beinahe ausschließend aus bitterm Extractivstoffe bestehende, von den größtentheils unwirksamen Salzen freie Extract gebe. Ein gutes Quassienholzextract darf nach Trommsdorff nicht körnig oder grieslich seyn, es muß eine dunkel gelbbraune Farbe, einen äußerst bitterm Geschmack haben, und sich im Wasser mit braungelber Farbe auflösen. Das durch wiederholtes Ausfochen bereitete Quassienholzextract ist grieslich, hat neben dem sehr bitterm einen etwas salzigen Geschmack, und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Nach Dörfurth soll dieses mit der Zeit zu einer lichtgelb-bräunlichen festen Masse eintrocknen, in welcher sich würfliche Krystalle zeigen. Nach Vassal enthält das Extract sowie die Rinde ein ammoniakalisches Salz, welches sich beim Zusammenreiben mit Aetzkali deutlich durch den Geruch zu erkennen giebt. Dieser salzigen Bestandtheile wegen muß dieses Extract ganz vorzüglich von allen kupfernen Geschirren entfernt gehalten werden, deann wenn hiergegen gefehlt worden, so ist das Extract unfehlbar kupferhaltig. Das selbst bereitete Matauhaextract ist von dem künstlichen nicht besonders verschieden. Das Weidenertract zeigt einen besondern Geruch, fast wie frischer Urin, es schmeckt adstringirend, zuletzt süßlich.

386 Extr. Chin. fusc. frig. par. — Valerian. frig. par.

**Extractum Chinae fuscae frigide paratum.** Kalt  
bereitetes Braunschinaextract.

Nimm: in ein gröbliches Pulver gebrachte braune China-  
rinde ein Pfund,

destillirtes Wasser, soviel als genug,

daß das Wasser bis einen Zoll hoch über dem Pulver stehe.

Lasse sie unter öfterm Umrühren acht und vierzig  
Stunden hindurch stehen, und dann werde die Flüssigkeit aus-  
gepreßt. Diese Operation werde zwei- bis dreimal wiederholt.  
Die ausgepreßten und colirten Flüssigkeiten werden im Wasser-  
bade gelind zur Consistenz eines Honigdickefastes verdampft. Die  
erfaltete Masse verdünne

mit einer solchen Quantität destillirten Wassers,  
daß sie filtrirt werden kann. Nach dem Filtriren durch Löschpa-  
pier werde die Flüssigkeit wieder im Wasserbade zur Consistenz  
eines Honigdickefastes verdampft, und die Operation wiederholt,  
bis das Extract mit klarer Auflösung aufgelöst wird. Bewahre  
es in gut verstopften gläsernen Gefäßen.

Es sey braun, mit Wasser eine klare rothbraune Auflösung  
gebend. Gemeinlich setzt es einen krystallinischen Bodensatz ab.

Auf dieselbe Weise werden bereitet und aufbewahrt:

**Extractum Chinae regiae frigide paratum.** Kalt  
bereitetes Königschinaextract,

dem vorigen ähnlich, und

**Extractum Valerianae frigide paratum.** Kalt berei-  
tetes Baldrianextract,

von braunschwarzer Farbe, im Wasser mit klarer  
brauner Auflösung auflöslich.

Die Chinaalkaloide, welche sich als die vorzüglich wirksamen Bestand-  
theile der Chinarinden ausgewiesen haben, sind zwar in der salzartigen Ver-  
bindung, in welcher sie sich in den Rinden befinden, für sich selbst ziem-  
lich auflöslich in kaltem Wasser, indessen werden sie von dem im Wasser  
fast unauflöslichen rothen harzartigen Farbestoffe und von der fetten Ma-  
terie so sehr geschützt, daß das Wasser sie kaum angreift. Doch enthält  
der Auszug etwas färbende Materie und eine geringe Menge Chinaalka-  
loidsalz, Gummi und chinasauren Kalk u. s. w. Durch das öftere Auflö-

fen und Filtriren, um ein ganz klares Extract zu erhalten, wird noch immer mehr von dem unauflöslich gewordenen Chinaroth, mit Alkaloid verbunden, ausgeschieden, so daß das Extract wohl schwerlich hierdurch an Wirksamkeit gewinnen wird. Indessen kann es Fälle geben, wo es dem Arzte weniger um die Alkaloidsalze als um die andern Bestandtheile der China zu thun ist, und hierüber kann nur allein ärztliche Erfahrung entscheiden. Die von der Bereitung der kalt bereiteten Chinaextracte rückständigen Rinden können noch auf Gewinnung der Chinaalkaloide benutzt werden. Die kalt bereiteten Chinaextracte haben einen bitter-säuerlichen, wenig zusammenziehenden Geschmack, und müssen ihrer flüssigen Consistenz wegen in Stöpselgläsern, am besten mit eingeriebenen Glasstöpseln, verwahrt werden. Bei langer Ruhe lassen sie deutliche Krystalle absetzen, welche chinasaurer Kalk sind. Das Baldrianextract hat bei vorsichtiger gelinder Abkochung noch ganz den Geruch und Geschmack der Wurzel.

### Extractum Ferri pomatum. Aepfeleisenextract.

Nimm: Eisen in Nägeln oder in Drähten ein Pfund,  
Saft von reifen abgeschälten säuerlichen Aepfeln  
vier Pfund.

Unter öfterm Umrühren werden sie einige Tage hindurch digerirt. Hernach werden sie bei gelindem Feuer bis zur Hälfte eingekocht. Die durch Leinwand colirte Flüssigkeit werde durch Absetzenlassen und Klarabgießen gereinigt, und im Wasserbade zu der Dicke des Wermuthextracts gebracht.

Es sey von grünlichschwarzer Farbe, in Wasser mit klarer schwarzer Aufösung auflöslich, von süßem zuletzt sehr zusammenziehendem Geschmacke, und angenehmen nicht saurem Geruche.

Die geschälten säuerlichen Aepfel werden auf einem Reibeisen zerrieben, und der Saft ausgepreßt, welcher nun mit dem Eisen in vorgeschriebener Menge in Digestion gesetzt wird. Man kann aber auch den Aepfelbrei mit dem sechsten Theile Eisen einige Tage hindurch in Digestion lassen, bis sich fein Wasserstoffgas mehr entwickelt, bis die Masse grünlichschwarz geworden ist, und einen stark eisenhaften Geschmack angenommen hat. Dann wird dieselbe in einem eisernen Gefäße  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{4}$  Stunde lang gekocht, colirt und gepreßt. Den Rückstand erhitzt man noch einmal mit etwas Wasser, um demselben möglichst alle auflösblichen Theile zu entziehen, preßt wieder aus, und verfährt mit den Flüssigkeiten nach Vorschrift. Die Anwendung des Aepfelbreies gewährt den Vortheil, daß die schwache Einwirkung des Aepfelsafts durch die in dem Brei vorhandene atmosphärische Luft sehr unterstützt wird, indem das Eisen jetzt leichter durch den Sauerstoff der Luft

oxydirt und in diesem Zustande von dem Saft aufgelöst wird. Mit Vorbedacht sind kleine eiserne Nägel oder Eisendraht, nicht aber Eisenseile, vorgeschrieben worden, weil letztere nur zu häufig kupferhaltig ist, Nägel und Draht aber eine solche schädliche Verunreinigung nicht befürchten lassen. Doch hat man das Extract hierauf besonders zu prüfen, durch eine hineingesteckte blanke Messerklinge, oder indem man einen Theil einäschert, und die Asche auf Kupfer prüft. In einem lange aufbewahrten Extracte findet man oft körnige Krystalle. Der Aepfelsaft enthält Aepfelsäure, auch wohl noch andere Pflanzensäuren, überdem aber schleimige, zuckerartige und extractive Theile; das Eisenextract besteht demnach vorzüglich aus äpfelsaurem und pflanzensaurem Eisenoxydul mit schleimigen, zuckerartigen und extractiven Theilen. Das früher gebräuchliche Extractum ferri cydoniatum ist von diesem Extracte nicht verschieden, da der Quittensaft eine ganz ähnliche Zusammensetzung hat, wie der Aepfelsaft.

\* **Extractum Filicis aethereum.** Aetherisches Farnkrautextract.

Nimm: gepulverte Farnkrautwurzel eine Unze.  
Gieße auf

Käuflichen Schwefeläther acht Unzen.

Setze das Gefäß verschlossen bei Seite, unter öfterm Umschütteln, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen haben wird, und wiederhole die Operation, nachdem die Flüssigkeit klar abgegossen worden. Die gemischten und colorirten Flüssigkeiten werden durch Destillation des Schwefeläthers auf den vierten Theil zurückgebracht, und dann im Wasserbade zur Dicke eines dünnern gelbbraunen Extracts verdampft.

Die Bestandtheile dieses dickflüssigen (aus der frischen Wurzel bereitet) braungrünen Extracts sind im 1. Th. bei Filix angeführt worden. Die Ausbeute an Extract ist verschieden angegeben, aus 1000 Th. Wurzel 60 bis 133 Th.; ich selbst erhielt 125 Th. Hierbei ist nicht allein die Beschaffenheit der Wurzel von großem Einfluß sondern auch, ob das Extract noch mehr oder weniger Aether zurückhält. Nach Vescher ist eine halbe Drachme dieses Extracts hinreichend, jeden Bandwurm abzutreiben, und es wird in Syrup, Nicinusöl oder in Pillen gegeben, wobei es weder Kolik noch Magenschmerz, noch sonst einen Zufall erregt. Die Hälfte der Dosis wird des Abends, die andere am folgenden Morgen, und 2 Stunden nach dieser zwei Unzen Nicinusöl gegeben, da der Wurm zwar getödtet, aber nicht abgeführt wird. Die Wirksamkeit dieses Mittels ist jedoch nicht in allen Fällen bestätigt.

Extract. Graminis liquid. — Taraxaci liquid. 389

**Extractum Graminis liquidum.** Flüssiges Quecken-  
extract.

(Mellago Graminis. Queckenhonigdicksaft.)

Nimm: frische Queckenwurzeln zwölf Pfund.

Zerschnitten zerstoße sie in einem steinernen oder eisernen Mörs-  
fer, unter allmählichem Zusetzen von

neun Pfund gemeinem Wasser.

Presse den Saft aus, reinige diesen durch Absetzenlassen und  
koche ihn bis zur Abscheidung der eiweißartigen Substanz, colire  
und bringe ihn bei gelinder Hitze zur Dicke eines frischen Honigs.  
Bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen an einem Orte von  
mäßiger Temperatur auf.

Es sey schwärzlich braun, mit Wasser eine klare braune  
Auflösung gebend, von süßem Geschmack, von angenehmem  
nicht saurem Geruche.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

**Extractum Taraxaci liquidum.** Flüssiges Löwenzahn-  
extract,

(Mellago Taraxaci, Löwenzahn-Honigdicksaft), wel-  
ches braun seyn, und im Wasser eine klare braune  
Auflösung geben muß (zu welchem Zwecke das Ex-  
tract, wenn es nöthig seyn sollte, nochmals aufge-  
löst und eingedickt werden muß), von bitterlichem,  
nicht saurem Geschmacke.

Anmerk. Die auf diese Weise bereiteten Extracte können nur  
zur Frühlings- und Sommerszeit verlangt werden. Zur Win-  
terszeit dagegen werden sie wie das Vermuthextract bereitet,  
aber die durch Aufguß erhaltenen Flüssigkeiten werden nur zur  
Dicke eines frischen Honigs gebracht.

Diese flüssigen Extracte, und besonders das flüssige Queckenertract, sind  
sehr leicht dem Verderben unterworfen, gehen sehr bald in die saure Gäh-  
rung über, was sich durch Blasenwerfen, sauren Geruch und Geschmack zu  
erkennen giebt. Sie sind daher auch nur zu Frühlingscuren im Gebrauche,  
und lassen sich in dieser Zeit auch gut aufbewahren, ebenso auch frisch  
bereiten. Wenn sie noch zur Sommerszeit verlangt werden, so kann man  
kleine Mengen davon recht gut dadurch bereiten, daß man die durch Auf-

### 390 Extr. Juglandis Nuc. — Nuc. vom. spirit.

guß bereiteten Extracte mit dem vierten oder dem dritten Theile Wasser verdünnt.

#### Extractum Juglandis Nucum. Wallnüsseextract.

Aus den unreifen Wallnüssen, die in einem steinernen Mörser mit ein wenig gemeinem Wasser zerstoßen werden, presse den Saft aus, colire diesen und bringe ihn im Wasserbade zur Dicke einer Pillenmasse. Es werde gut aufbewahrt.

Es sey schwarz, glänzend, die Auflösung in Wasser trübe, schwärzlichbraun.

Die unreifen Wallnüsse, welche auch bisweilen in Zucker eingemacht werden, müssen zur Bereitung des Extractes in den Monaten Juni und Juli, wo sie noch so weich sind, daß sie sich mit einem eisernen Pfriemen leicht durchstechen lassen, gesammelt und in einem steinernen Mörser zerquetscht werden. Der ausgepreste und colirte Saft muß gleich ins Wasserbad gebracht werden, weil eine etwas hohe Temperatur fogleich nachtheilig auf die Bestandtheile des Saftes einwirkt. Das Extract hat einen bitteren herben zusammenziehenden Geschmack.

#### Extractum Nuc. vomicarum spirituosum. Geistiges Krähenaugenextract.

Nimm: geraspelte Krähenaugen, soviel als beliebt,  
höchstrectificirten Weingeist, soviel als hinreichend ist,

daß er die Nüsse (Krähenaugen) bedecke. Digerire, unter öfterm Umschütteln des Gefäßes, sechs und dreißig Stunden hindurch. Dann gieße die Flüssigkeit klar ab und presse den Rückstand aus. Wiederhole die Digestion, bis der Weingeist nicht mehr gefärbt wird, auch keinen Geschmack annimmt. Die zusammengemischten Flüssigkeiten filtrire durch Fließpapier und unterwirf sie der Destillation, bis der vierte Theil zurückbleibt, und diesen verdampfe dann im Wasserbade zur Consistenz eines dickern Extractes. Bewahre es vorsichtig auf.

Es sey von grünbrauner Farbe, mit in Wasser trüber Auflösung von sehr bitterem Geschmache.

Da der vorzüglich wirksame Bestandtheil der Krähenaugen, das Strychnin, sowohl für sich, als auch in seiner Verbindung mit Säuren in Alkohol auflöslich ist, so wird dieses geistige Extract auch ein vorzüg-

Exlr. Rhei compos. Farina Hordei praep. 591

lich wirksames Präparat seyn, und das wäsrige Krähenaugenextract an Wirksamkeit übertreffen, worauf bei seiner Verordnung Rücksicht zu nehmen ist. Mit Recht wird daher auch eine vorsichtige Aufbewahrung des Extractes empfohlen.

Extractum Rhei compositum. Zusammengesetztes  
Rhabarberextract.

(Statt des Extracti catholici und panchymagogi [Crollii].)

Nimm: Rhabarberextract drei Unzen,

Alvöextract eine Unze.

Löse sie bei gelinder Wärme

in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers

auf, und mische hinzu

Salapenseife eine Unze,

in

einer hinreichenden Menge rectificirten Weingeistes

aufgelöst. Dann bringe sie im Wasserbade unter Umrühren zur

Dicke einer Pillenmasse.

Die Farbe sey schwärzlichbraun, die Auflösung in Wasser trübe braungelb.

Anm. Alle Extracte müssen von Kupfer, von den Gefäßen aufgenommen, völlig frei seyn, was durch ein in die Auflösung hineingestecktes polirtes Eisen, welches das Kupfer niederschlägt, entdeckt wird.

Das zusammengesetzte Rhabarberextract muß die angegebene Consistenz einer Pillenmasse haben, weil es sonst leicht verdirbt; es hat einen etelhaft bitteren Geschmack.

\*Farina Hordei praeparata. Präparirtes Gerstenmehl.

Nimm: Gerstenmehl, soviel als gefällig.

Schütte es in einen leinenen Sack, und binde ihn so zu, daß zwischen dem Mehle und der Zubindung ein Raum von ungefähr vier Zoll sey. Der Sack werde in einem passenden Geschirre unterhalb gemeinen Wassers so aufgehängt, daß er die Wände nicht berühre, dann werde das Wasser vierzehn Stunden hindurch ununterbrochen im Kochen erhalten. Die mehllartige Masse nimm heraus, den äußern festen und leicht

gelblichen Theil nimm mit einem Messer weg, den innern aber gut trocken bringe in ein feines röthlichweißes Pulver.

Im ersten Theile S. 547. sind die analytischen Arbeiten der Chemiker über die Gerste angegeben, und auch bereits angeführt, daß das von *Proust* als ein besondrer eigenthümlicher Bestandtheil der Gerste aufgeführte Hordein nicht weiter als ein eigenthümlicher Stoff angesehen werden könne. Nach diesen neueren Erfahrungen können wir also das nach obiger Vorschrift bereitete präparirte Gerstenmehl nicht mehr als Hordein ansehen (*Pfaff's* System der Mat. med. VI. S. 97.), wogegen auch schon zum Theil die große Ausbeute, daß man nämlich von 10 Pfund etwa 7 Pfund wieder erhält, streitet. Schon vor mehreren Jahren hat *Hr. Hofapotheker Friedr. Hagen* in einer Vorlesung, gehalten in der hiesigen physikalisch-medicinischen Gesellschaft, seine Zweifel gegen die oben erwähnte Angabe *Pfaff's* geäußert, und einen von ihm in dieser Hinsicht angestellten Versuch mitgetheilt. Bei der Bereitung des präparirten Gerstenmehls nach der gewöhnlichen, oben angegebenen Vorschrift wurde eine blecherne Büchse mit demselben Gerstenmehle gefüllt, zugelöthet, und gleichfalls in den kupfernen Kessel gegeben, in welchem das in einem leinenen Sacke enthaltene Gerstenmehl dem unausgesetzten Kochen des Wassers die vorgeschriebene Zeit hindurch ausgesetzt wurde. Nach beendigter Arbeit wurde die im Sacke enthaltene Masse von der äußeren Rinde befreit, auch die Blechbüchse aufgelöthet, und nun zeigten der Kern jener Masse und der durchaus ganz gleichförmige Inhalt der Büchse sowohl in ihren äußern Eigenschaften als in ihrem sonstigen Verhalten sich völlig gleich. Bei einer gelegentlichen Wiederholung dieses Versuches habe ich dieselben Resultate erhalten. Dieser Erfolg kann dazu dienen, den Hergang bei der Bereitung des präparirten Gerstenmehls zu erklären. Das siedende Wasser zieht aus den zunächst mit ihm in Verbindung stehenden Theilchen des Mehles die schleimigen, eimeißstoffartigen Theile, das Stärkemehl u. s. w. aus, und bildet mit den äußern Theilen des Mehles um die weiter nach innen befindlichen Theile desselben eine dichte feste Rinde, welche hier dasselbe leistet, als die Rinde von Blech, welche das in der blechernen Büchse befindliche Mehl umgiebt. Es beruht also der Erfolg der Arbeit nicht darauf, daß durch das kochende Wasser einige Bestandtheile des Gerstenmehls entfernt werden, sondern darauf, daß die Hitze des kochenden Wassers, deren ununterbrochene Einwirkung dadurch unterhalten wird, daß man, um das verdampfende Wasser zu ersetzen, nicht kaltes, sondern heißes Wasser nachgießt, die Bestandtheile des Gerstenmehls auf eine solche Art umändert, daß das so zubereitete Gerstenmehl jetzt ein leicht verdauliches Nahrungsmittel wird. Daß aber die verschiedenen Pflanzenstoffe durch die Einwirkung der Wärme wirklich in ihrem Wesen verändert werden, daß das Stärkemehl z. B. durch gelindes Rösten zu einem in kaltem Wasser auflöselichen Gummi werde (1. Th. S.

Fel Tauri inspissatum Ferrum hydrocyanic. 393

75.), ist bekannt genug, daher wir denn auch hier die durch die Wärme hervorgebrachte Veränderung der Bestandtheile des Gerstenmehls erklärlich finden werden.

Das präparirte Gerstenmehl, von Huse land in den Arzneivorrath eingeführt, wird mit Milch abgekocht, als ein leicht verdauliches nährendes Mittel, den an Abzehrungen darniederliegenden Kranken gegeben.

Fel Tauri inspissatum. Eingedickte Ochsen-galle.

Frische Ochsen-galle werde im Wasserbade zur Dicke des Wermuthextracts verdampft. Sie werde an einem kalten Orte in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, damit sie nicht verderbe.

Sie sey von bräunlichgrüner Farbe, mit in Wasser klarer grünlicher Auflösung auflöslich, nicht mit Kupfer verunreinigt, was auf dieselbe Weise wie bei den Extracten erforscht wird.

Man muß recht frische Gallenblasen hierzu verwenden, die Flüssigkeit durchsieben, und die Arbeit des Abdampfens nicht unterbrechen, damit nicht diese thierische Flüssigkeit in Verderbniß übergehe.

\*\*Ferrum hydrocyanicum. Cyanuretum Ferri cum Cyaneto Ferri. Blausaures Eisen. Eisencyanürcyanid. Berlinerblau.

Nimm: kry stallisirtes (reines) schwefelsaures Eisenoxydul soviel als beliebt.

Obse es auf in

einer hinreichenden Menge heißen destillirten Wassers,

und erhitze die in einem gläsernen Kolben enthaltene Auflösung bis zum Sieden. Dann setze in kleinen Antheilen hinzu reine Salpetersäure,

so lange als noch ein Aufbrausen entsteht. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Eisenoxyds werde Schwefelsäure hinzugesetzt, die erhaltene dunkelbraunrothe Auflösung filtrirt und mit Wasser verdünnt. Dann mische hinzu

käufliches blausaures Eisenkali,

in

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst. Den entstehenden dunkelblauen Niederschlag wasche

mit heißem Wasser gehörig aus, sammle ihn auf einem Filter, trockne und bewahre ihn auf.

Das Berlinerblau wurde im Jahre 1710 von einem Fabricanten in Berlin, Namens Diesbach, durch Zufall entdeckt. Er sollte eine gemischte Auflösung von Cochenille, Alaun und Eisenvitriol mit kohlenisaurem Kali fällen, und erhielt dabei einen blauen Niederschlag. Das hierzu angewandte kohlenisaure Kali war von Dippel geliefert, der sich bei seinen Versuchen zur Darstellung des ätherisch-thierischen Oels (*Oleum animale aethereum s. Dippelii*) desselben bedient hatte. Die Bereitung dieses jetzt allgemein verbreiteten Farbestoffes im Großen geschieht dadurch, daß getrocknetes Blut, Haare, Hufe, oder andere thierische Stoffe mit Potasche gemengt, in einem Tiegel von Eisen so lange geglüht werden, bis die flatternden Flammen aufhören, worauf die Masse aus dem Feuer genommen, wohl bedeckt und abgekühlt wird. Man übergießt sie darauf mit Wasser, welches sowohl einen Theil unveränderten Kalis, als auch eine nicht unbedeutende Menge gebildeten Cyankaliums auflöst. Mit dieser Auflösung präcipitirt man eine mit Alaun vermischte Auflösung von Eisenvitriol, wodurch ein blauer Niederschlag erhalten wird, dessen Farbenhöhe von dem ungleichen Ueberschusse an unverändertem Kali in der Lauge, von dem verschiedenen Zusatze von Alaun und von der Oxydationsstufe des Eisens im aufgelösten Vitriol abhängt. Der Zusatz von Alaun geschieht deswegen, damit das freie Kali nicht gelbes Eisenoryd, wodurch die Farbe des Niederschlages grün wird, sondern lieber Thonerde niederschlage, welche der Farbe des Niederschlages nicht so nachtheilig ist. Der Zusatz von Alaun ist also eigentlich als eine Verfälschung anzusehen, und er ist die Ursache, daß das im Handel vorkommende Berlinerblau von sehr verschiedener Farbe ist. Die höchste Güte des Fabricats wird daher dadurch erreicht, daß man den Alaun wegläßt, dem erhaltenen blaugrünen Niederschlage aber durch verdünnte Schwefelsäure das mitniedergeschlagene Eisenoryd entzieht.

Als pharmaceutisches Präparat aber muß das Berlinerblau nach der oben mitgetheilten Vorschrift bereitet werden, wobei man auch geradegu Eisenoryd in verdünnter Schwefelsäure auflösen, oder sich statt des schwefelsauren, auch des salzsauren und salpetersauren Eisenoryds, durch Auflösen des reinen Dryds in der Säure dargestellt, bedienen kann; aus dem letzteren soll nach Raiou das schönste Berlinerblau erhalten werden.

Ueber die Zusammensetzung des Berlinerblaus ist man lange ungewiß gewesen. Proust zeigte zuerst, daß zur Bildung desselben eine Verbindung von cyanwasserstoffsaurem Eisenorydul mit cyanwasserstoffsaurem Eisenoryd nöthig sey, so daß es also nach der Hypothese von cyanwasserstoffsauren Salzen als ein Doppelsalz dieser beiden Dryde zu betrachten ist. Da aber nach Berzelius dergleichen wasserstoffsaure Salze nicht existiren, sondern Haloidsalze sind, d. h. salzartige Verbindungen der elementaren

Stoffe mit den Salzbildern (Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan u. s. w.), so müssen wir auch das Berlinerblau als ein Doppelhalosalz ansehen, bestehend aus Eisencyanür (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenorydul) und aus Eisencyanid (Verbindung des metallischen Eisens mit Cyan, entsprechend dem cyanwasserstoffsauren Eisenoryd). Wenn zu Kaliumeisencyanür (blausaures Eisenskali 1. Th. S. 605.) eine neutrale Auflösung von Eisenchlorid (salzsaurem Eisenoryd) oder salpetersaurem oder schwefelsaurem Eisenoryd gemischt wird, so fällt Berlinerblau zu Boden, und die Neutralität der Flüssigkeit wird nicht verändert, so lange nicht ein Ueberschuß des Eisensalzes hinzugekommen ist. Das im Kaliumeisencyanür an das Cyan gebundene Kalium verbindet sich im ersteren Falle wegen näherer Verwandtschaft mit dem Chlor aus dem Eisenchlorid zu Kaliumchlorid (Chlorkalium, salzsaurem Kali), das Eisen dagegen mit dem Cyan zu Eisencyanid, welches mit dem Eisencyanür aus dem Kaliumeisencyanür vereinigt zu Boden fällt; im zweiten und dritten Falle entzieht das Kalium aus dem Kaliumeisencyanür dem Eisenoryde den Sauerstoff, um als Kaliumoryd, Kali, seiner großen Verwandtschaft zu der Salpetersäure oder Schwefelsäure Genüge leisten und sich mit diesen Säuren zu salpetersaurem oder schwefelsaurem Kali verbinden zu können, wogegen das reducirte metallische Eisen, das Kalium ersetzend, mit dem Cyan sich zu Eisencyanid verbindet, und hier wie dort als Eisencyanürcyanid zu Boden fällt. Da aber das Verhältniß, in welchem sich Kalium mit andern Stoffen verbindet, nicht demjenigen gleich ist, in welchem Eisen Verbindungen eingeht, indem 1 At. Kalium sich mit 1 At. Sauerstoff, mit 1 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan, oder 1 At. Kali sich mit 1 At. Schwefelsäure, Salpetersäure u. verbindet, das Eisen aber zwar in der ersten Verbindungsstufe dasselbe Verhältniß beobachtet, in der zweiten aber, die der Verbindungsstufe des Kaliums entspricht, als 1 Doppelat. (= 2 Atomen), 3 At. Sauerstoff, 3 Doppelat. Chlor, Brom, Jod, Cyan erfordert, so muß auch dieses Verhältniß 2 : 3 zur gegenseitigen Zersetzung des Eisenchlorids oder des schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoryds und des Cyaneisenskaliens das richtige seyn. Das Cyaneisenskali (1. Th. S. 606.) ist  $FeNC + 2KNC$ ; die von diesem Salze erforderlichen 3 At. sind also  $3FeNC + 6KNC$ . Von dem Eisenchlorid (siehe Ferrum muriaticum),  $FeCl^3$ , sind 2 At. erforderlich, d. h.  $2FeCl^3$ . Bei dem gegenseitigen Aufeinanderwirken dieser Salze erfolgt eine Zersetzung der 2 At. Eisenchlorid durch die 6 At. Cyankalium aus dem Cyaneisenskali, d. h. die 6 At. Kalium streben dahin, sich mit den (2. 3 =) 6 Doppelat. Chlor zu 6 At. Chlorkalium zu verbinden, die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die 2 Doppelat. Eisen sich mit den vom Kalium freigewordenen 6 At. Cyan zu  $2Fe + 6NC = 2Fe(NC)^3$ , d. h. zu 2 At. Eisencyanid vereinigen, welche mit den aus dem Kaliumeisencyanür vom Cyankalium (nach Zersetzung desselben) abgetrennten 3 At. Eisencyanür ( $3FeNC$ ) sich verbinden, und als unlösliches Berlinerblau

zu Boden fallen, daher dieses denn die stöchiometrische Formel  $3\text{FeNC} + 2\text{FeN}^{\cdot}\text{C}^{\cdot}$  erhält. Soll statt des Eisenchlorids schwefelsaures Eisenoryd,  $\text{FeS}^{\cdot}$  (siehe Ferrum sulphuricum), durch Kaliumeiscyanür zerlegt werden, so sind auch hier auf 2 At. schwefelsaures Eisenoryd,  $2\text{FeS}^{\cdot}$ , 3 At. Kaliumeiscyanür,  $3\text{FeNC} + 6\text{KNC}$ , erforderlich; die 6 At. Kalium entziehen hier bei den 2 At. Eisenoryd die 6 At. Sauerstoff, und die dadurch gebildeten 6 At. Kali verbinden sich mit den (2. 3=) 6 At. Schwefelsäure zu 6 At. schwefelsaurem Kali (=  $6\text{KS}$ ), die in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben, wogegen die (des Sauerstoffs und der Schwefelsäure beraubten) 2 Doppelat. Eisen sich mit den 6 At. Cyan zu ( $2\text{Fe} + 6\text{NC} = 2\text{Fe}(\text{NC})^{\cdot}$ ), d. h. zu 2 At. Eiscyanid vereinigen, die mit den 3 At. Eiscyanür verbunden, als  $3\text{FeNC} + 2\text{FeN}^{\cdot}\text{C}^{\cdot}$ , d. h. als Berlinerblau zu Boden fallen. Daß bei Anwendung des salpetersauren Eisenoryds der Erfolg ein ganz ähnlicher seyn müsse, sowie, daß bei Annahme der Existenz wasserstoffblausaurer Salze die Aetiologie des Processes eine ganz ähnliche sey, bedarf keiner weitern Ausführung, nur würde im letztern Falle das Berlinerblau cyanwasserstoffsaures (blausaures) Eisenoryduloryd seyn.

Das Berlinerblau hat eine schöne und tief dunkelblaue Farbe; es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, in verdünnten Säuren unauslöslich, mit der concentrirten Schwefelsäure verbindet es sich zu einer weißen kleisterähnlichen Masse, aus welcher es durch Wasser unverändert abgeschieden wird. Die concentrirte Chlornasserstoffsäure nimmt Eisen daraus auf; es wird Eisenchlorid in der Flüssigkeit aufgelöst, und Wasserstoffeiscyanür bleibt unausgelöst zurück. Schwefelwasserstoff, Eisen- und Zinnfeile, jedes für sich mit Wasser und Berlinerblau eingeschlossen, entziehen diesem einen Theil des Cyans und verwandeln es in Cyanür. Von Salzbasen wird es zerlegt, es scheidet sich Eisenoryd ab, und Cyan nebst Eiscyanür werden ausgezogen. Von Quecksilberoryd wird es zerlegt; die Flüssigkeit löst Quecksilbercyanid auf, und hinterläßt eine eigene, nicht weiter untersuchte Verbindung von brauner Farbe, welche ein eigenes basisches Salz zu seyn scheint; Säuren lösen Eisenoryd daraus auf, und stellen das Berlinerblau wieder her. Erhitzt man das Berlinerblau in einem Destillationsapparate, so giebt es erst ein wenig Wasser, darauf ein wenig Cyanammonium, und dann kommt kohlensaures Ammoniat, von Feuchtigkeit begleitet, bis die Operation beendigt ist. Es bleibt eine schwarze kohlige Masse in der Retorte zurück, ein Kohlenstoffeisen, welches bis zum Glühen erhitzt mit vieler Lebhaftigkeit verglimmt, und das Tricarbonuretum des Eisens zurückläßt. (Ueber ein besonderes Verhalten der Kartoffelstärke gegen Berlinerblau, verschieden von dem Verhalten der Weizenstärke, indem erstere das auslösliche [basische] Berlinerblau beim Sieden entfärbt, letztere nicht, siehe Schw. Jahrb. d. Ch. u. Phys. 1827. N. N. XXI. S. 441.) Die Bestandtheile des Berlinerblaus sind demnach, als wasserleeres Salz betrachtet, Eiscyanür und Eiscyanid, und zwar 37,56 Eiscyanür und 62,44 Eisen-

cyanid, oder 44,45 Eisen, 29,82 Stickstoff und 25,75 Kohlenstoff, nämlich aus der Formel  $3\text{FeNC} + 2\text{FeNC}^s = 5543,690$  berechnet. Dieses Salz kann aber nicht ohne Wasser bestehen, und wenn wir es als mit 10 At. Wasser verbunden, also als  $3\text{FeNC} + 2\text{FeNC}^s + 10\text{H} = 6468,480$  betrachten, so erhalten wir als Resultate der stöchiometrischen Rechnung: 31,03 Eisenchlorür; 51,58 Eisencyanid und 17,39 Wasser. Diese Resultate stimmen nicht gut mit den Resultaten der chemischen Analyse. Aus einem bei  $+ 135^\circ \text{ C.}$  im luftleeren Raume ausgetrockneten Berlinerblau erhielt Berzelius als die elementaren Bestandtheile des durch die Hitze zerlegten Cyans und des nicht völlig verjagten Wassers: Eisen 40,24; Stickstoff 21,24; Kohlenstoff 18,24; Wasser, d. h. Wasserstoff und Sauerstoff, 19,60. S. = 99,32. Porret betrachtet das Berlinerblau als blausaures Eisenoryduloryd, und giebt als Bestandtheile desselben an: Eisenoryd 34,235; Eisenorydul 19,350; Blausäure 34,050; Wasser 12,385.

Das Berlinerblau, welches vor einiger Zeit als Heilmittel in Pulverform gegen Fieber, auch gegen Ruhr, angewendet worden ist, kann nur im reinen Zustande hierzu angewandt werden. Auf seine Reinheit prüft man es durch Digestion mit verdünnten Säuren, welche auf das reine Präparat nicht wirken, aus dem künstlichen aber Thonerde u. s. w. auflösen.

**Ferrum muriaticum oxydulatum. Drydulirtes salzsaures Eisen. Salzsaures Eisenorydul.**

(Ferrum muriaticum. Chloretum Ferri. Chloreisen.)

Nimm: Eisen in Stückchen soviel als du willst.

Schütte es in einen hinreichend weiten Kolben, und setze hinzu eine solche Quantität Salzsäure,

daß nach der Auflösung, die gegen das Ende durch gelinde Wärme zu unterstützen ist, ein Theil Eisen noch unaufgelöst zurückbleibe. Die filtrirte Auflösung werde zur Trockne verdampft. Die rückständige salzige grünliche Masse trage sogleich in ein Gefäß hinein, und bewahre sie in demselben gut verschlossen auf.

Die Verbindungen zwischen Salzsäure und den Eisenoryden, zwischen Chlor und Eisen, sind wohl schon den ältern Chemikern bekannt gewesen, wenn sich gleich über die Zeit der ersten Bereitung nichts Gewisses sagen läßt. Soviel ist gewiß, daß der Entdecker der Bestuscheschen Nerveninctur im Anfange des 17. Jahrhunderts eine Methode kannte, durch viele Umschweife ein salzsaures Eisenoryd durch Sublimation darzustellen, dessen Bereitungsweise erst durch Klapproth wesentlich verbessert wurde.

Wenn Eisen mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) übergossen wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Nach der ältern Theorie muß nämlich das metallische Eisen in den Zustand des Dryduls übergeführt werden, da-

mit es sich mit der Salzsäure zu salzsaurem Eisenorydul verbinden könne; die Oxydation des Eisens geschieht aber auf Kosten eines Antheils Wasser, dessen Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet, und dessen Wasserstoff entweicht. So lange Eisen im Ueberschusse vorhanden ist, bildet sich auch selbst bei etwas erhöhter Temperatur kein Eisenorydul. Der neueren Ansicht zufolge verbindet sich das Chlor aus der Chlorwasserstoffsäure unmittelbar mit dem Eisen, wobei der zweite Bestandtheil der Chlorwasserstoffsäure, der Wasserstoff, gasförmig entweicht. In der elektro-chemischen Anordnung der elementaren Stoffe findet sich auch das Eisen um vieles weiter vom Chlor entfernt als der Wasserstoff, es ist also auch der elektrische Gegensatz zwischen Chlor und Eisen größer als zwischen Chlor und Wasserstoff, der Wasserstoff wird demnach aus dem Eisen in der Verwandtschaft zum Chlor weichen, und die Auflösung mit Hestigkeit geschehen müssen, und zwar um so mehr, als der Wasserstoff ein großes Bestreben hat, schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft Gasform anzunehmen. So lange nun metallisches Eisen im Ueberschusse vorhanden ist, kann sich nur einfaches Chloreisen bilden, im entgegengesetzten Falle können sich auch  $1\frac{1}{2}$  Atome Chlor mit 1 Atom Eisen verbinden. Die erstere Verbindung ist unser pharmaceutisches Präparat.

Die erhaltene Auflösung bildet eine hellgrüne Flüssigkeit, aus der, wenn man sie der langsamen Abkühlung überläßt, schöne hellgrüne Krystalle anschießen. Dieses Salz (einfaches Chloreisen mit Krystallwasser, oder krystallisiertes chlorwasserstoffsaures Eisenorydul) ist im Wasser leicht auflöslich und löst sich auch in Alkohol auf. Bei einer höheren Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser, und wenn es in einer Retorte der Destillationswärme ausgesetzt wird, so geht erst Wasser und Chlorwasserstoffsäure mit etwas Eisenchlorid über, und dann, wenn alles Wasser entwichen ist und man die Hitze fortsetzt, sublimirt sich bei der Temperatur, worin das Glas weich wird, ein weißes farbloses Chloreisen in Krystallen, welche als wasserleeres einfaches Chloreisen oder Eisenchlorür anzusehen sind, und auf dem Boden der Retorte bleibt ein dunkelgrünes in schuppigen Krystallen angeschossenes basisches Salz zurück, welches zum Theil in Wasser auflöslich ist. Wird der Zutritt der Luft während der Sublimation nicht abgehalten, so bildet sich Eisenchlorid in goldgelben, halb metallisch glänzenden braunen Tafeln, indem ein Theil Eisen aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, und als Eisenorydul auf dem Boden der Retorte zurückbleibt. Diese Tafeln schmecken sehr herbe, erwärmend und eisenhaft, zerfließen schnell an der Luft, und sind auch im Weingeiste auflöslich. Dieses an der Luft zerflossene Sublimat war sonst als Eisenöl (Oleum Martis) im Gebrauche. Es ist nach der ältern Ansicht salzsaures Eisenorydul. Welche Ansicht die richtige sey, ist kaum mit völliger Gewißheit zu bestimmen, beide Salze können jedoch nur im flüssigen oder wasserhaltigen Zustande als Oxydsalze angesehen werden, und wirklich lassen beide Salze mit ätzenden Alkalien versetzt, das erstere Eisenorydul, das zweite Eisenorydul fallen. Diese

Dryde werden aber nach der andern Theorie erst in dem Momente der Ausscheidung gebildet, und zwar dadurch, daß das Kali, damit das metallische Radical desselben, das Kalium, wegen näherer Verwandtschaft sich mit dem Chlor verbinden könne, seinen Sauerstoff abgeben muß, welcher sich nur mit dem Eisen verbindet, so daß Eisenorydul und Eisenoryd, nicht aber metallisches Eisen niederfallen muß. Eisenorydul kann aber im ersteren Falle deswegen nur ausgeschieden werden, weil das Eisenchlorür weniger Chlor enthält, daher auch weniger Kalium erfordert, demnach aber auch nur weniger Sauerstoff aus dem Kali ausgeschieden wird, welches gerade hinreicht, das ausgeschiedene metallische Eisen in Drydul zu verwandeln, wozegen im zweiten Falle soviel Kali zerlegt wird, daß der Sauerstoff desselben das ausgeschiedene Eisen in Dryd umschafft. Im wasserfreien, gegliihten Zustande werden beide Salze allgemein als Chlorverbindungen angenommen. Man erhält nämlich wasserfreies Eisenchlorür, wenn chlornasserstoffsaures Gas über glühendes Eisen geleitet wird, wobei Wasserstoffgas entweicht, und auf dem Eisen sich ein weißes Salz in kleinen Krystallen absetzt, oder, wenn die Hitze sehr stark ist, sich in kälteren Theilen des Apparats sublimirt. So erhält man auch das Eisenchlorid auf dem trocknen Wege, wenn Chlorgas über gelind erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes sehr flüchtiges Salz sublimirt. Diese unmittelbare Verbindung von Chlor mit Eisen erfolgt (ähnlich der Verbindung von Sauerstoff mit Eisen) mit Feuererscheinung, wenn man eine Stahlfeder, an einem Ende mit brennendem Zunder versehen, in Chlorgas eintaucht; die Stahlfeder verbrennt mit rothem Glühen zu Eisenchlorid, das sich sublimirt (wie im Sauerstoffgase zu Eisenoryd). Demzufolge ist die erstere Verbindung im wasserleeren Zustande eine Verbindung von 1 Atom Eisen mit 1 Atom Chlor, Eisenchlorür, einfach Chloreisen,  $\text{Fe Cl} = 781,865$ , und besteht hiernach berechnet in 100 Th. aus 43,386 Eisen und 56,614 Chlor. J. Davy fand auf analytischem Wege 46,57 Eisen und 53,43 Chlor. Die zweite Verbindung ist im wasserleeren Zustande eine Verbindung von 1 At. Eisen mit  $1\frac{1}{2}$  At. Chlor, oder, was dasselbe ist, aus 1 Doppelat. Eisen mit 3 At. Chlor, Eisenchlorid, anderthalb Chloreisen  $\text{Fe Cl}^2 = 2006,376$ , und besteht hiernach berechnet in 100 Th. aus 33,813 Eisen und 66,187 Chlor. J. Davy fand auf analytischem Wege 35,1 Eisen und 64,9 Chlor.

Das Eisenchlorür zieht, wenn es an der Luft stehen bleibt, Feuchtigkeit an, und zerfließt, es muß daher, wie auch die Pharmakopöe vorschreibt, sogleich in ein gut verstopftes Glas gethan werden. Bleibt ein solches zerflössenes Präparat oder eine Auflösung desselben dem Zutritte der atmosphärischen Luft angesetzt, so zieht es Sauerstoff daraus an, und es fällt ein basisches Eisenchlorid nieder, welches in der salzhaltigen Flüssigkeit unauföslich ist, in reinem Wasser aber sich auflöst, und in einer sehr hohen Temperatur zerlegt wird in neutrales Eisenchlorid, welches sich verflüchtigt, und in Eisenoryd, welches zurückbleibt. Aus diesem Grunde muß denn jede Auflösung des Eisenchlorürs in Wasser, Weingeist, vor der at-

400 Ferrum oxydatum fuscum — rubrum

mosphärischen Luft geschützt, und in ganz angefüllten Gläsern aufbewahrt werden.

Sowie man bei allen Eisenpräparaten vorzugsweise eine etwanige Verunreinigung durch Kupfer zu berücksichtigen hat, so ist es auch bei diesem, wovon weiter unten ein Mehreres.

Ferrum oxydatum fuscum, Braunes oxydirtes Eisen.  
Braunes Eisenoxyd.

(Ferrum carbonicum. Kohlensaures Eisen. Crocus Martis aperitivus. Hydras ferricus. [Oxydum ferricum cum Aqua.]

Nimm: krySTALLisirtes schwefelsaures Eisen soviel  
als du willst.

Löse es auf in  
einer hinreichenden Menge warmen gemeinen Wassers.

Die erkaltete Auflösung filtrire, und mische sie  
mit rohem kohlensaurem Natron  
in

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers  
aufgelöst, so lange dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird.  
Diesen scheidet durch ein Filtrum ab, süße ihn mit heißem gemeinem Wasser sorgfältig aus, trockne und bewahre ihn in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Es sey ein sehr feines, rothbraunes Pulver, frei von schwefelsaurem und kohlensaurem Natron, welche durch Kochen mit Wasser sich ausziehen lassen, und nur frisch bereitet brause es mit darauf gegossener Säure auf.

Ferrum oxydatum rubrum. Rothes oxydirtes Eisen.  
Rothes Eisenoxyd.

(Crocus Martis adstringens. Oxydum ferricum.)

Nimm: krySTALLisirtes schwefelsaures Eisen zwölf  
Theile,

gereinigtes salpetersaures Kali einen Theil.  
Schütte sie in einen Ziegel, und brenne sie bei anfangs gelindem dann stärkerem Feuer, bis die Dämpfe aufzusteigen aufgehört haben werden, und die Masse eine rothe Farbe angenommen

Ferrum oxydul. fuscum — oxydul. nigrum 401

men haben wird. Nach dem Erkalten befreie die Masse mittelst destillirten Wassers durch Kochen und Abwaschen von den salzigen Theilchen, trockne das dadurch erhaltene rothbraune sehr feine Pulver und bewahre es gut auf.

Ferrum oxydulatum nigrum. Schwarzes oxydulirtes Eisen. Schwarzes Eisenoxydul.

(Aethiops martialis.)

Nimm: braunes Eisenoxyd, soviel als gefällig.

Feuchte es an

mit einer hinreichenden Menge Baumöl,

daß es ein etwas feuchtes Pulver werde, welches in eine graue Kruke hineingeschüttet und zugedeckt eine halbe Stunde hindurch im Feuer geglüht wird. Die erkaltete Masse von sehr schwarzer Farbe nimm heraus, nachdem die obere von weniger dunkler Farbe weggeworfen worden, reibe sie, daß es ein höchst feines Pulver werde und bewahre es in einem gut verstopften Glase auf.

Es enthalte nicht eine zu große Menge Kohle, welche bei der Auflösung in Salzsäure sichtbar wird.

Das Eisen kann sich mit dem Sauerstoffe nur in 2 Verhältnissen verbinden (1. Th. S. 457.); die beiden Verbindungsstufen sind das Drydul und das Dryd. Das Eisenoxydul kommt zwar, jedoch nicht rein, auch natürlich vor als Magneteisenstein, und wird auch zum Theil zufällig als Hammer Schlag erhalten, indessen kann dieses keine medicinische Anwendung finden, da beide auch zugleich Dryd enthalten. Bereitet, um als Heilmittel angewendet zu werden, wurde es zuerst von Lemer y dem Jüngern im Jahr 1755. Er bereitete es durch Uebergießen des gefeilten Eisens mit Wasser, öfteres Umrühren, langes Stehenlassen und Abschlemmen vom regulinischen Eisen durch Wasser. Hierdurch konnte aber kein reines Eisenoxydul erhalten werden, sondern eine Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd in abwechselnden Verhältnissen. Lemer y nannte sein Präparat Eisenmohr (Aethiops martialis). Da diese Bereitungsweise überdem auch sehr langweilig war, so bemühten sich bald die Chemiker, eine bessere auszumitteln, und so beschrieb denn M a j a u l t im Jahr 1757 ein Verfahren, dieses Präparat durch wiederholtes Abbrennen des Olivenöls über rothem Eisenoxyd zu bereiten. Im Jahr 1792 schlug W a u q u e s i n vor, das Eisenoxydul aus rothem Eisenoxyd und metallischem Eisen durch Theilung des Sauerstoffes zu bereiten, und gab dazu das Verhältniß von 1 Th. des ersteren zu 2 Th. des letzteren an. Dieses unrichtige Verhältniß wurde von D u l k's preuß. Pharmak. II.

Bucholz verbessert, und auf 20 Th. Eisen zu 71 Th. rothem Eisenoryd bestimmt. Nach dieser Berichtigung erklärte Bucholz dieses Verfahren als das zweckmäßigste. Das Verfahren Majault's wurde von Jacquin verbessert und vorgeschlagen, daß das Dryd mit dem Oele zu einem feuchten Pulver angerieben, in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, und bis zur völligen Zerstörung des Oeles darin erhalten werden sollte. Diese Vorschrift ist denn auch von unserer Pharmacopöe aufgenommen.

Zu diesem Zwecke reibt man Eisenoryd mit soviel Baumöl zusammen, daß eine feuchte bröckelnde, nicht schmierige Masse entsteht. Diese bringt man in einen verschlossenen Tiegel, oder in eine graue Steinfritte mit einem Kreidestöpsel verschlossen, oder auch in ein Medicinerglas, welches letztere man aber, gleichfalls mit einem Kreidestöpsel versehen, in einen Tiegel stellt, und mit Sand umgiebt. Man läßt so lange roth glühen, als noch Rauch oder Flamme aus der Masse sich zeigt. Nach dem Erkalten schüttet man die obere weniger schwarze Schicht ab, und reibt das Ganze fein. Bei dieser Operation wird dem Eisenoryde durch den Kohlenstoff und Wasserstoff des in der Hitze zersezt werdenden Oeles ein Antheil Sauerstoff entzogen, und es auf die Stufe des Dryduls zurückgebracht; es enthält aber immer eine kleine Menge fein zertheilter Kohle, welche dem Präparate eine schwarze Farbe ertheilt. Eine völlige Reduction des Eisenoryds zu metallischem Eisen erfolgt erst bei starker Weißglühhitze. Will man das Bauquelin-Bucholz'sche Verfahren befolgen, so muß auf 1 Doppelatom Eisenoryd = 978,416 1 At. Eisen = 539,213, d. h. auf 100 Th. Eisenoryd müssen 54,7 Th. Eisen genommen werden. In der Glühhitze vertheilt sich der Sauerstoff aus dem Eisenoryde auf die ganze Masse des Eisens, und diese wird zu Eisenorydul, welches von dem vorigen darin abweicht, daß es keine fein zertheilte Kohle enthält, daher auch nicht die schwarze Farbe des vorigen zeigt. Ein völlig reines Eisenorydul, frei von Kohle, Eisenoryd oder metallischem Eisen, gehört zu denjenigen Körpern, die am schwierigsten darzustellen sind; denn durch Niederschlagen aus Eisenorydulsalzen kann es auch nicht erhalten werden, weil das niedergeschlagene Drydul während des Waschens und Trocknens auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, daß sich der größte Theil davon in Dryd verwandelt. Am besten soll man es nach Bucholz's Versuchen erhalten, wenn Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Treibt man nämlich Wasserdämpfe durch eine glühende, Eisendraht enthaltende Röhre, so wird das Wasser zersezt, der Wasserstoff entweicht gasförmig, der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem ihm dargebotenen Eisen zu Eisenorydul, welches die Oberfläche des Drahtes mit einer krySTALLINISCH glänzenden Schicht bedeckt, die sich leicht ablösen läßt, jedoch nicht ganz frei von metallischem Eisen ist. Ldwig (Buchn. Meyert. XXIX, S. 387.) hält nun diese Methode für am besten geeignet, um ein Präparat von stets gleicher chemischer Constitution zu erhalten; denn die Resultate von 7 Versuchen waren gleich, wogegen jedoch Buchner

## Ferrum oxydul. fuscum — oxydul. nigrum 405

erinnert, daß dieses eisengraue, metallisch glänzende und spröde Präparat nicht so leicht auflöslich sey, als das gewöhnliche.

Das officinelle Eisenorydul ist schwarz von Farbe, öfters metallisch glänzend, spröde, und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen glänzenden Masse, die nicht im geringsten glasartig ist. Nach dem Glühen löst es sich sehr schwer in Säuren auf. Es wird vom Magnete gezogen, und kann selbst magnetisch werden. Mit Säuren, in denen es sich ohne Entwicklung von Wasserstoff auflöst, bildet es die Eisenorydulsalze, die man auch erhält, wenn metallisches Eisen in Säuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst wird, und die sich durch eine blaß bläulichgrünliche Farbe, und durch einen eigenen, süßen, nachher zusammenziehenden Geschmack auszeichnen. Die meisten sind in Wasser auflöslich. Sie ziehen aus der Luft Sauerstoff an, trüben sich, und setzen einen gelben Ober ab, der ein basisches Drydsalz ist, wobei sie eine grasgrüne oder gelbe Farbe annehmen, und in Doppelsalze übergehen, die Drydul und Dryd zur Basis haben. Sie entziehen den Sauerstoff auch vielen leicht desoxydablen Substanzen (den Gold- und Silbersalzen, welche metallisch gefällt werden), wobei sie sich gleichfalls in Dryduloryd- oder Drydsalze umwandeln. Von Galläpfeltinctur werden sie in verschlossenen Gefäßen nicht verändert, von blausaurem Eisensalt aber mit weißer Farbe niedergeschlagen; unter Einwirkung der Luft entsteht mit ersterer bald ein blauschwarzer Niederschlag, und der durch das zweite hervorgebrachte weiße Niederschlag wird blau. Alkale erzeugen weiße oder grau-grüne Niederschläge, die das Hydrat des Dryduls sind, da sie unter abgehaltenem Luftzutritte beim Kochen schwarz werden, indem sie das Hydratwasser fahren lassen; an der Luft verändern sie sich sehr bald unter Aufnahme von Sauerstoff, werden grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich gelb. Das Eisenorydul ist eine Verbindung von 1 At. Eisen mit 1 At. Sauerstoff.  $Po = 439,213$  und besteht hiernach in 100 aus 77,25 Metall und 22,77 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 29,47 Sauerstoff auf. Eine von Berzelius unternommene Analyse desselben ergab 77,62 Eisen und 22,38 Sauerstoff. Es muß gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt, und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden.

Die Güte des Eisenoryduls als pharmaceutisches Präparat wird durch die angegebenen Eigenschaften bedingt. Erfolgt die Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen, so enthält es metallisches Eisen (von Schwefelsäure wird es kaum ohne Gasentwicklung aufgenommen); zeigt das Präparat eine ins Nöthliche sich ziehende Farbe, hat die Auflösung in Salzsäure eine rothgelbe oder safrangelbe Farbe, die auch der durch Alkalien darin erzeugte Niederschlag erkennen läßt, so enthielt es noch Eisenoryd. Man will bisweilen gallussaures Eisenoryd substituirt gefunden haben; ein solches wird aber nicht vom Magnete gezogen, seine Farbe wird durch Säuren vernichtet, und in denselben aufgelöst wird es durch kohlen-

saure Alkalien schwarz abgefondert. Die Prüfung auf Zink und Kupfer wird weiter unten angegeben werden.

Das Eisenoryd kannte bereits im 8. Jahrhundert der Araber Geber oder Dschafar, welches um so weniger auffallen darf, da der Eisenrost so lange bekannt seyn mußte, als das Eisen selbst. Kunkel, in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts, gab ein Verfahren an, durch beständiges Erhitzen des gefeilten Eisens in einem weiten offenen Tiegel, unter beständigem Umrühren, das braunrothe Eisenoryd (Crocus Martis adstringens) darzustellen. Zwölfer lehrte zu derselben Zeit dieses Präparat durch Verpuffen des Eisens mit Salpeter und Auswaschen des Rückstandes bereiten, und nun erhielt dasselbe die Benennung Zwölfer's Eisenstein. Im Jahr 1698 beschrieb Stahl sein Verfahren, das rothe Eisenoryd darzustellen, welches darin bestand, daß seine Stahlinctur (Tinctura Martis alcalina Stahlii) durch Säuren zerlegt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Präparat, durch sein Hydratwasser vom vorigen verschieden, erhielt den Namen Crocus Martis aperitivus Stahlii. Wer sich der bessern Bereitungsart, dieses Eisenorydhydrat aus dem schwefelsauren Eisenorydul durch Zerlegung mit Alkalien darzustellen, zuerst bedient habe, ist nicht mit Gewisheit anzugeben. Westum scheint sie in seinem Handbuche der Apothekerkunst 1798 zuerst aufgenommen zu haben. Diese Bereitungsweise ist nachher allgemein angenommen, auch von unserer Pharmacopöe vorgeschrieben worden.

Selbst bereitetes, von Zink und Kupfer völlig freies, schwefelsaures Eisenorydul wird in 20—30 Theilen Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und mit einer klaren Auflösung des kohlensauren Natrons versetzt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgt. Diesen läßt man gehörig absetzen, befreit ihn durch sorgfältiges Auswaschen von der Salzlauge, sammelt ihn auf einem Filter, trocknet ihn, und bewahrt ihn in einem gut verstopften Glase auf.

Wenn schwefelsaures Eisenorydul mit kohlensaurem Natron in Berührung kommt, so erfolgt eine gegenseitige Zersetzung, indem die mächtigere Base, das Natron, und die mächtigere Säure, die Schwefelsäure, durch starke Verwandtschaft zu einander hingezogen, sich mit einander verbinden zu schwefelsaurem Natron, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Das ausgeschiedene Eisenorydul nimmt wenigstens einen Theil der Kohlensäure auf, und fällt als unauflösliches kohlensaures Eisenorydul zu Boden. Das Eisenorydul zeigt aber, wie oben bereits angegeben worden ist, ein großes Bestreben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, und sich zu Dryd zu oxydiren. Das erfolgt denn auch hier während des Trocknens des Niederschlags, wobei zugleich ein bedeutender Theil der an das Drydul gebunden gewesenen Kohlensäure entweicht. Doch behält das Dryd auch noch Kohlensäure zurück, und ist daher unter dem Namen Ferrum carbonicum in der Heilkunst angewandt worden. Da jedoch dieses Präparat so wenig Kohlensäure enthält, daß es der Benennung nicht entspricht, so hat Buchner

(Meyert. XXVIII. S. 582.) zur Darstellung eines großentheils unzerlegten kohlenfauren Eisenoryduls folgendes Verfahren vorgeschlagen. Eisenchlorür- (salzsaure Eisenorydul-) Auflösung wird in einer Flasche durch kohlenfaures Ammoniat im Ueberschusse zerlegt, die Flasche luftdicht verschlossen, und zum Absetzen des Niederschlages hingestellt. Dann wird das Wasser abgegossen, ausgekochtes Wasser wieder auf den Niederschlag gegeben, das Wasser wieder abgegossen, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, und hier mit Alkohol ausgewaschen, um das Wasser zu entfernen, durch welches vorzüglich die schnelle Ueberführung des Oryduls in Oxyd erfolgt. Hierauf wird der Niederschlag sogleich zwischen Fließpapier ausgepreßt, und ausgebreitet an die warme Luft zum Trocknen gelegt. Hierbei gieng die weiße Farbe des kohlenfauren Eisenorydulhydrats sehr schnell ins Olivengrüne über, und änderte sich bis zum völligen Trocknen noch mehr ins Braune. Das zarte braune Pulver ist nun zwar kein reines kohlenfaures Eisenorydul, indem es Eisenorydhydrat enthält, allein es enthält nach Buchner doch soviel Kohlen Säure, daß es auf den Namen eines Carbonats Anspruch machen kann, und es wird von Chlorwasserstoffsäure unter starkem Aufbrausen sehr schnell und vollkommen aufgelöst. Außer der Kohlen Säure enthält aber das officinelle Präparat noch einen Antheil Wasser chemisch gebunden, und wenn wir den kleinen Antheil Kohlen Säure bei demselben unberücksichtigt lassen, so werden wir das auf jene Weise dargestellte Eisenoryd als ein Hydrat, also als Eisenorydhydrat, betrachten können. Das Eisenorydhydrat besteht nach Berzelius aus 85,3 Eisenoryd und 14,7 Wasser, und wir müssen es nach den Resultaten der Analyse für eine Verbindung von 2 Doppelat. Eisenoryd mit 3 At. Wasser halten und mit folgender stöchiometrischen Zahl bezeichnen  $\text{Fe}^2\text{H}^2 = 2294,289$ . Das Eisenoryd enthält darin 2 mal so viel Sauerstoff als das Wasser. In der Natur findet sich dieses Eisenorydhydrat als Brauneisenstein. Auch ist der trockne dunkelgelbe Rost, welcher sich in feuchter Luft an der Oberfläche des Eisens bildet, oft von gleicher Beschaffenheit, nicht selten aber enthält er zugleich kohlenfaures Eisenorydul. Wird das Eisenorydhydrat einem starken Glühfeuer ausgesetzt, so läßt es sein Hydratwasser, auch die geringe Menge der beigemengten Kohlen Säure, fahren, und kommt nun ganz mit dem Ferrum oxydatum rubrum überein.

Wenn nämlich das reine krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul mit Salpeter in einem Tiegel geglüht wird, so erfolgt hier sogleich die Umwandlung des durch das Kali des Salpeters von der Schwefelsäure abgetrennten Eisenoryduls in Eisenoryd, auf Kosten der Salpetersäure aus dem Salpeter, welches hier kein Hydrat sein kann. Auch wenn die erkaltete Masse mit Wasser gekocht und abgewaschen wird, um das schwefelsaure Kali zu entfernen, wird kein Hydrat gebildet, sondern dieses erfolgt nur, wenn dem Orydul oder dem Oxyd im Momente des Ausschweidens aus seinen wässrigen Auflösungen Gelegenheit gegeben wird, sich mit Wasser zu verbinden. Das Ferrum oxydatum rubrum ist demnach ein reines Eisenoryd,

## 406 Ferrum oxydul, fuscum — oxydul. nigrum

und besteht aus 1 Doppelat. Eisen und 3 At. Sauerstoff, erhält also die Zahl  $\text{Fe} = 978,426$ . 100 Th. desselben bestehen aus 69,34 Eisen und 30,66 Sauerstoff, oder 100 Eisen nehmen 44 Sauerstoff auf. Das Eisen nimmt also im Dryd 4mal soviel Sauerstoff als im Drydul auf. Auf analytischem Wege fand Berzelius 100 Th. Eisenoryd zusammengefaßt aus 69,22 Eisen und 30,78 Sauerstoff. Das reine Eisenoryd ist ein rothes Pulver, welches nicht im geringsten vom Magnete angezogen wird, dessen Farbe aber nach seinem ungleichen Aggregationszustande verschieden ausfallen kann. Die Farbe des Hydrats ist braun. Das Eisenoryd kommt auch in der Natur häufig vor, ist oft krystallisirt, hat dann eine graue Farbe und metallischen Glanz, wird aber roth, wenn man es zu Pulver reibt, z. B. der Eisenglanz. In sehr hoher Temperatur wird das Eisenoryd zersetzt und giebt Sauerstoff ab. Das geglühete Dryd wird von Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst. Die Eisenorydsalze zeichnen sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und einen herben, zusammenziehenden, wenig süßen Geschmack aus. Ein großer Theil dieser Salze ist im Wasser unauflöslich, und einige haben eine große Neigung basische Salze zu bilden, so daß sie von Alkalien nicht völlig zersetzt werden, und die durch dieselben hervorgebrachten Niederschläge solche basische Salze sind. Von Cyaneisenkalium werden sie mit einer schönen dunkelblauen, und von Galläpfeltinctur mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Von Schwefelblausäure und Mefonsäure werden sie blutroth gefärbt. Im neutralen Zustande haben die Auflösungen dieser Salze eine tiefe rothbraune Farbe, die bei einem Ueberschusse von Säure verschwindet und hellgelb wird. Von Alkalien werden sie vollständig und mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen. Aber die Niederschläge sind niemals reines Eisenoryd; denn wenn die Quantität des Alkalis zu gering ist, so schlägt sich ein basisches Drydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoryd mit einem Theile des überschüssigen Alkalis. Durch Kochen mit vielem Wasser werden neutrale Eisenorydsalze zersetzt, ein basisches Salz wird niedergeschlagen, und die Flüssigkeit erhält einen bedeutenden Ueberschuß an Säure. Aber auch zweifach kohlenfaure Alkalien lösen Eisenorydhydrat auf und geben damit rostgelbe oder rothe Auflösungen, welche bei dem Abdampfen das Eisensalz behalten, und die nur durch Zusatz von kauftischem Alkali oder durch Glühen vom Eisengehalte befreit werden können. Diese Verbindungen sind Doppelsalze, in denen das kohlenfaure Alkali die Base, das kohlenfaure Eisenoryd die Säure ist.

Das Eisenoryd wird jetzt nur selten, häufiger das Eisenorydul als Heilmittel innerlich angewendet, daher sie von fremden metallischen Beimischungen völlig rein seyn müssen. Das Prüfungsverfahren wird weiter unten angegeben werden.

**Ferrum pulveratum.** Gepulvertes Eisen.

(Limatura Martis praeparata. Präparirte Eisenfeile.)

Bringe Eisen durch die Feile zum Feilstaub, reibe es in einem eisernen Mörser anhaltend, und bewahre den höchst feinen schwärzlichgrauen metallisch glänzenden Staub, der durch Leinwand abgefondert werden muß, in einem gut verstopften Glase auf.

Da das gepulverte Eisen als innerliches Heilmittel angewendet wird, so muß das Eisen selbst gefeilt werden, damit man vor jeder Verunreinigung gesichert sey. Das Eisen läßt sich sehr schwer zu Pulver reiben, und um die Arbeit abzukürzen, pflegte man sonst die Eisenfeile in einem Ziegel zu glühen, abzulöschen und zu Pulver reiben. Die Arbeit wurde zwar dadurch abgekürzt, allein man erhielt ein ganz anderes Präparat, nämlich den Aethiops martialis, indem Wasser zerseht, und der Sauerstoff desselben von dem Eisen gebunden wird. Das Pulver muß also grauschwarz, und unter dem Drucke zwischen Papier metallisch glänzend seyn. Es muß ferner vor dem Zutritte der feuchten Luft sorgfältig gehütet, und daher in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden, denn sonst rostet es, und läßt dieses sehr bald durch seine ins Röthlichgelbe übergehende Farbe erkennen, und die Auflösung in Salzsäure hat nicht die reine grünlüche Farbe der Eisenorydulsalze. Von den Kaufleuten soll bisweilen, statt des gepulverten Eisens, gepulverter Hammerschlag verschickt werden. (Seiger's Magazin 1828. Januar. S. 45.)

**Ferrum sulphuricum crystallisatum.** Krystallisirtes schwefelsaures Eisen.

(Vitriolum Martis. Eisenvitriol. Sulphas ferrosus cum Aqua.)

Nimm: rohe Schwefelsäure zwölf Unzen.

Wenn sie in einem gläsernen Kolben

mit dem Vierfachen gemeinen Wassers

verdünnt worden, so schütte allmählig hinein

Eisen in Stücken soviel,

daß der letzte Theil Eisen unaufgelöst zurückbleibt. Dann filtrire

und bringe es nach den Regeln der Kunst in Krystalle. Bewahre

sie in gut verstopften Gefäßen.

Sie müssen grün, der Luft ausgesetzt in ein gelbes Pulver zerfallend, in zwei Theilen Wasser auflöslich, von syrtischem Geschmade seyn.

Anmerkung. Alle hier angeführten Eisenpräparate müssen von Kupfer völlig frei seyn, was bei der Auflösung in Wasser oder in Salzsäure durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas erkannt wird, wodurch das Kupfer mit brauner Farbe niedergeschlagen wird.

Dieses Eisensalz im unreinen Zustande scheint schon den Alten bekannt gewesen zu seyn. Gewiß hat man es im dritten Jahrhundert nach Christi Geburt schon gekannt, wahrscheinlich dadurch, daß man es in den Schwefeleisen haltenden Gruben schon gebildet vorfand.

Dieses Salz giebt einen sehr gebräuchlichen Handelsartikel ab, und führt als solcher verschiedene Namen: Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser; den letztern Namen hat es wohl daher erhalten, weil die natürlichen Sämentwässer durch Eisen zersezt werden, und als Nebenproduct Eisenvitriol liefern (1. Th. S. 424.). Der künstliche Eisenvitriol wird im Großen gewonnen durch Rösten oder Verwitternlassen des Schwefeleisens, Anslaugen desselben, Sättigen der gewöhnlich in der Lauge enthaltenen freien Schwefelsäure mit Eisen, und Krystallisiren. Da während der Operation ein Theil des schwefelsauren Eisenoryduls sich in Drod verwandelt, welches nicht krystallisiren kann, so sezt man zu der Mutterlauge Eisen zu, welches dann das Drod in Droydul verwandelt, so daß man noch mehrmals Eisenvitriol aus der Mutterlauge durch Krystallisation erhält. Dieser Eisenvitriol ist aber nicht rein, da das Schwefeleisen auch andere Schwefelmetalle enthält, er enthält demnach fremde Erd- und Metallsalze, unter welchen die von Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Talkerde und bisweilen Kalkerde die gewöhnlichsten sind. Ficinus (Rafin. Archiv X. 1827. S. 484.) hat die Mischung kupferhaltiger Eisenvitriole untersucht, und eine derselben zusammengesetzt gefunden, aus: trockner Schwefelsäure 2,920; Eisenorydorydul 2,308; Kupferoryd 0,800; eisenhaltigem Zinkoryd 0,010; Eis (Krystallwasser D.) 3,962. S. = 10,000. Von Kupfer wird er durch eingelegtes Eisen befreit, aber von den übrigen ist er um so schwerer zu reinigen, da das Eisenorydulsalz mit den meisten zusammenkrystallisirt, und sich heinabe mit derselben Leichtigkeit wie diese Salze auflösen läßt. Sie mischen sich also in den krystallisirenden Vitriol ein, dessen ökonomische Anwendbarkeit auf verschiedene Art dadurch modificirt wird. Man findet im Handel den Vitriol gewöhnlich von zwei Hauptarten: *grasgrün*, in großen Krystallen, deren Oberfläche weniger leicht mit Ocher bedekt wird, und *bläulichgrün*, gewöhnlich mit verwittertem und zum Theil mit Ocher gemischtem Salzpulver gemengt. Ersteres enthält sowohl Droydul als Drod, und letzteres ist das einfache Droydulsalz, welches, während des Strebens in dieses Doppelsalz überzugehen, verwittert und an der Oberfläche oxydirt wird. Das grüne Salz ist gewöhnlich reiner als das blauere.

Um nun zum medicinischen Gebrauche ein völlig reines schwefelsaures Eisenorydul zu haben, muß es in den Apotheken selbst bereitet werden. Kleine

eiserne Nägel werden in der nach obiger Vorschrift verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, wobei sich eine große Menge Wasserstoffgas entwickelt, und mehrertheils ein schwarzes Pulver sich ausscheidet, welches aus der dem Eisen beigemischten Kohle und auch wohl etwas Kieselerde besteht. Da die Schwefelsäure, ein oxydirter Körper, sich mit dem metallischen Eisen nicht verbinden kann, so muß dieses gleichfalls erst in einen oxydirten Zustand übergeführt werden, und dieses geschieht hier auf Kosten des Wassers, dessen Sauerstoff das Eisen in Eisenorydul verwandelt, dessen Wasserstoff gasförmig entweicht. Concentrirte Schwefelsäure greift daher das Eisen auch nur in der Wärme an, wo dann die Drydation des Eisens auf Kosten der Schwefelsäure erfolgt, daher dieser Theil der Schwefelsäure als schwefelsaures Gas entweicht, und oxydirtes schwefelsaures Eisen im Rückstande bleibt. Ist aber die Schwefelsäure verdünnt, so wird, wie erwähnt, Wasser zerlegt; das hierbei entweichende Wasserstoffgas ist aber nicht rein, denn jedes Eisen enthält ein wenig Kohle, die sich bei der Auflösung mit dem frei werdenden Wasserstoffe verbindet, theils zu einem stinkenden Oele, welches beim Hindurchleiten des Gases durch Alkohol von diesem aufgenommen wird, theils zu gekobtem Wasserstoffgase. Während der Auflösung erhitzt sich die Flüssigkeit bedeutend, und diese Erhitzung wird dann noch durch künstliche Wärme des Sandbades vermehrt; hierauf wird die Auflösung noch heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es schießt das Salz reichlich an, von dem durch weiteres Verdampfen in einem eisernen Kessel noch mehr erhalten wird, und bildet durchsichtige, rhomboidale Prismen von schwach bläulichgrüner Farbe, die an trockner Luft verwittern, an der Oberfläche erst weiß, dann gelb werden und daher schnell dadurch getrocknet werden müssen, daß man sie auf einigemal erneuertes Fließpapier bringt und sie dann in einem gut verstopfen Glase aufhebt. In der Wärme schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, und zerfällt zu einem weißen Pulver (wasserleeres schwefelsaures Eisenorydul), welches nachher in Wasser sehr langsam aufgelöst wird, und welches dessenungeachtet ein unverändertes Drydulsalz ist. In der Glühhitze wird es zerlegt, zuerst in schwefelsaures Eisenoryd verwandelt, und hinterläßt endlich, nach Verjagung der Säure, rothes Eisenoryd, welches Colcothar Vitrioli genannt zu werden pflegt, und welches, wenn es im Großen bei der Bereitung der Nordhäuser Schwefelsäure, oder durch Glühen der ausgelaugten Masse auf Vitriolhätten gewonnen wird, den Namen Braunroth führt. Das krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul wird in der doppelten Menge seines Gewichts kalten und in  $\frac{2}{3}$  seines Gewichts kochenden Wassers aufgelöst, in Alkohol aber ist es unauflöslich. Nach Versuchen von Firnhaber und Brandes (Archiv VII. S. 85) ist es weit auflöslicher, nämlich ein Theil Salz erfordert bei 8° R. 1,642 Wasser zur Auflösung; bei 12° 1,452; bei 20° 0,868; bei 28° 0,655; bei 37° 0,446; bei 48° 0,376; bei 56° 0,394; bei 67° 0,375; bei 72° 0,270 und bei 80° 0,200. Bleibt die Auflösung der Luft ausgefetzt, so nimmt sie durch das sich bildende Eisenoryd eine braunrothe Farbe an, und

da das Dryd mehr Säure zur Auflösung erfodert, als das Drydul, so wird ein Theil des Dryds als ein gelbes Pulver ausgeschieden, welches wasserhaltendes basisches schwefelsaures Eisenoryd ist. Die Auflösung enthält nun ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenorydul und schwefelsaurem Eisenoryd, in welchem das Verhältniß des Drydulsalzes immer geringer wird, je länger die Auflösung an der Luft steht, wobei sich in demselben Verhältniß immer mehr basisches Drydsalz niederschlägt. Enthält aber die Auflösung des Eisenvitriols freie Schwefelsäure, so wird, so lange diese vorhanden ist, kein basisches Drydsalz niedergeschlagen, und die Auflösung scheint keine Veränderung zu erleiden, weil das Dryd von der freien Säure aufgelöst wird. Dieselbe Zersetzung erleiden die Krystalle selbst an feuchter Luft, sie werden mit gelbem Pulver, dem wasserhaltigen basischen schwefelsauren Eisenoryd, bedeckt. In gut verschlossenen Gefäßen bleiben die Krystalle dagegen unverändert, eben das gilt von der Auflösung in gefüllten Flaschen. Ein nicht sorgfältig aufbewahrtes schwefelsaures Eisenorydul giebt daher auch mit Wasser keine klare Auflösung. Der Geschmack des Salzes ist süßlich zusammenziehend. Das schwefelsaure Eisenorydul im wasserleeren Zustande ist zusammengesetzt aus 1 Mt. Eisenorydul und 1 Mt. Schwefelsäure, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} = 940,378$ , und hiernach berechnet bestehen 100 Th. aus 46,7 Eisenorydul und 53,3 Schwefelsäure. Berzelius fand auf chemischem Wege 47,07 Eisenorydul und 52,93 Schwefelsäure. Das krystallisirte schwefelsaure Eisenorydul ist zusammengesetzt aus 1 Mt. Eisenorydul, 1 Mt. Schwefelsäure und 6 Mt. Wasser, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}} + 6\text{H} = 1615,252$ , und hiernach berechnet bestehen 100 Th. des krystallisirten Salzes aus 27,19 Eisenorydul, 30,02 Schwefelsäure und 42,79 Wasser. Berzelius fand auf analytischem Wege 25,7 Eisenorydul, 28,9 Schwefelsäure und 45,4 Wasser. Das schwefelsaure Eisenoryd ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Eisenoryd und 3 Mt. Schwefelsäure, ist also  $\text{Fe}\ddot{\text{S}}^2 = 2481,906$ , und hiernach berechnet bestehen 100 schwefelsaures Eisenoryd aus 59,42 Eisenoryd und 60,58 Schwefelsäure; Thomson fand 40 Eisenoryd und 60 Schwefelsäure.

Bei sämmtlichen hier abgehandelten Eisenpräparaten ist ganz besonders auf eine leicht mögliche Verunreinigung mit Kupfer Rücksicht zu nehmen. Das Ferrum oxydatum fuscum und rubrum, das Ferrum oxydulatum nigrum und das Ferrum pulveratum müssen zu diesem Zwecke zuvor in Chlorwasserstoffsäure, oder verdünnter Schwefelsäure, das Ferrum maritimum oxydulatum und das Ferrum sulphuricum crystallisatum dürfen nur in destillirtem Wasser aufgelöst werden. Bleibt etwas unaufgelöst — Messingspäbne unter der Eisenseite, — so wendet man Königswasser an, um alles aufzulösen. Vor der zu beginnenden Prüfung ist es zweckmäßig, das Eisen ins Maximum der Oxydation zu bringen. Die Auflösung wird in 2 Theile getheilt; in die eine Flüssigkeit wird eine blanke Messerklinge hineingestellt, und der Ruhe überlassen; das vorhandene Kupfer schlägt sich

an derselben metallisch nieder, und das Kupfer wird hierdurch in Substanz erhalten. Die zweite Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas versetzt, welches auf die noch etwas sauer reagirenden Eisenauflösungen nicht einwirkt, wohl aber aus den Kupfersalzen das Kupfer als Schwefelkupfer mit hellbrauner oder schwarzbrauner Farbe, nach dem Grade der Verdünnung fällt. Oder man schlägt auch einen Theil der Eisenauflösung mit Ammoniak nieder, und setzt dasselbe im Ueberschusse zu; das etwa vorhandene Kupferoxyd wird von dem Ammoniak aufgelöst, welches dadurch eine mehr oder weniger blaue Farbe annimmt. Da jedoch ein geringer Kupfergehalt hierdurch nicht angezeigt wird, so neutralisirt man in der ungefärbten Flüssigkeit das Ammoniak durch Schwefelsäure, und setzt nun Blutlaugensalz (Cyaneisentalum) — das empfindlichste Reagens auf Kupfer — hinzu, wo auch eine sehr geringe Beimischung von Kupfer sogleich durch eine rothe Färbung oder Niederschlag angezeigt wird. Die Eisenpräparate können aber auch durch Zink verunreinigt seyn. Dieses Metalloxyd wird, eben so wie das Kupferoxyd, durch das zu der Eisenauflösung im Uebermaße zugesetzte Ammoniak wieder aufgelöst, und wird in der mit Säure wieder neutralisirten Flüssigkeit durch den weißen Niederschlag erkannt, den das Cyaneisentalum darin erzeugt. In Substanz erhält man das Zinkoxyd, wenn man die ammoniakalische Lösung desselben verdampft, wodurch das Ammoniak verflüchtigt, das Zinkoxyd aber im Rückstande erhalten wird, welches sich noch dadurch kenntlich macht, daß das weiße Pulver im Glühen gelb wird, beim Erkalten aber seine weiße Farbe wieder erhält. Diese letztere Verunreinigung wird sich gewöhnlich in demjenigen krystallisirten schwefelsauren Eisenoxydul finden, welches durch Reinigen des käuflichen grünen Vitriols mit metallischem Eisen bereitet worden, indem das metallische Eisen, wenn die Auflösung des käuflichen Salzes damit gekocht wird, zwar das Kupfer, aber nicht das Zink ausscheidet. Aus dem so gereinigten Salze kann diese Verunreinigung denn auch in das rothe Eisenoxyd übergegangen seyn. Will man auch auf Thonerde präsen, so schlägt man die schwefelsaure Eisenauflösung durch kohlen-saures Kali nieder, wäscht den Niederschlag aus und digerirt ihn mit ätzender Kalilauge, welche die Thonerde auflöst, auf das Dryd aber nicht wirkt. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit versetzt man mit einer hinreichenden Menge Salmiakauflösung, wodurch auflösliches salzsaures Kali entsteht, die Thonerde aber als Niederschlag zu Boden fällt, während das Ammoniak entweicht, indem diese beiden Stoffe keine Verbindung eingehen.

Die Eisenpräparate sind abstringirende, stärkende, mit Recht geschätzte Heilmittel, die sowohl innerliche als äußerliche Anwendung finden, jedoch müssen sie nicht mit gerbestoffhaltigen Substanzen gemischt werden. Der Eisenvitriol findet überdem sehr häufige technische Anwendung, zur Bereitung der Tinte, zum Schwarzfärben, wozu der kupferhaltige sogar dem reinen Salze vorgezogen wird.

**\*\*Fomentum frigidum Schmuckeri.** Schmucker's  
kalter Umschlag.

Nimm: salzsaures Ammoniak,  
salpetersaures Kali, von jedem eine Unze,  
Brunnenwasser vier Pfund,  
Weinessig anderthalb Pfund.

Mische.

**\*Fumigationes oxymuriaticae.** Drydirt salzsaure Räu-  
cherungen.

(Fumigationes Guyton-Morveauianas. Guyton-Morveau'sche  
Räucherungen.)

Nimm: auß feinste gepulverten Braunstein eine Unze,  
trocknes salzsaures Natron drei Unzen.

Gemischt setze hinzu

rohe Schwefelsäure zwei Unzen, die  
mit einer gleichen Menge gemeinen Wassers  
verdünnt worden. Es werde in einem starken gut verstopften  
Gefäße verabreicht. Wenn

**\*Fumigationes nitricae Smithianae,** die Smith'schen  
salpetersauren Räucherungen,

verlangt werden, dann müssen abgesondert

gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali  
eine Unze,

farblose rohe Schwefelsäure zwei Drachmen,  
die letztere in einem mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Glase,  
verabreicht, und beide mit ihrem Namen bezeichnet werden.

Anmerkung. Bei dem Gebrauche giesse tropfenweise die  
Säure auf das salpetersaure Kali, daß weiße Dämpfe ausgeschie-  
den werden.

Die Guyton-Morveau'schen Räucherungen haben eine gewisse Berühm-  
theit erhalten, als Zerstückungsmittel der Miasmen, bei ansteckenden Krank-  
heiten. Das hier wirkende Princip ist das Chlor, welches bei Gas Acidi  
muriatici oxygenati ausführlicher abgehandelt ist. Man hat diese Räu-  
cherungen vorzüglich angewendet, um die in Krankensälen eingeschlossene Luft  
zu reinigen. Das Chlor wirkt jedoch beim Einathmen äußerst nachtheilig;

die Krankensäle müssen daher erst geräumt werden, ehe man die Mischung, welche sogleich, noch mehr bei gelinder Erwärmung reichlich Chlorgas aushaucht, in einem offenen Geschirre in das Zimmer setzt. Will man das Erwärmen der Mischung vermeiden, so kann man die concentrirte Schwefelsäure anwenden, die man nur ganz allmählig zu der Mischung aus Kochsalz und Braunstein tröpfelt. Man läßt dann das entwickelte Chlor bei verschlossenen Thüren und Fenstern 24 Stunden hindurch einwirken, dann aber frische Luft durchstreichen. Man bedient sich auch des Chlorwassers (Aqua oxymuriatica), um Leinen und Mobilien, die auf Ansteckungsstoffe verdächtig sind, damit zu waschen. Die salpetersauren Räucherungen, die von dem Engländer Smith zu gleichem Zwecke empfohlen worden sind, finden ihre Erklärung in dem bei Acidum nitricum Angeführten, daß nämlich die Salpetersäure, die durch die Schwefelsäure aus dem Salpeter verdrängt wird, nicht wasserfrei bestehen kann, von der unverdünnten Schwefelsäure aber nicht die zu ihrem Bestehen erforderliche Menge Wasser erhält, mithin in Sauerstoffgas und in Salpetergas zerfällt, welches letztere, für lebendige Thiere eben so tödtlich wie Chlorgas, von der Feuchtigkeit der Luft aufgenommen wird, und weiße Dämpfe bildet.

### Gas Acidi carbonici. Kohlensaures Gas.

Nimm: gepulverte Kreide soviel als beliebt.

In eine Flasche geschüttet und mit gemeinem Wasser befeuchtet, gieße allmählig auf  
rohe mit sechs Theilen gemeinen Wassers  
verdünnte Schwefelsäure, soviel  
als hinreichend ist.

Das durch eine in die Flasche eingelegte Röhre hervorkommende Gas fange unterhalb der Oberfläche des Wassers des pneumatischen Apparats in mit Wasser angefüllten Flaschen auf, und bewahre es in diesen selbst gut verstopft und umgekehrt.

Es sey geruchlos.

Das kohlensaure Gas war die erste Luftart, welche die Naturforscher als von der atmosphärischen Luft verschieden erkannten; doch blieben sowohl ihre mehresten Eigenschaften als auch ihre chemische Zusammensetzung noch sehr lange unbekannt. Wahrscheinlich führte der Umstand, daß diese Luft sich in einigen unterirdischen Höhlen findet, und dafelbst die untern Schichten einnimmt, wo sie auf die in diese Luftschichten gerathenden Menschen und Thiere tödtliche Wirkungen äußert, auf die Unterscheidung derselben von der gewöhnlichen Luft. *Varacellus* (in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts) nannte diese Luftart wilden Geist, *Spiritus sylvestris*. *Van Helmont*, der sie in der Mitte des 16. Jahrhunderts in der Nähe gäh-

render Körper entdeckte, nannte sie wildes Gas, weiniges oder auch Mostgas, Gas sylvestre, vinorum, musti. Im Jahr 1664 machte Boyle die wichtige Entdeckung, daß sich durch Uebergießen der Austerschalen und Korallen mit Weinessig eine der Gährungsluft ähnliche entwickelte, die er künstliche Luft, Aër factitius, nannte. In demselben Jahre entwickelte auch Christoph Wren diese Luft aus dem Weinsteinöle (kohlenf. Kalilösung) durch Vitriolsäure, und aus den Austerschalen durch Salpetersäure. Friedrich Hoffmann entdeckte sie zu Anfange des 18. Jahrhunderts als einen Bestandtheil mehrerer Mineralquellen, und nannte sie elastischen Mineralgeist der Gesundbrunnen, Spiritus mineralis elasticus s. Spiritus sulphureus aethereus, Principium spirituosum. Black fand diese Luftart 1755 als einen Bestandtheil vieler erdigen und alkalischen Stoffe, und trug durch seine Untersuchungen, besonders des rohen und gebrannten Kalkes, sehr viel zur Kenntniß dieser Gasart bei. Wegen ihrer Eigenschaft, mit verschiedenen Körpern fest verbunden seyn zu können, nannte er sie fixe Luft, Aër fixus. Cavendish fand im Jahre 1766, daß diese Luftart, sie möge durch Gährung, oder durch Auflösen der Körper in Säuren, oder durchs Erhitzen derselben entwickelt worden seyn, einerlei sey, sich in großen Mengen in Wasser auflöse, Kaltwasser fälle, und das Krystallisiren des Kalis befördere. Bergman, der durch seine in den Jahren 1770 bis 1774 angestellten Versuche die saure Natur dieser Gasart, nebst Priestley und Keir, am bestimmtesten erkannt hat, nannte sie Luftsäure, Acidum aëreum. Lavoisier aber erkannte 1776 die Zusammensetzung dieser Luft, und zeigte, daß sie aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sey; er nannte sie Kohlenensäure (Acide carbonique).

Die Kohlenensäure kommt häufig schon in der Natur gebildet vor. In der atmosphärischen Luft ist ungefähr 0,001 enthalten; in größerer Menge sammelt sie sich oft an tiefern Orten, in Kellern, in mehreren Gruben, wo sich reichlich Materialien befinden, aus denen Kohlenensäure gebildet oder entbunden werden kann, aus denen sie dann bisweilen hervordringt; die Bergleute nennen sie wilden Dunstschwaden, bösen Schwaden. Die Hundsgrotte im Königreich Neapel enthält eine Schicht kohlen-saures Gas, welche den Boden derselben bedeckt, und soweit in die Höhe reicht, daß ein in die Höhle getriebener Hund, nicht über dieselbe hinausragend, sogleich von der Luft erstickt wird. In einem Gebirge am See Vgnano befindet sich eine ähnliche Höhle von 18 Fuß Länge, die aus demselben Grunde Hund und andern dergleichen Thieren augenblicklichen Tod bringt. Die Kohlenensäure ist ferner im Wasser, vorzüglich reichlich in mehreren Mineralwässern, enthalten. Sie findet sich ferner in großen Quantitäten in verschiedenen Erdarsten, vorzüglich in den natürlichen Kalkerden, dem Kalkstein, Marmor, Kalkspath u. a., in denen sie 44 Procent ausmacht. Aus diesen kann die Kohlenensäure entweder durch bloße Hitze, oder durch die Verwandtschaft einer mächtigeren Säure zu der Kalkbase ausgetrieben werden. Die Kohlenensäure wird aber auch sehr häufig gebildet, und zwar jedesmal beim Verbrennen

der Kohle oder kohlenstoffhaltiger Substanzen bei hinreichendem Zutritte der atmosphärischen Luft oder des reinen Sauerstoffgases.

Zur Darstellung des kohlenfauren Gases schreibt nun auch unsere Pharmacopöe den anerkannt wohlfeilsten Weg dazu vor, nämlich Kreide, d. h. kohlenfauren Kalk, mit verdünnter Schwefelsäure zu übergießen. Am zweckmäßigsten bedient man sich hierzu einer sogenannten Entbindungsflasche. Dieselbe hält an einer obern Seitenöffnung eine mittelst eines Korkes luftdicht eingepaßte Leitungsröhre, oben ist sie mit einem luftdicht eingeschlossenen Trichter versehen, der in seinem untern engern Theile mit einem eingeschlossenen langen Glasstöpsel versehen ist. Bisweilen endigt sich der Trichter in eine beinahe bis auf den Boden der Flasche reichende und hier etwas krumm gebogene Röhre, so daß dieselbe zugleich dazu benutzt werden kann, um die Mischung in der Flasche umzurühren. Nachdem nun eine solche Entbindungsflasche mit der pneumatischen Wanne in Verbindung gesetzt worden, bringt man das Kreidepulver in dieselbe, gießt in den Trichter die Säure, und läßt diese durch Herausziehen des über die Säure hinausragenden Glasstöpsels auf das Pulver fallen, wodurch sogleich bedeutende Gasentwicklung hervorgerufen wird, indem die Schwefelsäure sich mit dem Kalle verbindet, und schwefelsauren Kalk, Gyps, bildet. Der Gyps ist aber ein schwereres, schwer auflösliches Salz, welches sich dem noch unzersetzten kohlenfauren Kalle beimischt, und ihn bedeckt, so daß die frisch zugelassene Säure nicht zu diesem gelangen kann, wenn die Mischung nicht von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe oder mit der vom Trichter aus verlängerten Glasröhre umgerührt wird. Diesem Uebelstande begegnet man, wenn man statt der Schwefelsäure die Chlornasserstoffsäure anwendet, indem der dann gebildete salzsaure Kalk (Chlorcalcium) ein in Wasser sehr leicht auflösliches Salz ist, wobei die Kosten um etwas erhöht werden.

Die Kohlenensäure ist ein farbloses Gas, welches beträchtlich schwerer als die atmosphärische Luft ist; ihr spec. Gew. beträgt nämlich gegen das der atmosphärischen Luft nach *Verzelius* und *Dulong* = 1,524. Das Gas hat einen unbestimmt sauren stechenden Geruch, wie gährendes Bier, einen sauren etwas zusammenziehenden Geschmack. Es ist weder selbst brennbar, noch kann es das Verbrennen anderer Körper unterhalten; es verlöscht daher das Feuer und erstickt die Thiere, daher man ein in ein Glas gestelltes brennendes Licht auslöschen und ein in demselben befindliches kleines Thierchen tödten kann, wenn man kohlenfaures Gas aus einer weitmündigen Flasche in das Glas gießt, wobei nämlich das schwere kohlenfaure Gas auf den Boden des Glases fällt, die atmosphärische Luft im ersten Augenblicke verdrängt (mit der es bald nachher sich mischt), und seine Wirkungen äußert. Keller, in denen sich große Quantitäten gährender Flüssigkeiten befinden, dürfen daher nur mit großer Vorsicht betreten werden. Das Gas röthet Lackmus; doch verschwindet die Röthe wieder, sowie das Gas versiegt. Der Kohlenensäure kann ihr gasförmiger Zustand durch starken Druck genommen werden; nach *Faraday's* Versuchen kann sie bei einem Drucke

von 40 Atmosphären und bei 0° Temperatur zu einem farblosen, leicht flüssigen Liquidum condensirt werden. Das kohlen-saure Gas wird vom Wasser bis zu 1,06 vom Volumen des letztern aufgenommen, allein dasselbe Volumen kann bei niedrigerer Temperatur und bei vermehrtem Drucke eine weit größere Menge Kohlen-säure enthalten, als bei der gewöhnlichen Mitteltemperatur der Luft und bei mittlerem Barometerstande, und daher kann man das Wasser mit seinem 2- und 3fachen Volumen an kohlen-saurem Gase durch verstärkten Druck verbinden, wozu aber besondere Vorrichtungen erforderlich sind, von denen größtentheils die Bereitung der künstlichen Mineralwässer abhängt. Aber auch schon auf gewöhnliche Weise, daß man nämlich in eine mit kaltem Wasser angefüllte Flasche kohlen-saures Gas hinaufsteigen läßt bis zur Hälfte des Inhalts, dann die Flasche einige Zeit schüttelt, hierauf die Flasche öffnet, wobei die atmosphärische Luft mit Zischen hineinfährt, um das durch Verschluckung des kohlen-sauren Gases von dem Wasser entstandene theilweise Vacuum auszufüllen, welches Verfahren man so lange fortsetzt, als noch Luft in die Flasche beim Öffnen derselben tritt, erhält man ein Wasser, welches den säuerlichen Geruch des Gases, einen prickelnden, erfrischenden, angenehm stechend säuerlichen Geschmack hat, und Lactmus roth färbt, das aufgenommene Gas aber leicht wieder fahren läßt, welches um so schneller geschieht, wenn in einem solchen kohlen-sauren Wasser, natürlichem oder künstlichem Säuerlinge, Zucker oder Salze aufgelöst werden. Das kohlen-saure Gas ist nämlich von dem Wasser nur in dessen unsichtbaren Zwischenräumen aufgenommen worden (hat sich nicht chemisch mit ihm verbunden), diese Zwischenräume werden bei der Auflösung eines festen Körpers, wie des Zuckers oder eines Salzes, von den Theilchen desselben eingenommen, und die Theilchen der gasförmigen Kohlen-säure ausgetrieben.

Wenn Sauerstoffgas in kohlen-saures Gas umgewandelt wird, so bleibt sein Volumen unverändert (vergl: Carbo purus im 2. Th.); hieraus folgt, daß Alles, was das kohlen-saure Gas mehr als ein gleiches Volumen Sauerstoffgas wiegt, Kohlenstoff ist. Dadurch hat man gefunden, daß 100 Th. Kohlenstoff 265,23 Th. Sauerstoff aufnehmen. Nach Atomen verbindet sich 1 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlen-säure. Diese ist also  $\text{C} = 276,437$ , und 100 Kohlen-säure bestehen, hiernach berechnet, aus 72,35 Sauerstoff und 27,65 Kohlenstoff. Nach der oben angeführten Wägung der Gase besteht sie aus 72,62 Sauerstoff und 27,38 Kohlenstoff, endlich nach Versuchen von *Saussure* aus 72,64 des erstern und 27,36 des letztern.

**Gas oxymuriaticum seu Gas Acidi muriatici oxygenati seu Chlorigas.** Drydirt salzsaures Gas oder Chlorigas.

Nimm: salzsaures Natron zwölf Unzen,  
gepulverten Braunstein acht Unzen.

Gemischt trage sie in eine Tubulatretorte ein. Nach Anfügung einer Vorlage, die mit einem gekrümmten Röhrchen versehen, und mit Wasser bis so weit vollgefüllt worden, daß die Mündung der Retorte unterhalb der Oberfläche desselben befindlich ist, und nach guter Verklebung der Fugen, gieße durch den Tubulus hinzu

z e h n Unzen roher Schwefelsäure,  
die vorher vorsichtig

mit derselben Quantität gemeinen Wassers verdünnt worden. Nachdem die Retorte gut verschlossen ist, werde sie im Sandbade erwärmt. Das hervorgehende Gas fange unterhalb der Oberfläche des warmen Wassers des pneumatischen Apparates in mit destillirtem Wasser angefüllten Flaschen auf, bis dieses ausgetrieben ist. Die Flaschen werden mit Glassöpfeln verschlossen, und umgekehrt unter die Oberfläche des Wassers gestellt aufbewahrt, so lange als das Gas mit destillirtem Wasser gemischt ein oxydirt salzsaures Wasser von guter Beschaffenheit giebt.

Das Geschichtliche über das Chlor, das nun allgemein als ein einfacher Stoff anerkannt ist, befindet sich bereits bei *Acidum muriaticum* angegeben.

Wenn die in obiger Vorschrift angegebenen Substanzen mit einander in Berührung gebracht werden, so zeigt die Schwefelsäure eine große Neigung, sich mit dem Natron zu verbinden, dessen metallisches Radical, das Natrium, in dem Chlornatrium (Kochsalz) ihr entgegentritt; denn mit dem Natrium selbst, dem elementaren Stoffe, kann die zusammengesetzte Schwefelsäure keine Verbindung eingehen. Das Natrium findet aber hier eine leichte Gelegenheit sich zu Natron zu oxydiren, da der Braunstein so sehr geneigt ist, als Superoxyd den überschüssigen Antheil seines Sauerstoffes fahren zu lassen. Hiernach verbindet sich das zu Natron oxydirte Natrium aus dem Chlornatrium mit der Schwefelsäure zu dem feuerbeständigen schwefelsauren Natron, und das aus jener Verbindung ausgeschiedene Chlor entweicht gasförmig. Nehmen wir an, daß das Chlornatrium bei seiner Auflösung in Wasser in chlornasserstoffsaures Natron zerfalle, so verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Natron, die Chlornasserstoffsäure tritt an den Sauerstoff aus dem Braunstein ihren Wasserstoff ab, und Chlor wird frei. Aber der Braunstein giebt seinen überschüssigen Sauerstoff ab, um als Oxydul mit der Schwefelsäure sich zu schwefelsaurem Manganoxydul verbinden zu können (1. Th. S. 666.); es muß daher auch eine größere Menge Schwefelsäure angewandt werden, als zur Zersetzung des Chlornatriums

Du R's preuß. Pharmat. II.

allein erforderlich wäre; und so findet sich denn nach Beendigung des Processes als Rückstand in der Retorte schwefelsaures Natron, schwefelsaures Manganoxydul, noch unzersetztes Mangansueroxyd mit den fremdartigen Stoffen desselben; aus Rücksicht auf diese muß auch von dem Braunstein ein sehr überwiegendes Verhältniß angewandt werden. Die Zweckmäßigkeit des zur Chlorbereitung vorgeschriebenen Apparates ist einleuchtend, indem durch diese Vorrichtung das aus der Retorte entweichende Gas erst durch Wasser gehen muß, und auf diese Weise gewaschen, von allen fremdartigen mechanisch übergerissenen Theilchen, von unzersetzter Chlorwasserstoffsäure befreit und gereinigt, in den obern Raum der vorgeschlagenen Retorte gelangt, aus welchem es durch das daselbst angebrachte gekrümmte Gasleitungsrohr in die pneumatische Wanne geleitet wird. Diese muß mit warmem Wasser gefüllt seyn, weil das Chlorgas in kaltem Wasser sehr auflöslich ist; noch besser vermeidet man den Verlust an Chlorgas, wenn man zum Auffangen desselben eine gesättigte Kochsalzauflösung anwenden wollte, in welcher die leeren Intervalle des Wassers durch die Salztheilchen bereits ausgefüllt sind, und kein Gas oder doch nur sehr wenig aufnehmen können; indessen bleiben Theilchen der Salzlösung an den Wänden des Glases hängen, und ein in solchen Flaschen aufgefangenes Chlorgas würde zur Bereitung des Chlorwassers, der einzigen medicinischen Anwendung des reinen Chlors, durchaus untauglich seyn. Mit Recht verlangt daher die Pharmacopoe, daß das Chlorgas in mit destillirtem Wasser angefüllten Flaschen aufgefangen werden soll; das destillirte Wasser kann indessen erwärmt seyn.

Das Chlor bildet bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Drucke der Luft ein Gas, das indessen zu den coërcibeln gehört. Das Chlorgas hat eine dunkelgelbe Farbe, nach Einigen findet sich etwas Grünliches dabei, wonach es von H. Davy den Namen Chlor erhalten hat. Je mehr es mit atmosphärischer Luft vermenget ist, desto blässer ist es. Es hat einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, welcher ein Gefühl von Trockenheit in der Nase und eine Reizung in der Luftröhre mit Druck auf der Brust hervorbringt, was kürzere oder längere Zeit anhält, je nachdem die Luft, die man eingeathmet hat, mehr oder weniger mit Chlorgas vermischt war. Die Symptome gehen leicht in Schnupfen mit Kopfweh und gelindem Fieber über. Reines Chlorgas ist beim Einathmen absolut tödtlich. Sein spec. Gewicht ist 2,47. Es unterhält das Verbrennen sehr vieler Körper, und die meisten entzünden sich darin bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, wodurch es sich sowohl vom Sauerstoffe als vom Schwefel unterscheidet. Ein großer Theil der Metalle (vor allen Stibium), wenn sie gepulvert hineingebracht werden, entzünden sich darin und glühen fort, d. h. die Ausgleichung des elektrischen Gegensatzes zwischen Chlor und den Metallen erfolgt unter Feuererscheinung. Diese Verbindungen werden Chlormetalle genannt, und gehören zu der Classe der Halorsalze. Auch das Verbrennen anderer brennbarer Stoffe wird vom Chlorgase unterhalten.

Wird Chlorgas zu  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  seines vorigen Volumens zusammengedrückt, so wird es nach Faraday's Versuchen condensirt, und bildet eine tief dunkelgelbe oder grünlichgelbe Flüssigkeit, welche selbst weit unter dem Gefrierpunkte des Wassers nicht fest wird. Hört der Druck auf, so verdampft die Flüssigkeit sogleich, und erregt dabei eine so starke Kälte, daß sich ein Theil des condensirten noch einige Augenblicke lang flüssig erhält, nachdem der Druck schon aufgehört hat.

Chlor verbindet sich schwierig mit Sauerstoff und nie unmittelbar, ein Erfolg, der durch die Nähe beider Stoffe in der elektrischen Reihe, durch den geringen elektrischen Gegensatz zwischen beiden, bedingt ist. Doch kennen wir 4 Oxydationsstufen des Chlors, ein Oxyd und drei Säuren, welche sich auf eine solche Weise zu einander verhalten, daß 2 Volum Chlorgas verbunden sind mit 1, 3, 5 und 7 Volum Sauerstoffgas. Alle werden aus dem chlorfauren Kali (Kali muriaticum oxygenatum) dargestellt. Das Chloroxyd, von H. Davy im Jahr 1811 entdeckt und anfangs Euchlorine genannt, ist ein Gas von tieferer Farbe als das Chlorgas. 100 Th. bestehen aus 81,57 Chlor und 18,43 Sauerstoff, oder 100 Chlor nehmen 22,591 Sauerstoff auf. Es ist  $\ddot{\text{Cl}} = 542,650$ . Die chlorige Säure wurde im J. 1814 von H. Davy und vom Grafen Stadion in Wien entdeckt. Sie ist gleichfalls ein Gas von einer tiefer gelben Farbe als das Chlor; kann nach Versuchen von Faraday auch durch höheren Druck in liquidier Form erhalten werden. 100 Th. derselben bestehen aus 59,605 Chlor und 40,395 Sauerstoff, oder 100 Chlor nehmen 67,775 Sauerstoff auf. Sie ist  $\ddot{\text{Cl}} = 742,650$ . Die Chlorsäure bildet sich, wenn Chlorgas in eine Auflösung von kauftischem oder gewöhnlichem kohlensaurem Kali geleitet wird; sie verbindet sich mit einem Theile des Kalis (siehe Kali muriaticum oxygenatum). Auch durch andere Basen, als Baryt, Kalkerde, wird die Bildung der Chlorsäure vermittelt, und namentlich bedient man sich des chlorfauren Baryts, um aus dieser in Wasser aufgelösten Verbindung durch in kleinen Portionen zugemischte verdünnte Schwefelsäure, so daß kein Ueberschuß von Schwefelsäure entsteht, die Chlorsäure abzuscheiden. Sie besteht aus 46,955 Chlor und 53,045 Sauerstoff, oder 100 Chlor nehmen 112,956 Sauerstoff auf; ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 10,609. Sie ist  $\ddot{\text{Cl}} = 942,650$ . Die oxydirte Chlorsäure ist im J. 1814 vom Grafen Stadion in Wien entdeckt. Nach den Versuchen des Entdeckers besteht sie aus 38,74 Chlor und 61,26 Sauerstoff, oder 100 Chlor nehmen 138,14 Sauerstoff auf, wonach sie als  $\ddot{\text{Cl}} = 1142,650$  zu bezeichnen seyn würde; indessen ist die quantitative Zusammensetzung dieser Säure nicht mit zuverlässiger Genauigkeit bestimmt. Die Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoffe zerfallen sich bei Einwirkung der Wärme sehr leicht, und zum Theil mit Explosion. Mit dem Wasserstoffe verbindet sich Chlor nur in einem einzigen Verhältnisse und bildet eine der stärksten Säuren, die Chlorwasserstoffsäure (siehe Acidum muriaticum). Das Chlor

gehört nämlich zu den elektro-negativsten Stoffen, und steht in chemischer Hinsicht dem Sauerstoffe sehr nahe. Seine Verwandtschaft zu andern Stoffen ist daher um so schwächer, je elektro-negativer diese sind, wogegen sie zu den elektro-positiven, den brennbaren, vorzüglich zu Wasserstoff und den Metallen, sehr groß ist, so daß sie unter Umständen darin den Sauerstoff übertreffen kann (siehe Aqua oxymuriatica).

Mit dem Stickstoffe verbindet sich das Chlor, jedoch nicht unmittelbar, zu einem därtigen pomeranzengelben Liquidum, dem Chlorstickstoff, welcher sehr leicht und mit großer Heftigkeit explodirt. Chlor und Schwefel verbinden sich unmittelbar, wenn Chlorgas auf den Boden eines hohen cylindrischen Glasgefäßes, in welches gewaschene und getrocknete Schwefelblumen gelegt worden, geleitet wird. Phosphor entzündet sich im Chlorgase und brennt mit blauer Flamme; man kennt 3 Verbindungen. Mit wenig Wasser bildet das Chlor bei 0° Temperatur eine krystallisirbare Verbindung, die nach Faraday aus 27,7 bis 28 Chlor auf 72,3 bis 72 Wasser besteht; mit viel Wasser bildet es das Bleichwasser. Von Alkohol wird das Chlor in großer Menge aufgenommen; letzteres erleidet aber dabei in seiner Constitution eine Veränderung, und bildet mit dem Chlor eine ölige ätherartige Flüssigkeit.

Der bleichenden Eigenschaft des Chlors ist bei Aqua oxymuriatica, so wie der die Miasmen zerstörenden Eigenschaft bei Fumigationes oxymuriaticae Erwähnung geschehen. Gegen den schädlichen Einfluß des Chlorgases auf die Respirationorgane bei Bereitung desselben hat Kästner etwas Weingeist, A. Schöf etwas Liquor Ammonii anisatus, auf Zucker in den Mund genommen, Pletschl das Einathmen von Schwefelwasserstoffgas, Gieseke Wasserdämpfe empfohlen.

#### \* Gelatina Salep. Salepgallerte.

Nimm: gepulverte Salepwurzel eine Drachme.  
Gieße allmählig darauf

kaltes gemeines Wasser zwölf Unzen.  
Das Gemische koch unter fortwährendem Umrühren, bis sieben Unzen übrig sind, welche erkaltet einer gleichförmigen Gelee gleichen.

Das das Saleppulver in kaltem Wasser nur aufschwelle, in kochendem aber sich zu einem sehr dicken Schleime auflöse, ist bereits im 1. Th. S. 867. angeführt worden. Jede Unze der nach dieser Vorschrift bereiteten Salepgallerte enthält 8,57 Gran Salep.

Glandes Quercus tostae. Gebrannte Eichen.  
Von den Schalen gereinigte Eichen werden in einer eisernen Pfanne unter öfterm Umrühren dem Feuer ausgesetzt,

bis sie eine braune Farbe angenommen haben. Erkalte bringe sie in ein gröbliches Pulver.

Das Brennen der geschälten Eichen geschieht sehr zweckmäßig in einer Kaffeetrommel; vergl. übrigens 1. Th. S. 812.

### Globuli Tartari ferruginosi seu martiati Eisenweinsteinkugeln. Stahlkugeln.

Nimm: gefeiltes Eisen einen Theil,  
gepulverten rohen Weinstein vier Theile.

Gemischt werden sie in einem irdenen Geschirre mit gewöhnlichem Wasser befeuchtet, daß es eine breiartige Masse werde; diese digerire im Dampf- oder Sandbade, unter öfterm Umrühren und unter Wiederaufgießen des Wassers, welches verslogen ist, bis sie gleichsam harzig erscheint, und ein kleiner Theil vom Wasser mit grünelber Farbe aufgelöst wird. Sie werde in Kugeln geformt, die gut aufbewahrt werden müssen.

Sie müssen von sehr schwarzer Farbe seyn, frei von oxydirtem Eisen und von Nissen, im Wasser fast völlig auflöslich.

Einen Eisenweinstein beschrieb zuerst Angelus Sala im Anfange des 17. Jahrhunderts; die Stahlkugeln scheinen zuerst in der Mitte des 18. Jahrhunderts bereitet worden zu seyn. Die ältere Bereitungsweise bestand darin, daß 4 Th. roher Weinstein und 1 Th. Eisenfeile mit einander gekocht, die Auflösung bis zur Salzhaut abgeraucht, und die durchs Abkühlen erhaltenen grünlichen, nur wenig Eisen enthaltenden Krystalle getrocknet und aufbewahrt wurden. Nach verschiedenen vorgeschlagenen Verbesserungen stellte Bucholz genaue Versuche an, und machte im Jahr 1811 das hier vorgeschriebene Verfahren bekannt. Er wies (Trommsd. J. XX. 1. S. 40.) nach, daß die freie Weinsäure des Weinsteins das Eisen veranlasse, sich auf Kosten eines Theils Wasser unter Entbindung von Wasserstoffgas zu ordiren, daß hierdurch weinsäures Eisenorydul gebildet werde, daß dieses aber eine schwer auflösliche Verbindung sey. Mit Feuchtigkeit und Luft aber in Berührung stehend habe diese Verbindung die Eigenschaft, sehr schnell mehr Sauerstoff anzuziehen, ins Martimum der Oxydation überzugehen, und dann die neutrale Tripelverbindung von weinsäurem Eisenoryd und weinsäurem Kalk darzustellen, aus welcher die sogenannten Stahlkugeln geformt werden. Man dürfe also weder zu viel Eisenfeile, noch ein eisernes Geschirr anwenden, wodurch nämlich der Uebergang des weinsäuren Eisenoryduls in weinsäures Eisenoryd verhindert wird. Auf diese Versuche Bucholz's ist denn auch unser jetziges Verfahren

gegründet, wozu, wenn man den Eisenweinstein im reinen Zustande bereiten will, Weinsteinkrystalle angewandt werden müssen. Man vermengt also in diesem Falle 4 Th. gereinigten Weinstein mit 1 Th. reiner Eisenfeile in einer Porzellanschale, und macht mit Wasser einen dünnen Brei. Man setzt die Schale in ein warmes Sandbad, rührt die Masse öfters um, setzt, wenn sie eine steife Consistenz erlangt hat, wieder heißes Wasser hinzu, und verfährt wie vorhin, welches Verfahren man so lange wiederholt, bis man keine Einwirkung der Stoffe mehr auf einander wahrnimmt, und eine herausgenommene kleine Probe beim Erhitzen mit 6 Th. Wasser nicht mehr ein weißes Pulver, das schwer auflösliche weinsaure Eisenorydul, absetzt, sondern sich fast völlig auflöst. Catel empfiehlt, das Gemenge nicht gleich breiartig zu machen, sondern durch Zusatz von wenigem Wasser erst ein ziemlich feuchtes Pulver darzustellen, z. B. auf 12 Pfund Weinsteinpulver und 3 Pfund Feilspähne etwa 1 Maß Wasser. Zugleich ist ein etwas flaches irdenes oder steingutenes Geschirr zu empfehlen. Läßt man dann eine gelinde Wärme einwirken, so wird das Gemenge sich bald beträchtlich erhitzen, und unter Verbreitung von Wasserstoffgasgeruch durch seine eigene Hitze wieder austrocknen. Man setzt dann aufs neue Wasser hinzu, erwärmt die Masse wieder, und läßt sie unter öfterem Umrühren abermals fast trocken werden, und verfährt so mehrere Male. Will man ein ganz reines Salz haben, so übergießt man nun die Masse mit dem sechsfachen Gewichte kochenden Wassers, rührt alles gut um, filtrirt die erhaltene Auflösung, und raucht sie in einer Porzellanschale zur Trockne ab, worauf sie in einem warmen Mörser fein zerrieben und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt wird.

Das auf diese Weise bereitete reine weinsaure Eisenorydalkali stellt eine dunkel schwarzbraune Masse dar, die durch Pulvern etwas heller, an der Luft etwas feucht wird, ohne eigentlich zu zerfließen, einen süßlichen, kaum merklich zusammenziehenden eisenhaften Geschmack hat, und sich in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Th. heißen Wassers völlig auflöst; die Auflösung ist dunkelgelb braun, fast undurchsichtig. Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure schlagen nach Geiger daraus Eisenoryd nieder, und bilden keinen Weinstein, die Weinsäure ausgenommen (Geiger's Magazin VII. S. 267.). Werden die Säuren im Ueberschusse zugesetzt, so lösen sie das Eisenoryd wieder auf, und die Flüssigkeit schmeckt jetzt herb zusammenziehend. Im Alkohol ist das Salz unauflöslich. In der Glühhitze wird es zerstört, und hinterläßt mit Kohle vermengtes kohlensaures Kali und Eisenorydul. Ueber die chemische Constitution dieses Salzes kann nichts Bestimmtes angegeben werden. Nach Trommsdorff ist es ein Doppelsalz, bestehend aus neutralem weinsaurem Kali (Basis), und weinsaurem Eisenoryd (Säure). Geiger hält es für eine Verbindung von weinsaurem Eisenoryd und Eisenorydalkali (eisensaurem Kali); aus dieser letzteren Verbindung werde durch zugesetzte Säuren das Eisenoryd gefällt. Indessen besitzen wir keine chemische Analyse dieses Salzes, wodurch das quantitative Verhältniß der Bestand-

theile nachgewiesen würde, daher es für jetzt weiteren Erfahrungen überlassen bleiben muß, diese Lücke zu ergänzen.

Die Stahlkugeln sind von diesem reinen Salze nur durch die beigemengten Unreinigkeiten verschieden, daher alles über jenes Gesagte auch hier Anwendung findet. Die sonst übliche Methode, die Masse zu den Stahlkugeln in einem eisernen Graven anzufesen, darf also, als unzuweckmäßig, nicht beibehalten werden. Das Digeriren und Wiederausgießen des Wassers muß auch hier so lange fortgesetzt werden, bis die Masse sich größtentheils in Wasser auflöst, worauf man aus derselben Kugeln, gewöhnlich von 1 Unze an Gewicht, formt, und sie austrocknen läßt. Diese Kugeln sind glänzend, und mehr schwarz, weil aus dem rohen gerbestoffhaltigen Weinstein mit dem Eisenoryd ein schwarzes gerbestoffhaltendes Eisenoryd gebildet wird, welches unauflöslich ist. Je weniger Unauflöseliches sie beim Uebergießen mit kochendem Wasser zurücklassen, desto besser sind sie. Kupfergehalt wird an der blauen Farbe erkannt, welche Ammoniak, auf den Rückstand nach dem Einäschern gegossen, annimmt.

Die Stahlkugeln werden zu Bädern gebraucht.

#### \*Graphites depuratus. Gereinigter Graphit.

Nimm: Graphit, wie er im Handel vorkommt, ins feinste Pulver gebracht ein Pfund.

Koche ihn eine Stunde hindurch ab in einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers.

Dann, nachdem das Wasser abgegossen worden, gieße auf rohe Salpetersäure,

Salzsäure, von jeder zwei Unzen, gemeines Wasser acht Unzen.

Mische und digerire unter öfterm Umschütteln vier und zwanzig Stunden hindurch. Die saure Flüssigkeit gieße ab, und den Rückstand süße mit einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers aus und trockne ihn.

Er sey von fremdartigen Körpern völlig befreit.

Durch dieses Verfahren werden dem Graphit (1. Th. S. 513.) die ihm anhängenden Unreinigkeiten entzogen, so daß er, gehörig ausgewaschen, dem Graphit aus Cumberland gleichkommt. Der Graphit hat auch in der Medicin Anwendung gefunden, und zwar sowohl innerlich als äußerlich. Ungereinigter Graphit giebt sich dadurch zu erkennen, daß er an die damit digerirte Salpeter- und Salzsäure erdige Theile abgiebt, und daß er vor dem Löthrohre schweflige oder andere Dämpfe entwickelt, wobei er unschmelzbar ist.

\*Hydrargyrum aceticum. Essigsaures Quecksilber.

(Mercurius acetatus. Acetas hydrargyrosus.)

Nimm: salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung  
soviel als du willst.

Der mit  
vier Theilen destillirten Wassers  
verdünnten mische hinzu

essigsaure Kaliauflösung,

so lange dadurch ein krystallinischer Niederschlag hervorgebracht wird. Diesen trenne mit Hülfe eines Filters, wasche ihn mit kaltem destillirten Wasser ab, trockne ihn an einem schattigen Orte, und bewahre ihn vorsichtig in schwarz überstrichenen Gläsern auf.

Es bestehe in dünnen, schuppenförmigen, blendend weißen und silberglänzenden Krystallen, die im Wasser kaum auflöslich sind.

Schon Lefebure im 17. Jahrhundert hat die Verbindung des Quecksilbers mit Essigsäure gekannt. Auch Stahl erwähnte 1738 einer solchen Verbindung. Bestimmtere Erfahrungen machte Margraf 1761, indem er fand, daß das rothe Quecksilberoxyd sich in siedendem destillirtem Essig auflöse, und ein auf diese Weise mit concentrirter Essigsäure bereitetes essigsaures Quecksilberoxyd wurde durch die Pharmacopoea Borussia von 1799 ein officinelles Präparat. Bald, und namentlich von Lichtenberg im Jahr 1801 (Berl. Jahrb. S. 210.), wurde gezeigt, daß beim Verdampfen der Auflösung ein Theil der Essigsäure sich wieder verflüchtigt, und statt eines weißen auflöselichen, ein zum Theil wenigstens unauflöseliches gelbes Salz erhalten werde. Zugleich bemerkte auch Lichtenberg, daß ein Theil des essigsauren Quecksilberoxyds auf Unterkosten eines Theils der Essigsäure desorbirt, und zum essigsauren Quecksilberoxydul zurückgeführt werde. Fast um dieselbe Zeit zeigte auch Proust den Unterschied zwischen dem mit Quecksilberoxyd und mit Quecksilberoxydul, welches man mitunter gleichfalls angewendet hatte, bereiteten essigsauren Quecksilber, welcher Unterschied am bestimmtesten durch Stromeyer im Jahr 1809 gezeigt wurde, der die Eigenschaften und Mischungsverhältnisse beider Salze genau beschrieb (Salzburger medicinisch-chirurgische Zeitung für 1810. I. S. 330 u. 346.).

Das essigsaure Quecksilberoxyd ist nicht mehr im Gebrauche, sondern nur das essigsaure Quecksilberoxydul, welches der hier ertheilten Vorschrift zufolge durch doppelte Verwandtschaft erhalten wird. Kommen nämlich salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung und essigsaures Kali in Wechselwirkung, so treten die mächtigere Base, das Kali, und die mächtigere

Säure, die Salpetersäure, zu salpetersaurem Kali zusammen, wogegen Quecksilberoxydul und Essigsäure sich zu essigsaurem Quecksilberoxydul vereinigen; ersteres Salz bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, letzteres, als im kalten Wasser schwer auflöslich, fällt größtentheils zu Boden. Es muß hier vorzüglich darauf gesehen werden, daß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich wirklich im Zustande des Oxyduls befinde (siehe Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati). Nachdem müssen beide Auflösungen im concentrirten Zustande angewandt werden, damit nicht zu viel essigsaures Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit aufgelöst bleibe, denn was sich nicht sogleich niederschlägt, läßt sich durch Concentration nicht gut gewinnen, weil die Krystalle durch salpetersaures Kali verunreinigt werden. Um dieser Verunreinigung gleich beim ersten Niederschlage vorzubeugen, hat unsere Pharmacopöe die Verdünnung der salpetersauren Quecksilberoxydulauslösung mit vier Theilen Wasser vorgeschrieben, wobei, wenn dadurch eine Trübung oder Niederschlag entstanden seyn sollte, etwas weniges Salpetersäure zugetropft werden muß. Wenn gleich in der Flüssigkeit, die von dem ersten krystallinischen Niederschlage abgeseigt worden, noch ein nicht unbedeutender Antheil des Präparats enthalten ist, so darf man doch nicht denselben durch Abdampfen und Krystallisiren zu erhalten suchen, weil das auf diese Weise gewonnene Salz nicht rein ist. Nach *Stromeyer* (*Leonhard's pharmaceutische Chemie* 1825. S. 190.) ist überhaupt das nach dieser Methode bereitete Präparat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und essigsaurem Kali vermischt, daher es sich auch an der Luft nicht beständig zeige. *Stromeyer* empfiehlt folgendes Verfahren als das sicherste: schwarzes Quecksilberoxydul, welches zu diesem Zwecke durch Kochen des Mercurii dulcis mit Kali bereitet wird, kocht man mit destillirtem Essig, oder einer andern verdünnten Essigsäure, welche das Oxydul auflöst, filtrirt dann die Auflösung noch kochend heiß, aus welcher sich dann beim Erkalten das Salz niederschlägt. Auf den Rückstand gießt man so oft Essigsäure, als man findet, daß sich beim Erkalten noch Salz ausscheidet.

Das essigsaure Quecksilberoxydul erscheint in kleinen schuppigen, silberglänzenden, biegsamen, sich fettig anfühlenden Krystallen; es hat einen widrigen Metallgeschmack. Im trocknen Zustande ist es am Licht beständig, im feuchten aber schwärzt es sich an der Sonne sehr schnell, und muß im Dunkeln aufbewahrt werden. In Wasser ist es sehr wenig auflöslich, beim Erwärmen des Wassers vermehrt sich seine Auflöslichkeit. Mit kochendem Wasser übergossen, wird es zerlegt nach *Stromeyer* in metallisches Quecksilber und essigsaures Quecksilberoxyd, nach *Geiger* in saures und basisches Salz und Quecksilber. In kaltem Wasser ist es unlöslich, erhitzt zerlegt es, und scheidet nach *Geiger* Oxydul aus. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entbindung von Essigsäure in Mercurius dulcis un geändert. In Salpetersäure löst es sich unter Umwandlung in Oxydul auf. Beim Uebergießen mit Kali und Ammoniak wird es geschwärzt (essigsaures Quecksilberoxyd würde röthlichgelb gefärbt werden). In der Hitze

wird es zerstört; bei fortdauernder Einwirkung der Hitze verflüchtigt es sich vollständig. Es besteht nach Stromeyer aus 77,96 Quecksilberoxydul und 22,04 Essigsäure; nach Garrot (Brandes Archiv XX. 2. S. 217.) aus 97,7 Quecksilberoxydul und 20,5 Essigsäure. Es ist hiernach  $Hg A = 5274,851$ , woraus durch Rechnung gefunden werden: 80,36 Quecksilberoxydul und 19,64 Essigsäure.

Aus dem Verhalten dieses Salzes gegen Wasser folgt, daß man es nicht in der Auflösung, sondern in Pulver- oder besser in Pillenform verordnen, auch Säuren, Alkalien und andere Salze vermeiden müsse. Es ist nur noch selten im Gebrauche. Das essigsaure Quecksilberoxyd war Bestandtheil der vormals gegen venerische Krankheiten berühmten Leyer'schen Pillen.

### Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Salzsäures Ammoniakquecksilber.

(Mercurius praecipitatus albus. Weißer Quecksilberpräcipitat. Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico. Chloretum Ammonii cum Oxydo hydrargyrico.)

Rimm: käufliches ätzendes salzsaures Quecksilber, gereinigtes salzsaures Ammoniak, von jedem acht Unzen.

Löse auf in acht Pfunden heißen destillirten Wassers. Der wieder erkalteten und filtrirten Flüssigkeit mische allmählig hinzu

rohes kohlensaures Natron, in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst, so lange als ein ganz weißes Pulver niedergeschlagen wird; dieses trenne durch ein Filtrum, wasche es mit kaltem gemeinen Wasser ab, trockne und bewahre es an einem dunkeln Orte auf.

Der weiße Präcipitat wurde im 13. Jahrhundert von Ramund Lull entdeckt. Er bereitete ihn durch Niederschlagung einer Mischung aus salpetersaurer Quecksilberauflösung und Salmiak durch Kaltauflösung. 1675 beschrieb L e m e r y zwei Methoden; nach der einen wurde eine Auflösung von 16 Unzen Quecksilber in Salpetersäure mit 10 Unzen Kochsalz gefällt, und der Mischung noch 4 Drachmen Salmiakgeist zugefetzt; nach der zweiten Methode wurden gleiche Theile ätzender Quecksilbersublimat und Salmiak in Wasser gelöst, und die Auflösung durch Kaltauflösung gefällt. Diese Bereitungsweise wurde in die preussische Pharmacopöe von

1799 aufgenommen, mit der Abänderung, daß statt des Kalis kohlen-saures Natron zur Niederschlagung vorgeschrieben wurde.

Diese Bereitungsweise ist denn auch jetzt noch aufgenommen worden, und es ist nur hierbei zu bemerken, daß man bei dem Zusetzen der Natronauflösung mit der gehörigen Vorsicht verfahren müsse, weil eine zu große Quantität derselben dem Niederschlage eine gelbe Farbe ertheilt. Man muß daher gegen das Ende nur langsam die alkalische Auflösung zusetzen, und noch besser ist es, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Portion der Flüssigkeit filtrirt, und dieser nun tropfenweise die Natronauflösung zusetzt, bis der Niederschlag gelb erscheint, um die noch nöthige Menge Natron für die ganze Flüssigkeit ungefähr zu berechnen. Sollte man indessen durch unvorsichtiges Zugießen der alkalischen Auflösung einen gelblichen Niederschlag erhalten, so läßt sich dieser dadurch verbessern, daß man etwas Salzsäure, oder besser eine Auflösung von einigen Lothen Salmiak hinzugießt und alles wohl untereinander rührt. Die Salzsäure darf man nur tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange zusetzen, bis die gelbe Farbe verschwunden ist; eine größere Menge löst einen Theil des Niederschlages wieder auf. Man scheidet jetzt den Niederschlag durch ein Filtrum von weißem Fliesspapier ab, wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis dieses völlig geschmacklos abläuft, trocknet ihn im Luftzuge an einem schattigen Orte und bewahrt ihn auf.

Quecksilberjodid und Salmiak verbinden sich auf eine so innige Weise, daß beide Salze weder durch Krystallisation noch durch Sublimation geschieden werden können. Es ist diese Verbindung, früher unter dem Namen Alendrottsalz, Salz der Weisheit, Salz der Wissenschaft, bekannt und berühmte, ein Doppelsalz aus salzsaurem Ammoniak (Base) und salzsaurem Quecksilberoxyd (Säure), oder nach Berzelius aus Chlorammonium und Quecksilberchlorid. Es ist dieses Doppelsalz in Wasser leicht auflöslich, und giebt Krystalle, die denen der einfachen Salze nicht unähnlich sind. Durch Natron wird diesem Doppelsalze Salzsäure (Chlor) entzogen, und es fällt ein unauflösliches weißes Pulver zu Boden, welches das verlangte Präparat ist. Wird mit dem Zusetzen der Natronlösung zu lange fortgefahren, so wird auch dieser weiße Niederschlag zersezt und ein Theil des Quecksilberoxydes mit gelber Farbe ausgeschieden, daher denn auch ein geringer Zusatz von Salzsäure oder Salmiak die gelbe Farbe zum Verschwinden bringt. Dasselbe Präparat wird auf dem kürzesten und sichersten Wege dadurch erhalten, daß man eine Quecksilbersublimatauflösung so lange mit Aesammoniak versetzt, als ein Niederschlag hervorgebracht wird.

Der gut bereitete weiße Quecksilberpräcipitat erscheint als ein völlig weißes Pulver, von widerlich scharfem metallischem Geschmache. Es ist im Wasser äußerst schwer auflöslich, in Alkohol ganz unauflöslich. An Luft und Licht erleidet es völlig trocken keine Veränderung; in der Hitze verflüchtigt es sich vollkommen, unter Entwicklung von Stickstoffgas und Ammoniakgas, und es sublimirt sich Quecksilberchlorür. Lebende Alkalien entwi-

keln Ammoniak, scheiden Quecksilberoxyd aus, wodurch eine gelbe Farbe erscheint. In Salzsäure löst es sich leicht und vollständig auf, und diese Auflösung wird durch Alkalien und Ammoniak weiß gefällt.

Ueber die chemische Constitution dieses Präparats erklärt sich Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie dahin, daß dasselbe ein basisches Salz sey, aus Quecksilberchlorid und Ammoniak bestehend. Dieser Angabe wird in der Recension über dieses Lehrbuch in den Göttinger gelehrten Anzeigen widersprochen, und als die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes folgende angegeben: Das Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd enthalten beide gleichviel Quecksilber, so daß das Chlor mit allem Quecksilber verbunden dasselbe in Chlorhydrat, der Sauerstoff mit allem Quecksilber verbunden dasselbe in Oxidat verwandelt würde; das Ammoniak ist in dem Verhältnisse vorhanden, daß der Wasserstoff von der Hälfte desselben den Sauerstoff des Quecksilberoxyds in Wasser, und der Wasserstoff der andern Hälfte das Chlor des Quecksilberchlorids in Salzsäure verwandelt würde. So erklären sich dann leicht die Producte der Zersetzung durch die Hitze. Als Erklärung der Entstehung wird diese gegeben: wenn Ammoniak zu Quecksilberchlorid gesetzt wird (siehe weiter unten), so wird ein Theil von letzterem zersetzt, es bildet sich Salmiak und Quecksilberoxyd, dieses tritt aber sogleich in Verbindung mit einem zweiten Theile Quecksilberchlorid und mit einem zweiten Theile Ammoniak in dem vorhin angegebenen Verhältnisse, und so wird der weiße Niederschlag gebildet, welcher von Einigen auch als ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid-Ammoniak und Quecksilberoxyd-Ammoniak betrachtet wird.

Nach Trommsdorff könnte man diese Verbindung betrachten als ein Doppelsalz, bestehend aus 1 Antheil Quecksilberchlorid, 5 Anthteilen Quecksilberoxyd-Ammoniak, so daß in dieser letzteren Verbindung das Quecksilberoxyd die Rolle der Säure übernehme.

Buchner hat seine Meinung dahin ausgesprochen, daß mehrere Metalloryde, namentlich das Quecksilberchlorid (ägender Sublimat) sich wie Säuren verhalten, und sich mit Ammoniak und andern Salzbasen zu Salzen verbinden, so daß wir den weißen Quecksilberpräcipitat füglich quecksilberchloridsaures Ammoniak nennen dürfen.

Henel löste ein Mischungsgewicht corrosiven Sublimat = 272 (Bei den hier gebrauchten Zahlen ist Wasserstoff = 1 angenommen) in Wasser auf. Der Sublimat besteht aus 2 M. G. Chlor und 1 M. G. Quecksilber; beim Auflösen in Wasser wird nach dem Verfasser salzsaures Quecksilberoxyd gebildet. Als dieses eine M. G. Sublimat mit 2 M. G. Ammoniak (17 · 2 = 34) in gelbstem Zustande gemischt wurde, entstand eine neutrale Verbindung, es bildete sich weißer Präcipitat, und 1 M. G. Salmiak (d. i. 17 Ammoniak + 57 Salzsäure = 54) blieb in der Lösung. Es waren also die 2 M. G. Chlor des Sublimats auf Kosten des Wassers in Salzsäure verwandelt, welche sich mit den 2 M. G. Ammoniak zu Salmiak vereinigten, d. i. 2 M. G. Sauerstoff traten an das Quecksilber und bildeten 1 M. G. Quecksilberoxyd, welches mit 1 M. G. Salmiak

(oder vielleicht richtiger mit 1 M. G. Salzsäure und 1 M. G. Ammoniak) weißen Präcipitat bildete. Es besteht demnach der weiße Präcipitat aus 1 M. G. Quecksilberoxyd = 216 und 1 M. G. Salmiak = 54, und hat daher die Zahl 270. Ein Versuch, den weißen Präcipitat aus seinen nähern Bestandtheilen, aus selbst bereitetem rothen Präcipitate und 4 Salmiak, mit Wasser in der Wärme zusammenzusetzen, gelang so ziemlich, doch blieb die Mischung noch bläsigelb gefärbt. Wird dieses Salz geglüht, so treten 1 M. G. Quecksilber und 1 M. G. Chlor zu Kalomel zusammen, indem die Reduction des Quecksilberoxydes theils durch den Wasserstoff der Salzsäure, theils durch den des Ammoniaks erfolge, weshalb außer dem Kalomel auch Stickgas und Ammoniak gebildet werde. Durch Auflösen des weißen Präcipitats in Salzsäure würde natürlich wieder salzsaures Quecksilberoxyd, und durch Krystallisation des letzteren Sublimat gebildet werden. Hiernach berechnet bestche der weiße Präcipitat aus 80,0 Quecksilberoxyd und 20 Salmiak, oder dessen Bestandtheilen, 6,3 Ammoniak und 13,7 Salzsäure.

Soubeyran (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. 1826. S. 54.; Trommsdorff, N. J. XIII. 2. S. 154.; Geiger's Mag. XV. S. 137.) sieht den weißen Präcipitat als ein Doppelsalz an, aus: 1 At. Aetzsublimat = 272, und 3 At. Quecksilberoxyd-Ammoniak (aus 3 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Ammoniak zusammengesetzt) = 792; er hätte also die Zahl 974.

E. G. Mitscherlich (Poggendorff's Annalen IX. S. 587.), in seiner Abhandlung über die Verbindungen des Quecksilbers, äußert sich über das hier in Rede stehende Präparat dahin, daß in demselben das salzsaure Ammoniak die Rolle der Säure spiele, das Quecksilberoxyd aber die Base sey. Als Resultat der vorgenommenen Analyse fand er folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Quecksilberoxyd 82,2; Ammoniak 7,1; Salzsäure 10,7. Eine frühere Analyse von Fourcroy hatte gegeben: Quecksilberoxyd 81; Ammoniak 5; Salzsäure 16.

In der von Karsten besorgten dritten Auflage von Fischer's Handbuche der pharmaceutischen Praxis, 1826, findet man auf S. 236 Folgendes über das Verhalten des Sublimats mit den Alkalien angegeben; Wird eine wäßrige Sublimatauflösung mit Aetzammoniak, auch im großen Uebermaße des letztern, versetzt, so wird fast alles Quecksilberoxyd im Zustande des weißen Präcipitates niedergeschlagen. Die Flüssigkeit hält kaum noch eine Spur Quecksilberoxyd zurück. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammoniak vollständig auf. Der weiße Präcipitat wird also von kohlensaurem Ammoniak leicht und in Menge aufgelöst. Sublimatauflösung und kohlensaures Ammoniak geben keinen Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt ganz klar, auch wenn nun Aetzammoniak hinzugesetzt wird.

Sehr verdünnte wäßrige Sublimatauflösung und verdünnte Auflösungen von kohlensauren firen Alkalien zersetzen sich sehr schwer, und die Flüssigkeit bleibt lange klar. Zuletzt entsteht ein röthlichgelber Niederschlag, welcher mit ätzenden firen Alkalien sogleich, und mit reinerer rother Farbe zum Vor-

schein kommt. Diese Niederschläge lösen sich sowohl in Aezammoniak, als vorzüglich in kohlenfaurem Ammoniak zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auf. Das frisch niedergeschlagene Quecksilberoxyd ist also in Aezammoniak etwas, und in kohlenfaurem Ammoniak leicht auflöslich.

Wird das aus einer Auflösung des Sublimats oder des salpetersfauren Quecksilberoxyds durch äzende oder kohlenfaure fixe Alkalien frisch erhaltene Quecksilberoxyd in eine Salmiatauflösung gebracht, so geht die röthliche Farbe in eine weiße über, und das Dryd verwandelt sich mit der Zeit in weißen Präcipitat.

Versetzt man eine wäßrige Auflösung des Alembrothsalzes (oder überhaupt einer Sublimatauflösung, welche mit einer Auflösung von Salmiat vermischt worden ist) mit äzendem oder mit kohlenfaurem Ammoniak, so ist der Erfolg natürlich von demjenigen nicht verschieden, welcher durch das Zusammenbringen einer Sublimatauflösung mit äzendem oder kohlenfaurem Ammoniak erhalten wird. Wenn man aber äzendes oder kohlenfaures fixes Alkali in eine Alembrothauflösung tröpfelt, so bewirkt das Alkali eine Zersetzung des Salmiats, und das entstehende äzende oder kohlenfaure Ammoniak ist auch in diesem Falle die Veranlassung zur Bildung des Niederschlages, obdes des sogenannten weißen Präcipitats.

Es ergibt sich hieraus, daß der weiße Präcipitat am einfachsten, und zugleich mit dem geringsten Quecksilberverluste, unmittelbar durch Zersetzung einer wäßrigen Sublimatauflösung durch Aezammoniak dargestellt wird. Alle übrigen Vorschriften sind überflüssige und mit Verlust an Präcipitat verbundene Umwege. Auch hat man hier keine partielle Zersetzung des Präcipitats zu fürchten, die man zwar durch Zusatz von Salmiat verbessern kann, jedoch nicht ohne Einbuße an Niederschlag. Wendet man nämlich gleich ein großes Verhältniß von Salmiat zum Sublimat an, so entsteht beim Zufaze von kohlenfaurem Alkali zuerst gar kein Niederschlag, indem sich derselbe in dem ausgeschiedenen kohlenfauren Ammoniak wieder auflöst, und der durch dieses Verhalten herbeigeführte Verlust an Präcipitat wird immer dann stattfinden müssen, wenn man, statt den Sublimat unmittelbar durch Aezammoniak zu zersetzen, sich eines Zusatzes von Salmiat bedient, und dann die Zersetzung durch fixe Alkalien bewirkt.

Die hier nun folgende Aetiologie ist ganz dieselbe, wie sie H e n e l später (siehe oben) gegeben hat, wobei demnach gleichfalls angenommen wird, daß das Quecksilberchlorid bei der Auflösung in Wasser in salzsaures Quecksilberoxyd zerfalle. Scheint uns aber die Annahme von B e r z e l i u s richtiger, daß die Chlormetalle als solche sich in Wasser auflösen, so ist der Erfolg folgendermaßen zu erklären. Der Aezsublimat besteht demnach auch in der Auflösung aus 1 At. Quecksilber und 1 Doppelat. Chlor; 2 At. desselben sind also 2 Hg Cl. Zur Zersetzung dieser 2 Atome Sublimat sind auch 2 At. Ammoniak, 2 NH<sub>3</sub>, erforderlich. Das Ammoniak kann sich aber als solches mit dem Chlor nicht verbinden, sondern muß erst dadurch zu Ammonium metallisirt werden, daß der Gehalt des Wasserstoffs in dem Ammo-

nial noch um 1 vermehrt wird, d. h. daß aus  $\text{NH}^3$  (Ammoniak),  $\text{NH}^3$  (= Ammonium) werde. Dieses erfolgt auf Kosten von 2 At. Wasser, 2 H, deren 2 At. Wasserstoff die 2 At.  $\text{NH}^3$  zu 2  $\text{NH}^4$  machen, so daß diese nun mit den 2 Doppelat. Chlor aus 2  $\text{Hg Cl}$ , d. h. aus den 2 At. Quecksilbersublimat, sich zu  $2\text{NH}^4 \text{Cl}$ , d. h. zu 2 At. Chlorammonium (Salmiak) verbinden können, wogegen die aus dem Sublimat ausgeschiedenen 2 At. Quecksilber, 2  $\text{Hg}$ , sich mit den 2 At. Sauerstoff aus den zerlegten 2 At. Wasser zu 2 At. Quecksilberoxyd, zu 2  $\text{Hg}$ , verbinden. Diese 2 At. Quecksilberoxyd vereinigen sich mit 1 At. Chlorammonium zu einem in Wasser unauflöselichen Niederschlage, dem officinellen weißen Präcipitate, wogegen 1 At. Chlorammonium in der Auflösung bleibt. Die niedergefallene Verbindung ist demnach  $\text{NH}^4 \text{Cl} + 2\text{Hg} = 340,247$ , d. h. sie ist zusammengesetzt aus 1 At. Chlorammonium (Salmiak) und 2 At. Quecksilberoxyd, wir bezeichnen daher dieselbe: Chloretum Ammonii cum Oxydo hydrargyrico, oder wenn wir den Salmiak als ein wasserstoffsaures Salz ansehen: Hydrochloras ammonicus cum Oxydo hydrargyrico. Berechnen wir aus obiger Formel das Verhältniß der Bestandtheile, so erhalten wir: Quecksilberoxyd 80,31 und Chlorammonium 19,69. Die Resultate der Analyse von Fourcroy sind: Quecksilberoxyd 81; Ammoniak 3; Salzsäure 16. Mitscherlich d. J. fand: Quecksilberoxyd 82,2; Ammoniak 7,1; Salzsäure 10,7.

Wenn nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe zu der Quecksilberchlorid und Chlorammonium enthaltenden Auflösung kohlen-saures Natron gesetzt wird, so wird diese mächtige Base dahin streben, sich mit Chlor zu verbinden, welches sie daher, unter Ausscheidung aus ihrer bisherigen Verbindung mit der Kohlen-säure, die gasförmig entweicht, zuerst der schwächeren Base in jenen Salzen, d. i. dem Quecksilber entzieht, wogegen sie ihren Sauerstoff an das Quecksilber abgiebt, so daß hierdurch in Wasser auflöseliches Chlornatrium (Kochsalz) und unauflöseliches Quecksilberoxyd gebildet werden, welches letztere mit einem Theil des in der Flüssigkeit vorhandenen Chlorammoniums vereinigt, als weißer Präcipitat zu Boden fällt. Wenn also 2 At. Quecksilberchlorid, 2  $\text{Hg Cl}$ , die mit 1 At. Chlorammonium,  $\text{NH}^4 \text{Cl}$ , sich in der Flüssigkeit aufgelöst befinden, durch zugemischte 2 At. Natron, 2  $\text{Na}$ , zerlegt werden, so entstehen 2 At. Chlornatrium, 2  $\text{Na Cl}$ , und 2 At. Quecksilberoxyd, 2  $\text{Hg}$ , welche letztere mit dem 1 At. Chlorammonium als weißer Präcipitat zu Boden fallen, und so das verlangte Präparat darstellen. Wird noch mehr Natron zugesetzt, so wirkt dieses auch zerlegend auf das Chlorammonium (Salmiak) ein, und das mit demselben im Niederschlage verbunden gewesene Quecksilberoxyd wird nach Verhältniß der durch das zu viel zugesetzte Natron bewirkten Zersetzung des Niederschlages ausgeschieden, wodurch das Präparat eine mehr oder weniger gelbe Farbe erhält. Zugesezte Salzsäure wird nur dadurch Verbesserung des Präparates bewirken, daß sie das ausgeschiedene Quecksilberoxyd auflöst, es

also aus dem Präcipitat entfernt, Salmiat aber dadurch, daß er sich mit dem ausgeschiedenen Dryde aufs neue verbindet, und die vorige Zusammensetzung wieder herstellt. Daß man diesem Uebelstande vorbeugt, wenn man geradezu die Quecksilbersublimatauflösung durch Ammoniat fällt, wobei durchaus alles Quecksilber vollständig niedergeschlagen wird, ist aus dem Vorgelegenen einleuchtend, und es gewährt diese Bereitungsweise, neben Wohlfeilheit, den Vorzug der vollkommenen Sicherheit vor etwaigem Mißrathen der Arbeit. Immer aber muß beim Trocknen des noch feuchten Niederschlages derselbe vor starker Wärme und vor den Sonnenstrahlen geschützt werden.

Das Hydrargyrum ammoniato-muriaticum findet nur als äußerliches Mittel Anwendung. Die Prüfung auf seine Reinheit ist die Erforschung der oben angegebenen Eigenschaften des reinen Salzes. Versüchtigt sich dasselbe nicht vollständig, so kann der Rückstand Kreide oder auch Bleiweiß seyn; beide Substanzen lösen sich in Säuren unter Aufbrausen auf, das Bleiweiß aber giebt auf der Kohle mit dem Löthrohre behandelt ein Bleikorn, auch wird der Rückstand durch darauf gegossenes schwefelwasserstoffhaltiges Wasser schwarzbraun gefärbt. Löste sich der Rückstand nicht in Säuren auf, so besteht er in Gyps oder Kiesel-erde; ersterer wird von kochendem Wasser aufgenommen, letztere nicht. Eine Beimischung von Kraftmehl ist durch die leichtere Beschaffenheit, und durch den kohligen Rückstand beim Glühen zu erkennen.

### Hydrargyrum depuratum. Gereinigtes Quecksilber.

Nimm: Quecksilber ein Pfund.

Schütte es in eine hinreichend geräumige Retorte, und lege gedrehten Eisendraht in hinreichender Menge hinzu. Dann füge die Retorte an eine mit einer solchen Menge Wassers angefüllte Vorlage, daß die Mündung der Retorte von der Oberfläche des Wassers während der Dauer der Arbeit immer etwas abstehe. Hierauf werden im Sandbade, bei einem allmählig, jedoch nicht gar zu sehr verstärkten Feuer, neun Unzen abgezogen, welche vom Wasser abgesondert und getrocknet, durch eine papierne Lüte gegossen, und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt werden.

Das im Handel vorkommende Quecksilber ist durch fremde Metalle verunreinigt, und man unterwirft es, um es hiervon zu befreien, einer Destillation. Diese wird am besten mit kleinen Quantitäten in starken gläsernen Retorten unternommen, in die man  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte des Quecksilbers Eisenseile, oder besser Eisendraht, eingelegt hat, welches die Oberfläche des Quecksilbers bedeckt, und das mechanische Aufwerfen ganzer Tro-

Tropfen während des Kochens verhindert. Den Retortenbals verlängert man durch eine Papiertüte, die in eine Wasser enthaltende Vorlage geführt wird, so daß sie wenig über die Oberfläche des Wassers ausmündet. Man bringt Wasser in die Vorlage, damit nicht die heißen Quecksilbertropfen unmittelbar auf das Glas fallen, und das Reissen der Vorlage veranlassen. Die Destillation darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das zuletzt übergehende Quecksilber nicht mehr so rein ist. Die Hitze muß allmählig bis zum Kochen des Quecksilbers gesteigert, und bei diesem Grade erhalten werden, wobei die Destillation ohne alle Gefahr des Zerreißens der Retorte bewirkt wird. Ein chemisch reines Quecksilber kann jedoch durch diese Operation nicht erhalten werden, theils weil das Metall im Kochen bisweilen Tropfen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur, wenn es aus reinem Zinnober, mit einem gleichen Gewichte Kalkerde oder Eisenfeile gemischt, destillirt wird, und *Winkler* schlägt vor, zu diesem Endzweck Schwefelquecksilber künstlich dadurch zu bereiten, daß man 1 Th. reinen Schwefel in einem flachen irdenen Gefäße schmelzt und 6 Th. käufliches Quecksilber zusetzt, hierauf die Mischung unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange mäßig erhitzt, bis dieselbe in eine schwarze Masse übergegangen, in welcher kein unangenehmes Quecksilber mehr sichtbar ist, wobei fast immer der Act der Verbindung mit Entflammung des Gemisches verbunden ist, die sogleich durch einen gut passenden Deckel erstickt wird. Die erhaltene schwarzgraue Masse wird mit einem gleichen Gewichte fein zerriebnem Aetzalkali gemischt und der Destillation unterworfen. Man kann auch Zinnober mit 6mal seines Gewichtes Mennige mischen, und dieses Gemenge destilliren, wobei Schwefelblei und schwefelsaures Bleiorpd in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich bei diesen Operationen das Quecksilber im Augenblicke der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstoßen des Quecksilbers statt. Auch aus dem ägenden Sublimat erhält man völlig reines Quecksilber, wenn man eine Sublimatauslösung mit eisernen Nägeln in einer eisernen Pfanne unter fortwährendem Umrühren mit einem eisernen Spatel kocht, so lange, bis der zuletzt genommene reine Spatel nicht mehr mit Quecksilberfingeln überzogen wird. Das Chlor tritt wegen näherer Verwandtschaft an das Eisen und Quecksilber scheidet aus; dieses muß dann mit Salzsäure und Wasser abgewaschen und getrocknet werden. Eben so wird aus dem rothen Quecksilberoxyde gelegentlich, bei Bereitung des Sauerstoffgases aus demselben, reines Quecksilber erhalten. Man reinigt auch das Quecksilber dadurch, daß man es mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, und die Säure so oft erneuert, bis eine frische Quantität derselben bei dem Schütteln nicht mehr trübe wird. Dann wird es durch öfteres Schütteln mit Wasser von anhängender Säure befreit und getrocknet. Ähnlich ist die Methode, das Quecksilber mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung

## 434 Hydrargyrum muriaticum corrosivum

von Quecksilberchlorid zu digeriren, wodurch die fremden oxydationsfähigen Metalle ausgezogen werden.

(Ueber die Eigenschaften des reinen Quecksilbers siehe 1. Th. S. 549.)

## Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Aetzendes salzsaures Quecksilber.

(Mercurius sublimatus corrosivus. Aetzender Quecksilbersublimat. Bichloretum Hydrargyri. Doppelt Chlorquecksilber. Quecksilberchlorid.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber zwölf Unzen.

Schütte sie in eine gläserne Retorte und gieße darauf zwanzig Unzen roher Schwefelsäure.

Dann setze die Retorte im Sandbade dem Feuer aus, bis nach dem Ueberdestilliren des Wassers und der Entwicklung der schwefeligen Säure der Inhalt gänzlich in eine weiße trockne Masse gebracht seyn wird. Diese mische zerrieben vorsichtig mit einem gleichen Gewichte trocknen salzsauren Natrons.

Hierauf sublimire aus einem Kolben, oder lieber aus einer gläsernen Retorte, die nur bis zum dritten Theile angefüllt, und in Sand gestellt worden, mit welcher eine Vorlage ohne Lutum verbunden ist, bei im Anfange gemäßigtem, nach der Vertreibung der zuerst zum Vorschein kommenden Wasser- und Salzsäuredämpfe aber stufenweise verstärktem Feuer. Die sublimirte krystallinische Masse bewahre vorsichtig, den Verordnungen gemäß, auf.

Den Quecksilbersublimat sollen die Chinesen schon lange vor Ankunft der Europäer in ihrem Lande gekannt haben. Die Bereitung desselben ist zuerst im 8. Jahrhundert von Geber angeführt und beschrieben worden, und diese bestand darin, daß 1 Th. Quecksilber, 2 Th. zur Röthe gebrannter Virriol, 4 Th. calcinirter Alaun, 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Salpeter zusammen sublimirt werden sollten. Rhazes, Avicenna und mehrere andere ältere Chemiker befolgten im Wesentlichen dasselbe Verfahren, nur daß sie theils die Verhältnisse auf mannigfache Art abänderten, theils einen und den andern Stoff weglassen oder auch zusetzten. Im Jahr 1700 machte Kunckel seine Bereitungsmethode bekannt, nach welcher 12 Th. Quecksilber mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte erhitzt wurden, bis alles Quecksilber in trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt worden, dieses dann mit gleichviel Kochsalz gemengt, und das

Ganze der Sublimation unterworfen wurde. Dieses Verfahren wurde bald allgemein als zweckmäßig anerkannt, und ist auch noch in unsere jetzige Pharmakopöe aufgenommen worden.

Unmittelbar wird Chlorquecksilber gebildet, wenn Quecksilber in Chlorgas erhitzt wird, die Vereinerung erfolgt unter Feuerentwicklung, und es bildet sich einfach und doppelt Chlorquecksilber — Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid.

Im Großen wird der Sublimat folgendermaßen bereitet: Man übergießt in einer Retorte 12 Th. reines Quecksilber mit 20 Th. concentrirter Schwefelsäure, wozu jedoch auch, wenn die Säure das specifische Gewicht von 1,850 hat, 15 Th. hinreichen werden. Die Retorte bringe man in ein Sandbad, und lege eine Vorlage vor, die nicht lutirt, oder mit einem Gasleitungsrohr versehen seyn muß. Man gebe im Anfange schwaches, nach und nach verstärktes Feuer; es entbindet sich schweflige Säure, und zugleich geht das Wasser über, welches die concentrirte Schwefelsäure zu ihrem Bestehen, als flüssige Schwefelsäure, erforderte, und welches nun durch das Quecksilberoxyd, welches sich mit der trocknen Säure verbindet, abgeschieden wird. Bleibt die schweflige Säure mit der atmosphärischen Luft einige Zeit in Berührung, so geht sie in Schwefelsäure über. Das Quecksilber in der Retorte, durch den Sauerstoff der in schweflige Säure verwandelten Schwefelsäure in Dryd verwandelt, verbindet sich mit dem unzersehten Anthelle Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyde, welches eine weiße Masse bildet. Das Feuer wird so lange unterhalten, bis keine übergehende Flüssigkeit mehr bemerkbar ist, wo es dann, um das Salz in möglichster Trockne zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verstärkt werden muß. Je mehr die Schwefelsäure im Uebermaße angewendet war, desto mehr muß die Hitze verstärkt werden, um dieselbe zu verjagen, weshalb die Anwendung von zu viel Säure die Arbeit sehr erschwert. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, das völlig trockne schwefelsaure Quecksilberoxyd herausgenommen, und in einem gläsernen oder steinernen Mörser fein zerrieben. Noch vor dem Zerschlagen der Retorte trocknet man Küchenalz, welches ebenfalls den höchstmöglichen Grad der Trockenheit erhalten muß, und reibt es zum feinen Pulver. Es werden nun gleiche Theile dieses Küchenalzpulvers und des zerriebenen schwefelsauren Quecksilberoxydes innig gemengt, wobei man sich vor Stäuben zu hüten hat. (Auch dieses Verhältniß des Kochsalzes ist viel zu groß, indem schon die Hälfte vollkommen hinreichen würde, indeß verursacht die überschüssige Menge dieses wohlfeilen Materials keine Beschwerde bei der Arbeit, und gewährt eine größere Gewisheit, daß die Zerlegung vollständig erfolgen wird.) Das Gemenge wird nun in einen gläsernen Kolben gebracht, welcher so geräumig seyn muß, daß  $\frac{1}{3}$  seines innern Raumes leer bleiben. Der Kolben wird in einer Capelle bis über die Hälfte des Umfanges seiner Kugel mit Sand umschüttet, die Mündung desselben bleibt offen. Man feuert im Anfange sehr mäßig, um die Kugel gleichförmig zu erwärmen; allmählig

erhöht man den Feuergrad bis zur schwachen Sublimationshitze. Der ähende Quecksilbersublimat legt sich im Anfange als eine lockere, nach und nach compacter werdende krystallinische Masse im Halse des Kolbens an. Um das völlige Verstopfen des Kolbens zu verhüten, steckt man in den Kolben eine gläserne Röhre, die bis auf die im untern Theile des Kolbens befindliche Salzmasse reicht. Man zieht diese bei zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen heraus, und läßt sie wieder zurückfallen, wodurch immer eine Oeffnung erhalten werden muß. Gegen Ende der Sublimation wird das Feuer bis zum Glühen des Capellenbodens verstärkt, und wenn sich dabei kein beträchtlicher Anflug mehr zeigt, so ist die Arbeit beendigt. Man zerbricht den Kolben nach dem völligen Erstatten, und findet auf dem Boden desselben schwefelsaures Natron (Glaubersalz), welches aber wegen der möglichen Verunreinigung durch ähenden Sublimat schlechterdings nicht zum arzneilichen Gebrauche angewendet werden darf, auch bei den vorgeschriebenen Verhältnissen noch mit unzersehtem Kochsalze verunreinigt ist. Der größtentheils im Halse und im obern Theile der Kugel ansetzende Sublimat ist von blendend weißer Farbe, zeigt einen spießig krystallinischen Bruch, und ist stark durchscheinend.

Diese Arbeit ist allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einschlucken der ähenden Sublimatdämpfe ausgesetzt ist, wenn man nicht vorsichtig dabei zu Werke geht. Man kann der Gefahr ausweichen, wenn man das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Natriensalz, jedes für sich, im fein zerriebenen Zustande in den Kolben schüttet, ihn dann mit einem Papier verstopft, und eine Zeitlang anhaltend alles unter einander schüttelt. Die Vermischung erfolgt hier so genau, wie beim Zusammenreiben, und man wird nicht von den sonst sich entwickelnden erstickenden Dämpfen der Salzsäure belästigt. Die Sublimation muß jederzeit unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, wo dann die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe durch den Luftzug von dem Arbeiter abgeleitet werden. Zweitens ist die vollkommenste Trockenheit des Gemenges in mehr als einer Hinsicht unumgänglich notwendig, denn dem nicht vollkommen trocknen schwefelsauren Quecksilberoxyde hängt nicht bloß Feuchtigkeit, sondern auch noch freie Schwefelsäure an; diese entbindet im Anfange, ehe die wechselseitige Einwirkung stattfindet, aus dem Kochsalze Salzsäure, welche in Dampfgestalt entweicht, und nicht nur als solche dem Arbeiter nachtheilig wird, sondern sie zieht auch Feuchtigkeit aus der Luft an, sammelt sich am obern kältern Theile des Kolbens in Tropfen, welches auch der Fall mit den zugleich aus der feuchten Salzmasse entweichenden Wasserdämpfen ist, und diese zu Tropfen verdichtete Flüssigkeit fällt nun in den untern sehr heißen Theil des Kolbens zurück, welches das Herspringen desselben bewirkt, wobei man den im ganzen Arbeitsraume sich verbreitenden giftigen Dämpfen ausgesetzt ist.

Es ist schon oben bemerkt worden, daß das Quecksilber (ein einfacher Stoff) auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure zu Quecksilberoxyd (ein

zusammengesetzter Stoff) umgeschaffen werden müsse, damit es mit der (gleichfalls zusammengesetzten) Schwefelsäure sich zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd verbinden könne. Da 100 Th. Quecksilber 7,9 Th. Sauerstoff aufnehmen, wenn sie zu Quecksilberoxyd werden, so werden die in Arbeit genommenen 12 Unzen Quecksilber 0,948 Unze Sauerstoff erfordern, welche von einem Theile der Schwefelsäure abgegeben werden müssen. 100 Th. Schwefelsäure enthalten 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff; 100 Th. schweflige Säure enthalten 50,144 Schwefel und 49,856 Sauerstoff; es zerfallen demnach unter den bedingenden Umständen 100 Th. Schwefelsäure in 80 Th. schweflige Säure und 20 Th. Sauerstoff. Um die 0,948 Unze Sauerstoff, die zur Drydation der 12 Unzen Quecksilber erforderlich sind, zu erhalten, werden demnach 4,74 Unzen trockner Schwefelsäure zerlegt in 0,948 Sauerstoff und in 3,792 Unzen schweflige Säure. Dadurch sind nun 12,948 Unzen Quecksilberoxyd gebildet worden, welche sich mit Schwefelsäure verbinden sollen. Schwefelsaures Quecksilberoxyd ist  $Hg\ S = 1866,987$  (nämlich  $1365,822 + 501,165$ ); berechnen wir hiernach die Bestandtheile dieses Salzes, so erhalten wir 63,3 Quecksilberoxyd und 36,7 trockne Schwefelsäure. Nach einer Analyse von Braconcamp und Siquerra-Di-va (Smeltur's Handbuch der theoret. Chem. 2te Aufl. I. S. 792.) besteht es aus 63,8 Dryd, 31,8 Säure nebst 4,4 Wasser (?) und Verlust. Dem durch stöchiometrische Rechnung gefundenen Verhältnisse der Bestandtheile zufolge 63,3 : 36,7, erfordern die 12,948 Quecksilberoxyd 7,51 trockne Schwefelsäure, oder, da 81,5 trockne Schwefelsäure 100 Vitriolöl von 1,850 spec. Gewichte geben, 9,214 Unzen Vitriolöl von 1,850 spec. Gew. Wenn wir die oben gefundenen 4,74 Unzen trockner Schwefelsäure auf dieselbe Weise in Vitriolöl von 1,850 spec. Gewicht übertragen, so erhalten wir 5,815 Unzen. Die erforderliche Menge roher Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew., um 12 Unzen Quecksilber in schwefelsaures Quecksilberoxyd zu verwandeln, ist also  $9,214 + 5,815 = 15,029$  Unzen, wodurch 20,458 Unzen schwefelsaures Quecksilberoxyd erhalten werden. Sollte das Vitriolöl nicht das gehörige spezifische Gewicht haben, so muß die Menge nach Verhältnis vermehrt werden. Das erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein neutrales Salz, welches aber in aufgelöster Form nicht bestehen kann. Mit Wasser übergossen wird es in ein saures Salz, das sich auflöst, und in ein basisches, welches unauflöslich bleibt, zerlegt. Das in Wasser aufgelöste saure Salz kann durch Verdampfen des Wassers in weißen nadelförmigen Krystallen erhalten werden. Diese ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, und werden aus einer concentrirten Auflösung niedergeschlagen, wenn man concentrirte Säure zugießt. Das neutrale Salz widersteht anfangs der Einwirkung des Wassers, aber wenn sie zusammen digerirt werden, so findet die Zersetzung vollständig statt, und es bleibt ein reines Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd von einer schönen citronengelben Farbe zurück. Man nannte es ehemals Turpethum minerale, wegen der Ähnlichkeit, die man in sei-

nen medicinischen Wirkungen mit der Wurzel einer in vorigen Zeiten officinellen Pflanze, Convolvulus Turpetium, zu finden glaubte. Das basische Salz ist im Wasser nicht völlig unauflöslich.

Wenn 1 Mt. neutrales schwefel saures Quecksilberoxyd,  $\text{Hg S} (= 1866,987)$  mit 1 Mt. Natriumchlorid,  $\text{Na Cl} (= 733,547)$  in wechselseitige Berührung gebracht werden (durch welche Zahlen zugleich das erforderliche Verhältniß beider Stoffe angegeben ist), so erfolgt unter Mitwirkung der Wärme eine gegenseitige Zersetzung der Salze, ein Austausch ihrer Bestandtheile, und es entstehen 1 Mt.  $\text{Na S} = 892,062$  (Sauerwasser) und 1 Mt.  $\text{Hg Cl} = 1768,172$  (Quecksilbersublimat), d. h. die Schwefelsäure aus dem schwefel sauren Quecksilberoxyde steht in einem stärkern elektrischen Gegensatz, hat eine größere chemische Verwandtschaft zum Natron, dessen metallisches Radical ihr im Natriumchlorid entgegentritt, als zum Quecksilberoxyde; damit nun dieser Verwandtschaft genügt werden könne, entzieht das Natrium dem Quecksilberoxyde den Sauerstoff, wird zu Natron und verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefel saurem Natron, einem feuerbeständigen Salze, welches daher auf dem Boden des Kolbens zurückbleibt, dagegen geht nun das reducirte Quecksilber mit dem Doppelat. Chlor leicht eine Verbindung ein, bildet Quecksilberchlorid, welches, als ein in der Hitze flüchtiges Salz, sublimirt wird, und sich an dem obern Theile der Kugel des Glaskolbens ansetzt.

Die Bildung des ähnden Quecksilberchlorids erfolgt auch nach W e s t r u m h's Methode durch folgendes Verfahren. In eine völlig reine, heiß bereitete salpetersaure Quecksilberoxydauslösung wird reine Chlornwasserstoffsäure eingetröpfelt. Es entsteht im Anfange ein weißer Niederschlag, welcher sich durch mehr zugesetzte Chlornwasserstoffsäure wieder auflöst. Diese Auflösung wird nun in einem gläsernen Gefäße an einen kalten Ort gestellt, es schießt ein Salz in langen spießigen biegsamen Krystallen an, welches von dem durch Sublimation erhaltenen Salze nur in seiner äußern Form verschieden ist. Die überstehende Flüssigkeit wird bei mäßiger Wärme weiter abgedampft, und liefert durch fernere Krystallisation noch eine beträchtliche Menge dieses Quecksilbersalzes; die endlich zurückbleibende nicht krystallisirbare Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Salzsäure und noch etwas aufgelöstes ähndes Quecksilber.

Wenn zu dem aufgelösten Quecksilberoxydsalze Chlornwasserstoffsäure geträufelt wird, so treten der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff der Säure zu Wasser, Quecksilber und Chlor zu Chlornquecksilber zusammen. Die ersten Niederschläge, die sich zeigen, rühren von einem Antheile Oxydsalze her, durch welches nur so viel Chlor frei gemacht wird, daß einfach Chlornquecksilber, Kalomel, gebildet wird, welches, als eine unauflösliche Verbindung, einen weißen Niederschlag bildet. Fährt man mit dem Zusetzen der Chlornwasserstoffsäure fort, so wird durch die freigewordene Salpetersäure aus der Chlornwasserstoffsäure Chlor frei gemacht

(vergl. Acidum nitrico-muriaticum) und das einfache Chlorquecksilber zu doppelt Chlorquecksilber; Kalomel zu Sublimat. Bei dem Quecksilberoxydsalze erfolgt sogleich eine vollkommene Zersetzung; durch den Sauerstoff desselben wird so viel Chlornwasserstoffsäure gegenseitig zerfetzt, daß das frei werdende Chlor mit dem Quecksilber die dem Quecksilberoxyde entsprechende Verbindungsstufe, d. h. das Quecksilberchlorid, darstellt. Enthält also das salpetersaure Quecksilber kein Oxydul, so wird auch kein Kalomel gebildet. Der dennoch sich ebfindende Niederschlag ist nach Karsten basisches salpetersaures Quecksilberoxyd, welches Salz aber durch mehr zugefetzte Säure in der dadurch frei werdenden Salpetersäure sehr bald sich wieder auflöst, und dann in Sublimat verwandelt wird. Nach S e f f r ö m's Angabe erhält man dasselbe Präparat, wenn eine kochende, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Chlornwasserstoffsäure, so lange sich etwas niederschlägt, versetzt wird, und man eine gleiche Quantität Chlornwasserstoffsäure, wie die zum Niederschlage angewandte, zusetzt, und das Gemenge ins Kochen kommen läßt. Der Niederschlag (Kalomel) löst sich allmählig wieder auf, und aus der erkalteten Auflösung schießt das Chlorid in schönen Krystallen an. Dieses wird ferner erhalten, wenn man Quecksilberoxyd unmittelbar in Chlornwasserstoffsäure auflöst, wobei der Sauerstoff des Oxyds und der Wasserstoff der Säure zu Wasser, Quecksilber und Chlor zu Quecksilberchlorid zusammentreten.

Der ätzende Quecksilbersublimat stellt eine schwere, weiße durchscheinende Masse dar. Aus seiner Auflösung in Wasser krystallisirt er in weißen nadelförmigen oder plattgedrückten vierseitigen Prismen, die sich an der Luft nicht verändern. Er besitzt einen äußerst widrigen, herben metallischen Geschmack, und wirkt schon in kleiner Gabe als ein heftiges Gift, weshalb man auch bei dem Zerreiben desselben sich sehr vor dem aufsteigenden Staube in Acht nehmen muß. Er schmilzt bei einer höheren Temperatur, geräth ins Kochen und verflüchtigt sich. Er löst sich in 16 Th. kalten und in 3 Th. kochenden Wassers, und in 2½ Th. kalten und 1½ kochenden Alkohols, auch in 5 Th. kalten Aethers auf. Die Auflöslichkeit in Alkohol und Aether wird nach K a r l s (Voggendorff's Annalen 1827. 8. S. 608.) durch Zusatz von Campher sehr vermehrt. Werden diese Auflösungen in offener Luft abgedampft, so enthalten die Dämpfe eine kleine Quantität des Salzes, und nehmen einen eigenen scharfen Geruch an. Dieses Salz wird weder durch Schwefelsäure noch Salpetersäure oder eine andere Sauerstoffsäure zerfetzt; von Salpetersäure wird es leichter als von Wasser aufgelöst, aber es schießt bei dem Erkalten oder durch Abdampfen wieder daraus an. Auch von Chlornwasserstoffsäure wird es leichter als von Wasser aufgelöst. Ein Kubikzoll kochend heiße concentrirte Chlornwasserstoffsäure löst, nach J o h n D a v y, gegen 1000 Gran Quecksilberchlorid auf, und erstarrt bei dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse von perlmutterartigem Glanze, aber von einer so gelinden Wärme, wie die der Hand, wird sie wieder flüßig. Der Luft ausgesetzt, verwittert sie, verliert den Ueberschuß von

Säure, und hinterläßt nur ein neutrales Salz. Sie wird auch durch die Destillation zersezt. Diese Verbindung scheint also nach Berzelius ein saures Salz zu seyn, welches jedoch noch eine nähere Untersuchung verdient. Die Auflösungen des Sublimats, der unmittelbaren Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, sezen nach einiger Zeit Chlorür ab, und die Auflösung wird sauer. Von brennbaren Körpern, z. B. Gummi, Zucker, Extracten, Oelen, Fetten, Harzen, Alkohol und vielen andern organischen Stoffen, wird es langsam zersezt, wobei das Chlorid zu Chlorür reducirt wird, und dieses geschieht besonders leicht, wenn es vom Sonnenlichte getroffen wird. Aetzende Alkalien, Kalk- und Barytwasser, auch Magnesia, schlagen aus den Auflösungen ein gelbes oder pomeranzensfarbenedes Quecksilberoxyd nieder, das sich erst in dem Momente der Zersezung bildet; Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag (siehe Hydrargyrum ammoniato-muriaticum). Schwefelwasserstoffgas bewirkt in geringerer Menge einen weißen, in größerer Menge einen schwarzen Niederschlag (siehe Reagentien, Aqua hydrosulphurata). Mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht, wird dieses mit einem grauweißen Häutchen überzogen, das durch Reiben Politur annimmt. Der Quecksilbersublimat (der ältern Ansicht zufolge salzsaures Quecksilberoxyd) ist eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 Doppelatom Chlor, Quecksilberchlorid, welches zu dem Quecksilberchlorür (Kalomel) sich eben so verhält, wie das Quecksilberoxyd zu dem Quecksilberoxydul. Seine stöchiometrische Bezeichnung und Zahl ist  $HgCl = 1708,472$ ; das Verhältniß seiner Bestandtheile ist hiernach berechnet Quecksilber 74,08, Chlor 25,92, so daß, wenn nichts verloren ginge, von 12 Unzen Quecksilber 16,19 Unzen Sublimat erhalten werden müßten. Nach einer Analyse von Stromeyer besteht der Sublimat aus 80,58 Quecksilberoxyd und 19,42 hypothetisch trockner Salzsäure.

Ueber die bereits erwähnte Zersezbarkeit des Sublimats findet man Versuche von John Davy in Trommsd. N. J. X. 1. 1825. S. 188, aus denen hervorgeht, daß gepulverter Sublimat für sich von dem Sonnenlichte nicht verändert, daß aber die Auflösung in Wasser und Weingeist (die in Aether blieb unverändert) in dem Sonnenlichte zersezt wird; es bildet sich Kalomel, und Säure wird frei unter Entwicklung von Sauerstoffgas. Dieser Erfolg beruht auf der Zersezung eines Antheils Wasser, dessen Wasserstoff sich mit einem Antheile Chlor zu Chlorwasserstoffsäure verbindet, und dessen Sauerstoff frei wird. Es geht daraus die Regel hervor, wäßrige Sublimatauflösung nicht lange vorrätzig zu halten. Wurde Salzsäure oder Salmiak zusezt, so brachte die Einwirkung des Sonnenlichts während 3 Wochen keine Veränderung hervor. Diese Versuche beweisen, sagt John Davy, daß das Licht den Sublimat nicht zersezt, und daß nur dann Zersezung stattfindet, wenn Verwandtschaften der Stoffe unter sich ins Spiel kommen (die jedoch ohne Mitwirkung des Lichtes ruhen. D.).

Mit fetten und ätherischen Oelen erhitzt sich der Quecksilbersublimat

unter Bildung von Kohle zu Kalomel und Salzsäure, und bei der Anwendung des Terpenthindis bildet sich zugleich eine Art künstlicher Campher; mit Nelkenöl und Pfeffermünzöl destillirt eine purpurfarbige Verbindung von Salzsäure mit dem Oele über.

Der Sublimat wird in der Heilkunst gegen Syphilis sowohl innerlich als äußerlich verordnet. Man muß aber hierbei auf die oben erwähnten Umstände Rücksicht nehmen, und eine Auflösung des Sublimats mit Gummi, Extracten u. s. w. gemischt nicht lange den Einwirkungen des Lichtes aussetzen. *Grisey* bemerkte, daß Sublimat durch Zimmtwasser zersetzt, und wahrscheinlich benzoesaures Quecksilberoxyd niedergeschlagen würde. Einer Mischung aus Sublimat und Mohnsaft wurde Kaltwasser zugesetzt, und hierdurch nicht ein rother, sondern ein schmutzig grauer Niederschlag erhalten. Zum innerlichen Gebrauche wird er am häufigsten und am zweckmäßigsten in Pillenform verordnet, und zwar mit *Saccus Liquiritiae*, welcher am wenigsten zerfetzend wirkt, und die Pillen auflöselich erhält. *Prof. Laddéi* hat empfohlen, den Sublimat mit dem aus dem Weizenmehl durch Auswaschen der Stärke dargestellten Kleber zu Pillen gemacht innerlich anzuwenden, wodurch der Sublimat so gedämpft werde, daß man ungestraft große Gaben verabreichen könne. Dieses Dämpfen des Sublimats hat aber in der zum großen Theil erfolgenden Zerfetzung des Sublimats seinen Grund, und ganz dasselbe erfolgt in den nach *Dzond's* Methode aus Semmelkrumen bereiteten Pillen, die auch frisch bereitet Kalomel enthalten. Die zweckmäßigsten Einhüllungsmittel möchten wohl destillirtes Wasser, Laktrizen-saft, Altheepulver u. dgl. seyn.

Die Reinheit des Sublimats geht aus den oben angeführten Eigenschaften hervor. Siebt er mit Wasser und Alkohol nicht eine vollkommen klare und farblose Auflösung, sondern bleibt ein Rückstand, so ist dies Kalomel, das mit Kaltwasser übergossen eine schwarze Farbe annimmt. Man hat bisher den in Fabriken bereiteten Sublimat in Verdacht einer Verfälschung mit Arsenit gehabt, indessen widersprachen dem die Erfahrungen der bewährtesten Chemiker; weißer Arsenit würde vom Weingeiste nicht aufgenommen werden.

Durch die höchst giftigen Wirkungen dieses Quecksilbersalzes kann sehr leicht Lebensgefahr herbeigeführt werden, und in solchen Fällen ist nach den Erfahrungen von *Dr. Filla* Etweiß ein so vortreffliches Gegengift, daß die giftigen Wirkungen des Chlorids dadurch in wenigen Augenblicken aufhören. Die Eigenschaft des Etweißes, das Chlorid aus seiner Auflösung niederzuschlagen, veranlaßte ihn, bei einer ihm vorgekommenen Vergiftung dieses leicht anzuschaffende Mittel zu versuchen. Dem Kranken wurde sogleich dadurch geholfen, und die Erfahrung hat nachher die Richtigkeit dieser Entdeckung bestätigt. *Laddéi* hat auch den Kleber wirksam gefunden. Um in solchen Vergiftungsfällen den Sublimat nachzuweisen, ist das salzsaure Zinnorydul (Zinnchlorür) das empfindlichste Reagens, dessen Kenntniß wir *Bostra* verdanken. Dieses Reagens zeigt noch bei einer Sublimat-

## 442 Hydrargyrum muriaticum corrosivum

auflösung, die 1 Th. Sublimat gegen 40,000 Th. Wasser enthält, die Gegenwart desselben durch eine dunkelgraue Färbung, bei geringerer Verdünnung durch einen grauen Niederschlag an, wahrscheinlich dadurch, daß Zinnchlorid gebildet, und metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. Das Zinnchlorid muß aber zu diesem Zwecke am besten frisch und mit der Sorgfalt bereitet seyn, daß es kein Chlorid enthalte. Eiweißstoff hindert im frischen Zustande die Empfindlichkeit des Reagens nur wenig oder fast gar nicht; ist aber der Eiweißstoff coagulirt, so enthält das mit demselben digerirte Wasser keinen Sublimat, dieser wird aber in dem coagulirten Eiweißstoffe durch das Zinnchlorid entdeckt, indem ein Tropfen desselben die Substanz beinahe schwarz färbt. Bei Untersuchungen ist es also nicht bloß nöthig, die im Magen enthaltene Flüssigkeit, sondern auch die Magensubstanz selbst zu prüfen. Salzsäure, welche nach Probst die im Magen vorhandene Säure ist, hindert nicht die Einwirkung des Zinnchlorids auf Sublimat, wenn Eiweißstoff vorhanden ist, sondern scheint dieselbe noch deutlicher dadurch zu machen, daß sie die Coagulation des Eiweißstoffes befördert, und den schwarzgrauen Niederschlag noch deutlicher erkennen läßt. Nicht viel weniger empfindlich ist das Schwefelwasserstoffgas (siehe Reagentien, Aqua hydrosulphurata).

Demnächst ist eins der empfindlichsten Reagentien auf Quecksilber in seinen Verbindungen das metallische Kupfer. Eine kleine blante Kupfermünze wird noch vollständig mit einer grauweißen Haut überzogen, die durch Politur Silberglanz annimmt, wenn auch nur  $\frac{1}{3}$  Gran des Quecksilbersalzes vorhanden ist, ja noch bei  $\frac{1}{7}$  Gran absoluter Menge zeigen sich einzelne weiße Flecke. Zur Beförderung dieser galvanisch-elektrischen Reduction des Quecksilbers aus allen seinen Verbindungen kann man einen Tropfen Salpetersäure hinzufügen. Eine andere nette Methode der Reduction des Quecksilbers hat Nicole angegeben: Man umwindet einen goldnen Ring schraubensförmig mit einem kleinen Staniolblättchen. Sodann bringt man die verdächtige Flüssigkeit, wenn es erforderlich ist, durch Verdunsten concentrirt, oder die verdächtige Substanz mit soviel destillirtem Wasser befeuchtet, daß eine Art von Teig entsteht, in ein Ubrglas, und senkt nun den kleinen galvanischen Apparat (den mit Staniol umwundenen Ring) hinein. Der Zusatz eines Tropfens Salzsäure bewirkt die Zersetzung des Quecksilbersalzes; das reducirte Quecksilber begiebt sich an den negativen Pol, an das Gold, mit dem es sich amalgamirt, und das Chlor oder die Säure, mit dem das Quecksilber oder mit welcher das Quecksilberoxyd verbunden war, an das Zinn. Endlich kann man das Quecksilber aus seinen Salzen dadurch abscheiden, daß man diese mit kohlensaurem Kali oder Natron in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber (dessen Dreyde bei der Glühhitze reducirt werden) in metallischer Gestalt sublimirt. Ubergießt man animalische Stoffe mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, so verbinden sie sich mit dem Salze, schrumpfen etwas zusam-

men, werden fester, nehmen eine weiße Farbe an, und sind darauf nicht mehr der Verwesung unterworfen. Man bediente sich daher dieses Salzes auch zur Aufewahrung gewisser anatomischer Präparate, und man hat es mit glücklichem Erfolge angewandt, um Leichen, die man einige Zeit vor dem Einleiden in eine Aufsfung von Sublimat in starkem Branntwein eingetränkt hat, gegen die Verwesung zu bewahren.

**Hydrargyrum muriaticum mite.** Mildes salzsaures Quecksilber.

(Mercurius dulcis. Versüßtes Quecksilber. Calomelas. Calomel. Chloretum Hydrargyri. Einfaches Chlorquecksilber. Quecksilberchlorür.)

Nimm: käufliches ätzendes salzsaures Quecksilber vier Theile.

Wenn sie in einem gläsernen oder steinernen Mörser mit Vorsicht und zwar unter öfterer Besprengung mit einigen Tropfen Weingeist gepulvert worden, so setze hinzu gereinigtes Quecksilber drei Theile.

Mische durch Reiben, bis die Quecksilberkügelchen völlig verschwunden seyn werden. Gemischt schütte es in einen länglichen gläsernen Kolben, und sublimire nach den Regeln der Kunst im Sandbade. Die sublimirte, von Quecksilberkügelchen freie Masse zerleiße und sublimire von neuem. Dann bringe sie durch anhaltendes Reiben in ein höchst feines Pulver, übergieße sie

mit einer hinreichenden Menge alkoholisirten Weingeistes, und digerire, bis das vielleicht eingemischte ätzende salzsaure Quecksilber aufgelöst seyn wird. Endlich trenne das Pulver von dem Weingeiste durch Filtration, trockne und bewahre es an einem schattigen Orte vorsichtig auf.

Es sey ein weißes oder gelbliches höchst feines Pulver, von ätzendem salzsaurem Quecksilber durchaus frei. Daher lasse es in Schwefeläther gekocht auf den Zusatz von Kaltwasser oder Aetzalkalauge oder von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser zu der filtrirten Flüssigkeit keinen Niederschlag fallen.

Den versüßten Quecksilbersublimat, auch Panacea mercurialis, Aquila alba mitigata, Manna metallorum genannt, scheint zuerst Osvald Kroll im Jahr 1609 zu bereiten gelehrt zu haben; er kommt jedoch auch

schon 1608 in den Schriften von *Begu* in vor, und wird *Draco mitigatus* genannt. Im J. 1696 gab *Le Mort* ein Verfahren an, nach welchem lebendiges Quecksilber mit Kochsalz vermischt, und das Gemisch mit dem doppelten Gewichte Colcothar sublimirt werden sollte. Im Jahr 1735 theilten die Herausgeber der ältern Pharmacopoea Edinburgensis eine Vorschrift zur Bereitung dieses Präparats mit, nach welcher 4 Th. Aetzsublimat mit 3 Th. Quecksilber sublimirt werden sollten, und die auch bald allgemein als höchst zweckmäßig anerkannt wurde. *Baumé* machte 1772 bekannt, daß jeder versüßte Quecksilbersublimat im Pfunde  $\frac{1}{4}$  bis 1 Quentchen äßenden Sublimat enthalte, und daß es nöthig sey, zur Absonderung dieser nachtheiligen Beimischung das Präparat zu zerreiben, und mit Salmiakwasser auszukochen. *Scheele* lehrte 1778 dieses Präparat auch auf nassem Wege durch Zerlegung einer Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure durch eine Auflösung von Kochsalz zu gewinnen, worauf er wahrscheinlich durch frühere Erfahrungen *Boerhaave's*, *Lemeroy's* und *Neumann's* über diesen Gegenstand geleitet worden war. *Bucholz* verbesserte später 1801 und 1807 dieses Verfahren *Scheele's*, und zeigte gegen die Meinung anderer Chemiker, daß sich auf diese Weise ein reines Präparat gewinnen lasse. *Hagen* empfahl 1792, um das mühsame und gefährliche Zusammenreiben zu vermeiden, das laufende Quecksilber auf den gepulverten Aetzsublimat in dem Sublimirgefäße zu schütten, und das Ganze wie gewöhnlich zu sublimiren. *Bucholz* und Andere fanden jedoch, daß hierbei ein größerer Antheil als gewöhnlich Aetzsublimat und Quecksilber unverändert in die Höhe gebe, ehe Kalomel gebildet werde.

Um dieses Präparat auf dem von der Pharmakopoe vorgeschriebenen trocknen Wege zu bereiten, werden 4 Th. äßender Sublimat in einem steinernen Mörser zerrieben, und mit etwas Alkohol befeuchtet, um das Stäubchen zu verhüten. Dann setzt man 3 Th. reines metallisches Quecksilber hinzu, und reibt das Ganze so lange unter einander, bis man wenig Quecksilberfögelchen mehr wahrnimmt, und alles in eine graue Masse verwandelt ist. Diese trocknet man wieder bei gelinder Wärme, und schüttet sie nach der Menge derselben in 12 bis 18 Unzen haltende Mirturgläser von guter gleichförmiger Beschaffenheit, die nicht allzudick sind, und eine etwas weite Mündung haben, oder man wählt auch Sublimirkölbchen von dünnem, gut gekühltem grünem Glase; die Gefäße dürfen nur zum vierten, höchstens dritten Theile damit angefüllt werden, und sie werden nun in eine gut ziehende Sublimircapelle so eingeseht, daß nur 1 Zoll hoch Sand unter jedem Glase bleibt, und die Gläser so weit mit Sand umgeben werden können, daß etwa nur der vierte Theil ihrer Höhe unbedeckt bleibt. Nun giebt man anfangs gelindes Feuer, damit alles gehörig durchwärmt werde, und verstärkt solches hernach soweit, daß der Inhalt der Gläser anfängt sich zu verflüchtigen. Ist nun das sich anfangs sublimirt habende überschüssig zugefetzte Quecksilber verflüchtigt worden, so verstopft man die Mündung der Gläser ganz locker mit einem Kreidenstöpsel, entfernt mit Behut-

samkeit, doch möglichst schnell, den Sand einige Zolle von dem obern Theile der Gläser, damit sich der aufsteigende Sublimat an diesem abgekühlten Theile verdichten und ansehen könne. Man unterhält nun die zur Sublimation nöthige Hitze gleichförmig so lange, bis man den Boden der Sublimirgefäße leer und glühend sieht. Während der Sublimation muß man bisweilen die Kreidestöpsel lüften, und wenn eine Mündung durch den aufgestiegenen Sublimat sich verstopft haben sollte, sie wieder mit einem Drahte öffnen. Ist die Sublimation beendigt, so zieht man die Gefäße noch heiß aus dem Sande, überfährt sie an den Stellen, wo sich der Sublimat angefest hat, mit einem nassen Schwamme, wodurch das Glas Risse befömmet, und sich nach dem völligen Erkalten der Sublimat leicht ablösen läßt. Diesen sondert man, wenn es nöthig ist, von den äußern durch Quecksilber beschmutzten Theilen, die man zu einer neuen Sublimation aufbewahrt. Den übrigen aus verben Stücken bestehenden milden Quecksilbersublimat reibt man auf einem Präparirstein mit Wasser zum feinsten Pulver, so daß dieses getrocknet und zwischen geglättetes Papier plattgedrückt auch nicht im mindesten glänzende Punkte mehr erkennen lasse, dann wird dieses, um jede Spur von Sublimat zu entfernen, mit Wasser ausgewaschen, bis dieses auf Zinnchlorür (salzsaures Zinnorodul) nicht mehr im mindesten wirkt, oder noch besser mit Alkohol digeriert, hierauf im Schatten getrocknet und aufbewahrt. Um das Präpariren zu beschleunigen, hat Deswald vorgeschlagen, das Schlemmen zu Hülfe zu nehmen. Unsere Pharmakopöe schreibt eine nochmalige Sublimation vor, und diese wird auch vorzunehmen seyn, wenn das Präparat nach der ersten Sublimation noch abgeforderte Theilchen von metallischem Quecksilber und äzendem Sublimat eingemengt enthalten sollte, so daß man nach der zweiten Sublimation von der völligen Gleichartigkeit des Präparats überzeugt seyn kann; indessen ist dieses bei gut geleiteter Arbeit nicht der Fall, und nur die äußere Rinde der verben Sublimatstücke zeigt einen grauen Anflug von fein zerkleinertem metallischem Quecksilber und äzendem Sublimat, der sich leicht durch mechanische Mittel wegnehmen läßt. In frühern Zeiten glaubte man durch wiederholte Sublimationen das Präparat zu verbessern, und man nannte das 6 mal sublimirte Calomelas, das 9 mal sublimirte Panacea mercurialis; statt dieser beabsichtigten Verbesserung ist aber vielmehr zu befürchten, daß durch wiederholte Sublimation etwas Sublimat gebildet werde. Das früher gebräuchliche Auswaschen des präparirten verästeten Quecksilbers mit Salmiakwasser ist verwerflich, weil hierdurch eine theilweise Zerlegung des Präparats in Aethiopsulmat und metallisches Quecksilber herbeigeführt wird.

Die Bereitung des Calomels auf nassem Wege nach Schele's Vorschrift geschieht auf folgende Weise: Man bereitet eine salpetersaure Quecksilberorodulauflösung, mit der Vorsicht, daß sie so wenig wie möglich Quecksilberorodul enthalte. Diese Auflösung wird mit Salzsäure oder Kochsalzlösung so lange versetzt, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Es wird hier die dem Quecksilberorodul entsprechende Verbindungsstufe zwischen

Chlor und Quecksilber, d. i. Quecksilberchlorür, gebildet werden müssen, welches zu Boden fällt, wogegen, wenn die Auflösung auch Quecksilberoxyd enthielt, auch diesem Anttheile entsprechend Quecksilberchlorid, d. i. Aëhsublumat, gebildet werden muß, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, auch völlig durch Auswaschen entfernt werden kann. Indessen wird auch die salpetersaure Quecksilberauflösung allein schon durch zugesetztes Wasser zersezt in ausfällliches saures, und in unauflösliches basisches salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, welches letztere sich dem niedergefallenen Kalomel beimengt. Dieses basische Salz wird zwar durch im Uebermaße zugesetzte Salzsäure zersezt, jedoch wollen ärztliche Beobachtungen das auf nassem Wege bereitete Kalomel von heftigerer Wirkung gefunden haben. Da man dieselbe Beobachtung auch bei dem nach der Methode der Herren J e v e l und H e n r y präparirten Kalomel gemacht haben will, die darin besteht, daß vermöge einer besondern Vorrichtung die sublimirenden Dämpfe des Kalomels in einen Ballon, der Wasser enthält, geleitet werden, während zu gleicher Zeit von der andern Seite Wasserdämpfe in den Ballon treten, durch welche die Kalomeldämpfe höchst fein zertheilt gefällt werden, und in das Wasser des Ballons fallen, so ist wohl Grund anzunehmen, daß das Präparat in dem höchst feinsten zertheilten Zustande, in den es durch beide zuletzt erwähnte Methoden versezt wird, eine heftigere Wirkung zeige, als wenn es auf dem Präparirstein fein gerieben worden; keine derselben darf daher angewendet werden. Ähnliches zeigen die Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Es ist noch übrig, die Entstehung des verflüchteten Quecksilbers zu erklären. Nach der ältern Theorie, welche die Salzsäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet, ist der ägende Sublimat salzsaures Quecksilberoxyd, welches beim Zusammenreiben mit metallischem Quecksilber einen Theil seines Sauerstoffes, der das metallische Quecksilber oxydulirt, abtritt und dadurch selbst zu Oxydul wird. Da ferner die Oxydulsalze nicht so viel Säure enthalten, als die Oxydsalze, so ist auch die im Sublimat enthaltene Salzsäure hinreichend, um mit der größeren Menge Oxydul salzsaures Quecksilberoxydul zu bilden, welches als Kalomel sublimirt. Es ist indessen diese Theorie, wenigstens in Hinsicht der wasserleeren Verbindungen der Salzsäure, gänzlich aufgegeben worden, und man sieht diese salzartigen zusammengesetzten Stoffe an als Verbindungen des Chlors mit den elementaren Stoffen, und hiernach sind ägender und milder Quecksilbersublimat Verbindungen des Chlors mit Quecksilber, und nur in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile verschieden. Der ägende Sublimat ist, wie wir gesehen haben,  $\text{Hg Cl}$ , d. h. 1 Doppelatom Chlor ist mit einem einfachen Atome Quecksilber verbunden; sehen wir daher noch ein einfaches Atom Quecksilber hinzu, so erhalten wir  $\text{Hg Cl}$ , d. h. Kalomel. Wir können hiernach die erforderliche Menge metallisches Quecksilber genau berechnen, nämlich 1 At. Quecksilberchlorid (Aëhsublumat) = 1708,472, erfordert 1 At. Quecksilber = 1265,822, um in Quecksilberchlorür (Kalomel) umgewandelt zu werden,

es erfodern also 4 Th. Sublimat 2,96 Th. Quecksilber, nämlich  $1708,472 : 1265,822 = 4 : 2,96$ , also beinahe 3, wodurch das vorgeschriebene Verhältniß als völlig richtig erwiesen wird. Das Doppelatom Chlor, welches im Sublimat an ein einfaches Atom Quecksilber gebunden ist, wird durch Hinzufügung eines zweiten Atoms Quecksilber unter Mithülfe der Wärme so vertheilt, daß sowohl das Quecksilberchlorid als das metallische Quecksilber als solche zu bestehen aufhören, und eine neue chemische Verbindung entsteht, die auf 1 Doppelatom Chlor ein Doppelatom Quecksilber enthält, und Quecksilberchlorür, einfach Chlorquecksilber ist.

Das Quecksilberchlorür im sublimirten Zustande ist eine weiße, durchscheinende, silberglänzende krystallinische Masse, die eigentlich aus langstrahligen, vierseitigen Prismen besteht, die zugespitzt sind, und bei der stärkern Sublimirhize ein Zusammenschmelzen erlitten haben. Mit einem harten Körper geribt, giebt es einen hellgelben Strich. Im feinzerriebenen Zustande stellt es ein gelblich weißes Pulver dar. Wenn es im Finstern gestossen oder zerbrochen wird, so leuchtet es, wie wenn man Zucker auf gleiche Art behandelt, und giebt ein blizähnliches Licht. Vom Sonnenlichte wird es geschwärzt. Das zerriebene Präparat ist geschmacklos und selbst im kochenden Wasser unauflöslich, auch Alkohol nimmt nichts davon auf. Durch Zusatz von ein wenig kausischem Alkali soll es, nach *Stromeyer*, in ein basisches Salz verwandelt werden können, und dasselbe Salz soll, nach *Donovan*, gebildet werden, wenn das neutrale Salz 20 bis 30mal nach einander mit Wasser gekocht, oder sehr vertheilt dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. *Davon* sieht, wahrscheinlich mit Recht, diese Producte als Gemenge von Drydul mit unzersehtem Chlorür an. *Donovan* führt an, daß, wenn man auf fein zerriebenes Kalomel einige Tropfen kausisches Kali fallen läßt, dasselbe eine braune Farbe annimmt. Er erklärt dieses so, daß sich basisches Quecksilberchlorid bilde und eine Portion Quecksilber regulinisch wieder hergestellt werde. Wird es mit einer hinreichenden Menge Aetzlauge oder Kalkwasser geschüttelt, so wird es schwarz und es scheidet sich Drydul aus, wobei Chlorkalium oder Chlorcalcium in der Auflösung bleibt. Keine Magnesia mit Wasser gemengt bewirkt dasselbe. Wenn das neutrale Salz lange mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, so wird das Chlorür in Chlorid zerseht, welches durch die Säure aufgelöst, und in Metall, welches reducirt wird. Erhizte Schwefelsäure erzeugt, unter Entwicklung von schwefliger Säure, schwefelsaures Quecksilberoxyd und Sublimat. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Quecksilberoxyd und Sublimat verwandelt. Goldschwefel und Kermes zerlegen es schon durch Reiben; vollständiger beim Kochen mit Wasser, wobei Chlorantimon (*Batyrum Antimonii*) und Schwefelquecksilber erzeugt werden. Blausäure und blausäurehaltige Wasser zerlegen es nach *Miur* ebenfalls, bilden doppeltes Cyanquecksilber und Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. *Jod* verwandelt es nach Versuchen von *Planché* und *Soubertan* (Eronmsd. N. J. XV. 4. 1827. S. 141.) in Aetzsublimat und in ein-

#### 448 Hydrargyrum oxydatum rubrum praep.

saches oder doppeltes Jodquecksilber. 1 Th. Jod und  $\frac{1}{2}$  Th. Kalomel zer-  
setzen einander vollkommen zu Aethersublimat und doppeltem Jodquecksilber.  
In der Hitze ist es flüchtig, und verdampft in dicken weißen Dämpfen,  
ohne zu schmelzen. Es ist  $\text{HgCl} = 2974,295$  und besteht hiernach  
berechnet in 100 Th. aus 85,12 Quecksilber und 14,88 Chlor. Nach  
einer chemischen Analyse von Stromeyer besteht es aus 88,95 Queck-  
silberoxyd und 11,07 hypothetischer trockner Salzsäure. Spec. Gew.  
 $= 7,176$ .

Bei der Prüfung dieses Präparats auf seine Reinheit hat man vor-  
züglich auf Gehalt an ägendem Sublimat sein Augenmerk zu richten.  
In dieser Absicht kocht man das Kalomel mit Aether oder Alkohol, fil-  
trirt ab, versetzt mit achtmal soviel Wasser, und setzt dann Kaltwasser  
und zu andern Theilen Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoffwasser hinzu;  
ersteres erzeugt mit dem etwa vorhandenen Sublimat einen röthlichgel-  
ben, letztere geben einen schwarzgrauen Niederschlag. Freies metallisches  
Quecksilber giebt die graue Farbe des Präparats zu erkennen, die ihm  
jedoch auch durch das Sonnenlicht erzeugt worden seyn kann; auch ent-  
wickelt darauf gegossene Salpetersäure salpetersäure Dämpfe. In der  
Hitze muß es sich vollständig versüchtigen; Kalk u. dergl. bleiben im  
Rückstande. Sollte basisches salpetersaures Quecksilberoxydul beigemischt  
seyn, so werden in der Hitze oder beim Uebergießen mit concentrirter  
Schwefelsäure rothe salpetersäure Dämpfe entwickelt werden.

Das Kalomel wird in Pulver- und Pillenform verordnet.

#### Hydrargyrum oxydatum rubrum praeparatum.

Präparirtes rothes Quecksilberoxyd.

(Mercurius praecipitatus ruber praeparatus. Präparirtes  
rothes Quecksilberpräcipitat. Oxydum hydrargyricum prae-  
paratum.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber ein Pfund.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Die Flüssigkeit werde in einem passenden Geschirre, bei im An-  
fange gelindem, nachher stärkerem Feuer, zur Trockne verdampft.  
Dann setze hinzu

gereinigtes Quecksilber ein Pfund,

und reibe es bis zur Lödrung desselben. Das Pulver brenne  
in einem irdenen nicht glasirten Geschirre, von etwas weitem  
Boden, unter bisweiligem Umrühren mit einem gläsernen Spa-  
tel, mit Bedacht, bis es eine rothe Farbe annimmt. Endlich  
bringe es durch anhaltendes Reiben in ein höchst feines Pulver,

*Handwritten note:* Handwritten text, possibly a signature or date, partially obscured.

trockne es an einem dunkeln Orte und bewahre es vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Es kann auch aus dem käuflichen rothen Quecksilberoxyde, wenn es hinlänglich rein vorkommt, bereitet werden; dieses koche mit einer hinreichenden Menge desillirten Wassers, giesse die Flüssigkeit ab, süße den Rückstand durch Abwaschen aus, und bewahre es auf wie vorhin.

In Wasser abgekocht muß es Lackmuspapier nicht röthen.

Das rothe Quecksilberoxyd, aus dem salpetersauren Quecksilber in der Hitze erhalten, wurde von *Staimund Pull* in der letzten Hälfte des 13. Jahrhunderts bereits als bekannt angeführt. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts erwähnte *Boyle* des rothen Quecksilberoxydes, durch bloßes Erhitzen des Quecksilbers beim Zutritte der Luft ohne Salpetersäure erhalten, als einer bekannten Erfahrung. *Van Mons* machte 1799 darauf aufmerksam, daß bei der gewöhnlichen Bereitungsart des rothen Oxydes aus dem salpetersauren Quecksilber zu viel Säure unbenutzt verloren gehe, welche wohl zur Umwandlung von mehr Quecksilber in Oxyd verwendet werden könnte, worauf *Fischer* im Jahr 1802 ein Verfahren ausmittelte, bei welchem die Hälfte der Salpetersäure erspart wurde.

Die directe Oxydation des Quecksilbers durch den Sauerstoff der Luft, eine in früherer Zeit bisweilen gebräuchliche sehr langwierige Operation, wurde dadurch bewirkt, daß in eine Phiole mit flachem Boden und langem Halse, der am besten zu einer Haarröhre ausgezogen worden, so viel metallisches Quecksilber geschüttet wurde, daß der Boden der Phiole einige Zolle hoch damit bedeckt war. Man stellte dann das Gefäß in ein Sandbad, erhitzte es bis zum gelinden Sieden des Quecksilbers, und erhielt es Monate lang in immerwährendem Kochen. Die aufsteigenden Quecksilberdämpfe zogen allmählig Sauerstoff aus der Luft an, und bildeten das Quecksilberoxyd, das sich in krystallinisch glänzenden Schuppen auf dem Quecksilber anhäufte; durch fortgesetzte Arbeit wurde endlich alles Quecksilber auf die angegebene Art oxydirt, wobei aber die Hitze nicht zu sehr gesteigert werden durfte, weil eine zu große Hitze die bereits eingegangene Vereinigung des Quecksilbers mit dem Sauerstoffe wieder aufhebt, und das Quecksilberoxyd reducirt. Das auf diese Art erhaltene rothe Quecksilberoxyd wurde für sich niedergeschlagenes Quecksilber (*Mercurius praecipitatus per se*) genannt.

Wenn nun auch durch dieses Verfahren ein völlig reines Oxyd erhalten wird, so wird es doch seiner langen Dauer und seiner Kostspieligkeit wegen nicht angewendet, sondern nur das auch von der Pharmakopöe vorgeschriebene. Hierzu wird reines Quecksilber in reiner, von Salzsäure freier Salpetersäure in der Siedehitze aufgelöst, zu welchem Zwecke die Salpetersäure

säure in kleinen Portionen so lange hinzugefügt wird, bis alles Quecksilber aufgelöst ist. 2 Th. Quecksilber erfordern gewöhnlich nicht mehr als 3 Th. Salpetersäure von 1,200 bis 1,250 spec. Gew. Die Auflösung wird hierauf in einer porzellanenen Schale bis zur Trockne verdampft, und das erhaltene trockne Salz mit einem gleichen Gewichte Quecksilber, als aufgelöst worden, so lange zusammengerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind, wobei man das Gemenge von Zeit zu Zeit mit etwas desfiltrirtem Wasser befeuchtet. Die gleichförmige Masse trocknet man an einem mäßig warmen Orte aus, bringt sie in einen Tiegel oder in eine offene Retorte, und erhitzt diese, bis sich aus der beinahe bis zum Rothglühen erhitzten Retorte kein Geruch von Stickstoffoxydgas mehr verbreitet, oder keine rothen Dämpfe mehr entweichen, indem sich auf Kosten der Luft wieder salpetrige Säure erzeugt. Es kommt hierbei darauf an, den gehörigen Hitzeegrad anzuwenden, damit es keine Salpetersäure zurückhalte, und doch auch nicht reducirt werde; wird daher ein an die Mündung der Retorte gehaltenes glimmender Spahn entzündet, so ist es die höchste Zeit, die Operation abzubrechen, weil schon Sauerstoffgas entweicht. Gewöhnlich wird ein großer Werth darauf gesetzt, dieses Oxyd krystallisirt zu erhalten. Dieser Zweck wird am besten dadurch erreicht, daß man das trockne salpetersaure Quecksilbersalz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher zum Glühen gebrachten Kohlen so gestellt wird, daß der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Der Tiegel muß bedeckt werden, wodurch nämlich die rechte Temperatur besser getroffen wird, und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehn des Präparats, und es ist dabei nöthig, daß sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhebt, daß das Oxyd reducirt wird. Doch ist das rothe krystallinische Ansehen noch kein Beweis von der Reinheit des Präparats, welches auch bei der schönsten Krystallisation noch ein wenig Salpetersäure enthalten kann. Eben so wenig beweist die mehr gelbe Farbe des auf gewöhnliche Weise bereiteten Oxyds, daß es unrein sey, indem das Quecksilberoxyd durch Reiben zum feinen Pulver immer diese Farbe erhält.

Die Bildung des Quecksilberoxydes durch das obige Verfahren beruht auf der leichten Zersezbarkeit der Salpetersäure, die sehr leicht einen Theil ihres Sauerstoffgehalts an das metallische Quecksilber abtritt, wodurch dieses oxydirt und in dem unzersezten Theile der Salpetersäure auflöslich gemacht wird. Das Stickstoffoxydgas, welches von der zersezten Salpetersäure entweicht, nimmt während des Entweichens wieder aus der Luft etwas Sauerstoffgas auf, und wird zu salpetriger Säure, welche rothe Dämpfe bildet. Da alles Quecksilber aufgelöst und die Auflösung durch Wärme unterstützt wird, so bildet sich salpetersaures Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd enthält noch einmal so viel Sauerstoff als das Oxydul; wenn demnach mit dem Quecksilberoxyd ein gleiches Gewicht regulinisches Quecksilber in Berührung gebracht wird, so wird der in jenem enthaltene Sau-

erstoff gerade hinreichen, alles Quecksilber in den Zustand des Oxyduls zu versetzen, so daß die ganze Masse des Quecksilbersalzes salpetersaures Quecksilberoxydul geworden ist. Wird dieses der Hitze ausgesetzt, so wird die an das Quecksilberoxydul gebundene Salpetersäure zerlegt, Stickstoffoxydgas verflüchtigt, der Sauerstoff aber von dem Quecksilberoxydul aufgenommen, so daß dieses dadurch zu Oxyd wird. Es muß demnach das Erhitzen so lange fortgesetzt werden, bis alle Salpetersäure zerstört ist, andererseits muß aber auch die Hitze nicht zu hoch steigen, damit das Oxyd nicht reducirt werde.

Das rothe Quecksilberoxyd wird in Holland fabrikmäßig bereitet, und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver vor, von 11,074 spec. Gem. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform. Bei einer höheren Temperatur wird es dunkelroth, beinahe schwarz, beim Erkalten erhält es aber die schöne rothe Farbe wieder. Bei einer einige Grade über den Siedepunkt des Quecksilbers gehenden Hitze wird es in Sauerstoffgas und Metall zerlegt. Durch dieses verschiedene Verhalten gegen den Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturgraden scheint das Quecksilber gleichsam den Uebergang von den sogenannten edlen zu den unedlen Metallen zu machen, denn diese bleiben, wenn deren Oxyde etwa dem Quecksilberoxyde beigemischt gewesen seyn sollten, im oxydirten Zustande zurück. Das auf diese Weise erhaltene metallische Quecksilber scheint aber einen Theil des bei der Zerlegung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu haben; es überzieht sich immer mit einem Häutchen. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an (wird Oxydul) und es entwickelt sich Sauerstoffgas. Das rothe Quecksilberoxyd ist geruchlos, anfangs auch geschmacklos, entwickelt aber später einen eigenthümlichen herben metallischen Geschmack. Es ist in Alkohol und Wasser unauflöslich; nach Dono v a n's Versuchen zeigt es sich jedoch etwas in Wasser auflöslich, so daß, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem destillirtem Wasser kocht und bloß einen Tropfen schwaches kauftisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht. In Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure löst es sich leicht auf. Sein Verhalten zu den Alkalien und Erden ist größtentheils noch unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in eine weiße Salzmasse, die erhitzt Ammoniak entwickelt, und rothes Oxyd zurückläßt; die Ammoniakflüchtigkeit selbst löst nichts davon auf. Mehrere Metalle, wie Antimon, Zinn, Zinn u. s. w. entzünden sich damit beim Erhitzen. Mit Schwefel erhitzt verpufft es heftig; mit Phosphor durch den bloßen Schlag. Viele organische Stoffe, Zucker, Gummi u. s. w. desoxydiren es beim Erhitzen mit Wasser. Wenn das Quecksilberoxyd aus seinen Auflösungen in Säuren durch kauftische Al-

Kalien (nicht Ammoniak) und Erden gefällt, oder bei Versehung der Quecksilberchloridaufösung damit erzeugt wird, so schlägt es sich als ein schweres, citronengelbes Pulver nieder, welches das Hydrat des Quecksilberoxyds ist; das Alkali muß aber im Ueberschusse angewandt werden, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann, seine Farbe wird dann dunkel rothbraun. Wird das Hydrat gelind erhitzt, so verliert es sein Wasser, und das Oxyd bleibt rein zurück. Das rothe Quecksilberoxyd ist eine Verbindung aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, also  $Hg = 1365,822$  und besteht hiernach berechnet aus 92,68 Quecksilber und 7,52 Sauerstoff, was mit Sefström's Versuchen genau übereinstimmt. Das Quecksilberoxydul (A. Th. S. 552.) ist eine Verbindung von 2 At. oder 1 Doppelat. Quecksilber mit 1 At. Sauerstoff, also  $Hg = 2631,645$ , und besteht hiernach berechnet aus 96,2 Quecksilber und 3,8 Sauerstoff. Sefström erhielt ein hiermit genau übereinstimmendes Resultat, so daß 100 Quecksilber im Oxydul 5,98, im Oxyd 7,9 Sauerstoff aufnehmen.

Das rothe Quecksilberoxyd, größtentheils ein Präparat chemischer Fabriken, kann bisweilen verunreinigt und verfälscht vorkommen. Enthält dasselbe noch unzersehtes salpetersaures Salz, so wird es, in einer gläsernen Retorte erhitzt, salpetrige Dämpfe ausgeben; enthält es fremdartige Beimischungen, so wird es sich beim Erhitzen nicht vollkommen verflüchtigen, sondern vor dem Löhrohre einen Rückstand hinterlassen; beigemengte Mennige giebt auf der Kohle ein Bleikorn, oder hat man die Verflüchtigung in einem eisernen Löffel vorgenommen, so wird das Bleioxyd als solches zurückbleiben, und mit etwas Pech erhitzt ein Bleikorn geben. Ziegelmehl, Eisenoxyd u. dergl. bleiben gleichfalls bei der Verflüchtigung im Rückstande. Die Mennige kann auch durch Zusatz von Salpetersäure entdeckt werden, welche aus der Mennige braunes Bleisuperoxyd abscheidet, wodurch die Farbe des Oxyds dunkler wird. Man bemerkt solche Beimischungen auch, wenn das Oxyd zum äußerlichen Gebrauche mit Vaslikalbe gemischt vorgeschrieben wird; mit reinem Oxyd nimmt das Gemenge (wegen der Reduction des Oxyds) eine blaugraue Farbe an, mit unreinem behält es seine rothe Farbe. Nach Einigen soll dieses Präparat auch bisweilen, doch gewiß sehr selten, mit Zinnober verfälscht vorkommen: dieses sublimirt, in einem Metortchen der Glühbirne ausgehitzt, als eine violettrothe Masse, die einen rothen Strich giebt.

Das rothe Quecksilberoxyd, von giftiger Wirkung, wird sowohl innerlich in Pillen und Pulvern, als auch äußerlich angewandt. Das aus dem salpetersauren Salze bereitete Oxyd will man wirksamer gefunden haben, als den Mercurius praecipitatus per se, und man hat dieses einem kleinen Hinterhalte von Salpetersäure zuschreiben wollen. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kausischem Kali digerirt wird, wonach man es auswäscht und trocknet.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum. Schwarzes Quecksilberoxydul.

(Mercurius solabilis Hahnemanni. Hahnemann's auflöseliches Quecksilber. Nitras ammoniacus cum Oxydo hydrargyroso.)

Mimm: frisch bereitete salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung,

destillirtes Wasser, von jedem acht Unzen.

Wenn sie gemischt sind, so tröpfe unter fortwährendem Umrühren hinein

von Ammoniakflüssigkeit eine halbe Unze, die vorher mit

vier Unzen destillirten Wassers

verdünnt worden. Den durch Klarabgießen und Filtriren absonderten Bodensatz wasche mit destillirtem Wasser ab, drücke ihn zwischen Fließpapier, trockne ihn bei gelinder Wärme an einem schattigen Orte, zerreibe und bewahre ihn in verstopften und geschwärzten Gefäßen vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Es sey von sehr schwarzer Farbe, ohne eingemischte Quecksilberkugeln; beim Glühen völlig flüchtig; in heißer Essigsäure mit Hinterlassung von metallischen Kugeln, in Salpetersäure mit Hinterlassung eines weißen Pulvers, welches Ammoniak und Salpetersäure und nicht mildes salzsaures Quecksilber enthält, auflöselich.

Das Quecksilberoxydul hat in früheren Zeiten unter mehrfacher Gestalt Anwendung gefunden, wozu man auch, jedoch mit Unrecht, die verschiedenen Arten Aethiops rechnete. Das Quecksilber wurde hierzu so lange mit Zucker (Aethiops saccharatus) oder mit Krebssteinen (Aethiops alcalisatus) gerieben, bis in dem grauen Pulver keine Quecksilberkugeln mehr zu sehen waren. Quecksilber und Nimosenschleim geben den Mercurius gummosus. Man nannte dergleichen Operationen das Töden des Quecksilbers (Extinctio s. mortificatio Hydrargyri). Es war dieses aber keine Oxydulation des Quecksilbers, sondern letzteres wurde nur in so ungenügend kleine Kugeln vertheilt, die durch die Zwischenlagerung der fremden Stoffe von einander gehalten werden, sonst aber nicht verändert worden sind, und nach Entfernung der fremden Theilchen sich wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen. Wirkliche Quecksilberoxydulpräparate aber waren: Blat's grauer Quecksilberniederschlag (Mercurius cinereus Blackii) — salpetersaure

Quecksilberoxydauflösung mit kohlensaurem Ammoniak völlig niedergeschlagen —; Saunders's Quecksilberpräcipitat (Mercurius praecipitatus Saunderi) — 1 Lb. Kalomel mit 4 Lb. Aezammoniak einige Stunden lang geschüttelt —; endlich Moscati's Quecksilberniederschlag (Mercurius praecipitatus Moscatti) — Kalomel mit äsender Kalilauge geschüttelt. Alle diese verschiedenen Zubereitungen wurden verdrängt, als Hahnemann im Jahr 1786 die Darstellung eines andern Quecksilberoxyduls lehrte, das er auflösliches Quecksilber nannte. Sein Verfahren bestand in der Darstellung eines salpetersauren Quecksilberoxyduls durch Behandeln des metallischen Quecksilbers mit mäßig starker Salpetersäure unter Abhaltung aller äußern Wärme, Auflösung des durch Krystallisiren erhaltenen Salzes in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers, und behutsames Zusetzen von Aezammoniakflüssigkeit, so lange der Niederschlag noch schwarz war. Diese Vorschrift bemühten sich die Chemiker zu verbessern, um weniger Verlust zu erleiden, und eine reichere Ausbeute zu erhalten. Schulze wandte äußere Wärme an, und suchte die Quecksilberauflösung dadurch auf der niedrigeren Oxydationsstufe zu erhalten, daß diese stets mit metallischem Quecksilber in Berührung blieb. Bucholz gab endlich im J. 1810 eine hierauf begründete Vorschrift, die lange Zeit allgemein befolgt worden ist. Diese Vorschrift war folgende: Man setze 2 Unzen reine Salpetersäure von 1,230 spec. Gew. mit  $2\frac{1}{2}$  Unzen reinem Quecksilber in Berührung und stelle das Ganze auf mäßig erwärmten Sand, der allmählig etwas mehr erwärmt werden muß. Wird kein Salpetergas mehr entwickelt, hat also die Einwirkung aufgehört, so lasse man alles noch einige Zeit mäßig bis fast ans Sieden erhitzen mit einander bis zu dem Zeitpunkte in Berührung, wo sich das Quecksilber nicht merklich mehr vermindert. Hierauf bringe man das Ganze durch ferneres Erhitzen, am besten zuletzt, in eine porzellanene Schale ausgegossen, unter anhaltendem Umrühren, zur Trockne. Das sich jetzt noch ausscheidende Quecksilber wird gegen 2 Drachmen betragen, wenn während der Arbeit sich kein gelber Salpeterurpeth gebildet hatte, in welchem Falle auch wohl sämtliches Quecksilber verschwunden seyn kann. Man reibe nun das noch vorhandene regulinische Quecksilber mit der halb trocknen Salzmasse mäßig erwärmt in Form eines dicken Breies mit etwas Wasser verfest, etwa eine halbe bis eine Stunde, bis es völlig verschwunden ist. Oder wenn kein regulinisches Quecksilber nach dem Verdunsten der Salzmasse mehr zugegen war, so verfähre man auf dieselbe Weise mit einer halben Unze frisch hinzugesetztem Quecksilber. Nach hinreichendem Reiben setze man das Gemenge mit 12 Unzen destillirten Wassers in Berührung, schüttele aber tüchtig um, und erwärme es fast bis zum Sieden. Wird etwas von der erhaltenen Auflösung durch Aezkali nicht röthlich oder braunroth, sondern rein schwarz niedergeschlagen, so enthält sie kein salpetersaures Quecksilberoxyd mehr, sondern alles ist in salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt. Man tröpfe nun zu der heißen Flüssigkeit zur Bewirkung der Auflösung des noch unauflös-

gelösten Quecksilbersalzes allmählig reine Salpetersäure unter lebhaftem Umschütteln mit der Vorsicht hinzu, daß nicht mehr freie Säure hinzukomme, als eben zur Auflösung der Salzmasse nöthig ist, wozu  $\frac{1}{2}$  Unze, höchstens 6 Drachmen, und wenn sich Salpeterterpeth gebildet hatte, 1 Unze Salpetersäure erforderlich seyn werden. Durch ruhiges Stehen und behutsames Abgießen löndert man die Auflösung von dem regulinischen Quecksilber, verdünnt diese mit destillirtem Wasser, und setzt Aksammoniak behutsam hinzu. Es kam bei dieser Vorschrift vorzüglich darauf an, daß bei Anwendung der Wärme entstandene salpetersaure Quecksilberoxyd wieder in Oxydul zu verwandeln, daher mußte das Salz gehörig mit laufendem Quecksilber durchgerieben, auch nachher ein Zusatz von zuviel Säure vermieden werden, wodurch leicht aufs neue wieder Oxyd gebildet werden kann; es war daher vorzuziehen, lieber etwas basisches Oxydulsalz unaufgelöst zurückzulassen.

Auf denselben Principien beruht die von *Pagestecher* (Buchn. *Nievert*, XV. S. 252.) gegebene Vorschrift, wo zugleich die Menge der Aksammoniakflüssigkeit von einem bestimmten specifischen Gewichte angegeben worden, welche zur Fällung einer bestimmten Menge Quecksilber erforderlich ist. Auch *Beissenhirtz* (*Grandes's Archiv* I. S. 291.) suchte das Verhältniß des Fällungsmittels zu bestimmen, um ein stets gleiches Präparat zu erhalten. Denselben Zweck zu erreichen bemühte sich *Stolze*, und theilte (*Berl. Jahrb.* XXV. 1. 1825. S. 49.) folgende Vorschrift als die zweckmäßigste mit: 8 Th. regelmäßig krystallisirtes Quecksilberoxydul übergießt man im fein geriebenen Zustande mit 1 Th. Salpetersäure von 1,250 spec. Gew. und 80 Th. siedenden destillirten Wassers. Waren sämtliche Materialien vollkommen rein, so wird nach einigem Umschütteln bald eine vollkommen klare Auflösung entstehen. Man läßt sie erkalten, und setzt ihr dann 4 Th. Aksammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. zu, die vorher mit 8 Th. Wasser verdünnt worden ist. Der sich erzeugende Niederschlag wird durch ein Filtrum abgesehieden, mehrmals mit reinem Wasser ausgelaugt, vermittelst Fliesspapier von dem anhängenden Wasser möglichst befreit, und vor dem Lichte gut verwahrt, in einem warmen Zimmer getrocknet. Das erhaltene Product ist von sammerschwarzer Farbe; sein Gewicht beträgt 0,60 des angewandten salpetersauren Quecksilberoxyduls, und besitzt alle Eigenschaften des *Hahnemann'schen* Präparats. Aus den abgegossenen Lagen fällt ferner zugesetztes Ammoniak ein Präparat von dunkel schiefergrauer Farbe, das aber zuviel Salpetersäure und Ammoniak enthält, und nicht mit dem ersten Niederschlage vermischt werden darf, sein Gewicht beträgt 0,15 des angewandten krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxyduls.

Bei jeder Bereitungsweise dieses Präparats ist es das Haupterforderniß, daß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich im Zustande des Oxyduls befinde. Wenn nun gleich nach der von *Bucholz* angegebenen Methode auch ein reines Oxydulsalz erhalten werden kann, so erfordert dieselbe doch schon einen mehr geübten und wissenschaftlich gebildeten Arbeiter; die hierzu von unserer Pharmatoppe bei *Liquor Hydrargyri nitrici oxy-*

colati, gegebene Vorschrift dagegen läßt diesen Zweck sicher erreichen und ist daher jener vorzuziehen. Die freie Säure, enthaltende Auflösung, die man am besten hierzu frisch bereitet, läßt sich ohne Trübung mit der gleichen Menge Wasser vermischen, und giebt eine klare Flüssigkeit, die mit der vorgeschriebenen Menge gleichfalls mit 8 Th. Wasser verdünnter Ammoniakflüssigkeit versetzt wird, wodurch ein schwarzer Niederschlag erzeugt wird. Sollte die angewandte Ammoniakflüssigkeit nicht von der vorschriftsmäßigen Stärke gewesen seyn, so würde etwas mehr von derselben erfordert werden, wovon man sich durch eine kleine abgenommene Probe der Flüssigkeit überzeugt, wenn in derselben durch vorsichtig zugesetztes Ammoniak noch ein völlig schwarzer Niederschlag hervorgebracht wird; bei zu viel zugesetztem Ammoniak nimmt der Niederschlag sogleich eine graue Farbe an. Das Trocknen des Niederschlages geschieht am besten mit Luftschluß äußerer Wärme dadurch, daß man ihm in einer gewöhnlich warmen Stube durch vielfaches Fließ- oder Löschpapier die Feuchtigkeit entzieht.

Die Frage, wie das zu dem salpetersauren Quecksilbersalze zugesetzte Ammoniak wirke, und von welcher chemischen Beschaffenheit der Niederschlag sey, kann wohl noch nicht mit völliger Gewißheit beantwortet werden. Mitscherlich d. J. (Poggendorff's Annalen 1827. 3tes St. S. 113.) erklärt denselben für ein salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak, für ein Doppelsalz nach bestimmten Verhältnissen, dessen Bildung auf folgende Weise geschehe: Beim Zusetzen des Ammoniaks zu der Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls entzieht ersteres die Salpetersäure dem Quecksilberoxydul und bildet salpetersaures Ammoniak. Ein Theil dieses Ammoniaksalzes nimmt aber im Entstehen die ganze Quantität des ausgeschiedenen Quecksilberoxyduls auf, um salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak (d. h. ein Doppelsalz aus salpetersaurem Ammoniak und Quecksilberoxydul) zu bilden. Wird zu viel Ammoniak zugesetzt, so wird das schwarze Pulver graulichweiß; untersucht man die überstehende Flüssigkeit, so findet man Oxyd darin, und bei Erwärmung des Niederschlages oder durch Kochen mit Chlornasserstoffsäure scheidet sich metallisches Quecksilber ab. Das in der Flüssigkeit vorhandene salpetersaure Ammoniak, in welchem salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak löslich ist, bewirkt vermöge der großen Verwandtschaft, die es zu diesem Salze hat, eine Zersetzung des Oxydulsalzes in Oxyd und Metall. Ersteres bleibt in der Auflösung, letzteres fällt zu Boden, und mischt sich dem Niederschlage bei. Aus diesem Grunde darf man nie concentrirtes Ammoniak zur Auflösung setzen, weil dann an einem Punkte der Flüssigkeit Ueberschuß an Ammoniak stattfindet, und die oben angeführte Zersetzung an diesem Punkte eintritt. Es darf daher das Ammoniak nur sehr verdünnt und nur unter beständigem Umrühren zu dem Oxydulsalze hinzugesetzt werden, und zwar nur so lange, als die Flüssigkeit noch nicht alkalisch reagirt. Verfährt man demnach mit der gehörigen Vorsicht, so enthält der Niederschlag kein metallisches Quecksilber, sondern nur Queck-

silberoxydul und salpetersaures Ammoniak. Das Verhältniß dieser Bestandtheile ist nach der von Mitscherlich unternommenen Analyse folgendes: Quecksilberoxydul 88,95; Ammoniak 2,46; Salpetersäure 7,52.  $S. = 98,73$ . Suchen wir dieses Salz, dasselbe als eine chemische Verbindung betrachtend, den stöchiometrischen Verhältnissen anzupassen, so können wir es als zusammengesetzt ansehen aus 1 Atom salpetersaurem Ammoniak und 3 Atomen Quecksilberoxydul und können es demzufolge nach Mitscherlich bezeichnen als  $NH_4\overset{+}{N} + 3Hg = 8786,444$  (nämlich  $891,510 + 7894,935$ ). Berechnen wir nach dieser Formel das Verhältniß der Bestandtheile in 100, so erhalten wir Quecksilberoxydul 89,8 und salpetersaures Ammoniak 10,2, dieses letztere bestehend aus 2,46 Ammoniak und 7,74 Salpetersäure. Die Sauerstoffmenge in der Salpetersäure verhält sich zu der Sauerstoffmenge in dem Quecksilberoxydul wie 5:3. Wir finden hiernach die Resultate der stöchiometrischen Rechnung mit den Resultaten der chemischen Analyse so genau übereinstimmend, daß hierdurch die Annahme Mitscherlich's, das Hahnemann'sche Quecksilber sey eine chemische Verbindung nach obiger Angabe, sehr wahrscheinlich wird, und dieselbe ist auch in unsere Pharmakopöe aufgenommen worden, durch die Benennung des Präparats: Nitras ammoniacus cum Oxydo hydrargyroso.

Dieser Annahme entgegen sehen Trommsdorff, Geiger, Buchner, Vagenstecher u. A. dieses Quecksilberpräparat nur als ein Gemenge an von Salpetersäure, Ammoniak, Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Vagenstecher (Buchn. Repert. XXVII. S. 1.) folgert aus seinen wiederholt über diesen Niederschlag angestellten Versuchen, daß derselbe ein Gemenge sey von Quecksilberoxydul, von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul, von fein zertheiltem metallischem Quecksilber, und von einem Ammoniakquecksilbernitrat, worin das Quecksilber im Zustande des Oxyds befindlich ist, und daß dieses Nitrat aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul jedesmal mit metallischem Quecksilber vermengt niedersalle. Nach Soubeiran (Buchn. Repert. XXV. S. 83 und 221.) ist dieses Präparat ein bloßes Gemenge von Quecksilberoxydul und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydulammoniak. Sehr häufig enthält nun zwar wirklich der Niederschlag metallisches Quecksilber, indessen möchte wohl nicht behauptet werden können, daß dieses metallische Quecksilber zu der chemischen Beschaffenheit des Niederschlages gehöre, vielmehr rührt dasselbe wohl von der Schwierigkeit her, genau den Zeitpunkt zu treffen, in welchem man mit dem Zusatze des Aetzammoniaks aufzuhören hat. Wird nämlich nicht Ammoniak genug zugesetzt, so wird fast nur reines Quecksilberoxydul ausgeschieden, dessen Ausscheidung im Anfange ganz rein erfolgt, und das Präparat enthält nicht genug salpetersaures Ammoniak, da das unauslösliche Doppelsalz aus Quecksilberoxydul und salpetersaurem Ammoniak sich nur erst dann bilden kann, wenn das durch das Ammoniak ausgeschiedene Quecksilberoxydul salpetersaures Ammoniak in der Auflösung vorfindet, mit dem es sich während des Niedersinkens verbindet. Wird etwas zuviel Aetzammoniak

zugefetzt, so wird das Quecksilberorydul zerfetzt in ausscheidendes metallisches Quecksilber und in salpetersaures Quecksilberoryd, welches mit dem salpetersauren Ammonial ein auflösliches Doppelsalz bildet, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Bei einem noch größeren Zusatz von Ammonial wird das salpetersaure Quecksilberoryd zerfetzt, und ein weißes Salz, ähnlich dem weißen Quecksilberpräcipitat, ausgeschieden, welches mit dem gleichzeitigen schwarzen Niederschlage aus dem noch unzerfetzten salpetersauren Quecksilberorydul vermischt den grauen Niederschlag bildet. Aus diesem Grunde wird denn auch, wenn die salpetersaure Quecksilberauflösung sowohl Drydul als Dryd enthält, gleich im Anfange ein grauer Niederschlag entstehen müssen. Aus dem hier Angeführten ersehen wir, daß das Hydrargyrum oxydulatum nigrum unserer Pharmacopöe, wenn es auch eine rein schwarze Farbe zeigt, doch schon metallisches Quecksilber, durch einen zu großen Zusatz von Ammonial hineingebracht, enthalten könne, daß dieses aber nicht zu der chemischen Beschaffenheit des Präparats gehört, und daß diese Einmischung vermieden wird, wenn nur gerade so viel Ammonial zu der salpetersauren Quecksilberorydauflösung gemischt wird, als zur Erzeugung des mit schwarzer Farbe niederfallenden Tripelsalzes in den angegebenen Verhältnissen erforderlich ist.

Das Hahnemann'sche Quecksilber ist ein Pulver von sammtschwarzer Farbe, ohne einen Stich ins Graue, und in welchem man, auch durch die Loupe betrachtet, kein metallisches Quecksilber erblicken darf. Es ist geschmacklos und unauflöslich in Wasser. Wird es mit Wasser befeuchtet in der Hand gerieben, so bilden sich Quecksilberfingeln. Erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen, wobei es unter Entwicklung von Sauerstoff, Ammonial und Stickstoff zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Concentrirte Essigsäure löst es unter Absehen von essigsaurem Quecksilber, bis auf ein Minimum eines weißen Pulvers auf, und deshalb nannte es Hahnemann auflösliches Quecksilber. Mit verdünnter Salpetersäure digerirt hinterläßt es ein weißes Pulver, welches etwa den dritten Theil beträgt, und eine unauflösliche Verbindung von salpetersaurem Ammonial mit Quecksilberoryd zu seyn scheint. In Chlorwasserstoffsäure ist es unauflöslich, wird vielmehr dadurch in Kalomel umgewandelt. Lebhafte Alkalien entwickeln daraus beim Zusammenreiben Ammonial, und concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen Salpetersäure.

Die Prüfung dieses Präparats auf seine Reinheit ergiebt sich aus den eben angegebenen Eigenschaften desselben. Man hat also zuerst darauf zu sehen, daß es völlig schwarz sey und kein Quecksilberfingeln unter der Loupe erkennen lasse, und daß es sich vollkommen verflüchtige. Die Auflösung in concentrirter Essigsäure ist ein Hauptprüfungsmittel; bei einem fehlerhaften Präparate bleibt entweder metallisches Quecksilber oder eine weiße Verbindung zurück. Löst die Essigsäure gar nichts auf, so hat man stark zu vermuthen Ursache, daß es nicht das verlangte Präparat, sondern etwa Schwefelquecksilber sey. Bleibt bei der Auflösung ein schwarzer Rück-

Hydr. oxydul. nigr. purum — phosphor. 459

stand, so war das Präparat wahrscheinlich mit Schwefelquecksilber vermischt, welches sich dadurch zu erkennen giebt, daß es im glühenden Tiegel Schwefeldämpfe und beim Sublimiren Zinnober giebt. Bezeichnend für dieses Präparat sind ferner noch, das oben angegebene Verhalten desselben gegen verdünnte Salpetersäure in der Digestionswärme, gegen concentrirte Schwefelsäure und ägende Alkalien.

Das schwarze Quecksilberoxydul wird in Pulver- u. Pillenform verordnet.

\*Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum. Reines schwarzes oxydulirtes Quecksilber.

(Oxydam hydrargyrosum.)

Nimm: frisch bereitete salpetersäure Quecksilberoxydauflösung soviel als beliebt.

Tröpfe hinein

ägende Kalilauge

eine solche Menge, daß das Kali hinreichend vorwalte. Den Niederschlag sondere durch ein Filtrum ab, wasche ihn gut mit heißem destillirtem Wasser ab, trockne ihn bei gelinder Wärme, und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen an einem kalten schattigen Orte auf.

Dieses Präparat ist von dem vorigen wesentlich verschieden, da es das reine Quecksilberoxydul ist, dessen schon bei Hydrargyrum im 1. Th. S. 552. Erwähnung geschehen. Da das Kali eine bei weitem mächtigere Base ist als das Quecksilberoxydul, so entzieht es demselben die Salpetersäure, um mit derselben auflösliches salpetersaures Kali zu bilden, wogegen das in Wasser unauflösliche Quecksilberoxydul zu Boden fällt. Dasselbe ist ein schwarzes Pulver, aus 1 Doppelat. Quecksilber und 1 At. Sauerstoff zusammengesetzt, erhält daher die Zahl  $Hg = 2631,645$ , und giebt durch Rechnung als Bestandtheile: Quecksilber 96,20, Sauerstoff 3,80. Fourcroy und Lhénard fanden durch die Analyse: Quecksilber 96,16, Sauerstoff 3,84. Da das Oxydul sowohl durch starke Hitze als auch durch das Licht in Quecksilber und in Quecksilberoxyd zersetzt wird, so muß bei dem Trocknen desselben starke Hitze, und beim Aufbewahren das Licht abgehalten werden.

\*\*Hydrargyrum phosphoricum. Phosphorsaures Quecksilber.

(Mercurius phosphoratus.)

Nimm: salpetersäure Quecksilberoxydauflösung soviel als beliebt.

Verdünne mit

vier Theilen destillirten Wassers,  
und setze hinzu

phosphorsaures Natron,  
in acht Theilen destillirten Wassers gelöst und mit ei-  
nigen Tropfen reiner Salpetersäure angesäuert, so lange als  
dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Das weiße Prä-  
cipitat trenne von der Flüssigkeit durch ein Filtrum, wasche  
mit destillirtem Wasser aus, trockne es zwischen Fiechpapier  
und gegen das Licht geschützt, an einem mäßig warmen Orte,  
und bewahre es in einem gut verstopften Glase an einem schat-  
tigen Orte auf.

Es sey ein schweres weißes Pulver, fast geschmacklos und in  
Wasser unauflöslich.

Durch Marggraf 1761, Bergman 1773, Wenzel 1777 und  
mehrere Andere kannte man schon lange ein phosphorsaures Quecksilber,  
als Schäfer 1790 ein neues Verfahren beschrieb, ein in Wasser auf-  
lösliches phosphorsaures Quecksilber zu gewinnen. Götting zeigte  
aber 1794, daß sich auf die von Schäfer beschriebene Weise kein neu-  
trales auflösliches phosphorsaures Quecksilber bereiten lasse, und daß die  
Mischung nur wenig phosphorsaures Quecksilber, dagegen sehr viel freie  
Phosphorsäure enthalte. Götting schrieb daher, wie schon 1795 Ha-  
gen angegeben hatte, vor, dieses Salz durch Vermischung der Auflösun-  
gen von salpetersaurem Quecksilber mit phosphorsaurem Natron als Nie-  
derschlag zu gewinnen. Auch Trommsdorff gab 1794 dasselbe Ver-  
fahren als das zweckmäßigste an, so daß es allgemein als richtig anerkannt  
und in die Dispensatorien aufgenommen wurde. Die Auflösung des  
Quecksilbers in Salpetersäure, aus welcher durch phosphorsaures Natron  
das phosphorsaure Quecksilber niederschlagen wurde, enthielt aber in  
der Regel salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd und zwar in abwech-  
selnden Verhältnissen, und da sowohl das phosphorsaure Quecksilberoxydul  
als das Oxyd in Wasser unauflösliche Verbindungen sind, so war das  
phosphorsaure Quecksilber in den meisten Fällen ein ungleiches Gemenge der  
beiden Oxyde, daher es sich auch in seinen Wirkungen veränderlich zeigte,  
und allmählig fast ganz aus dem medicinischen Gebrauche verschwunden ist.

Die reine Phosphorsäure greift weder im concentrirten noch im ver-  
dünnten Zustande das metallische Quecksilber an; sie verbindet sich inessen  
sowohl mit dem Oxydul als mit dem Oxyd, und stellt damit das phosphor-  
saure Quecksilberoxydul und das phosphorsaure Quecksilberoxyd dar. Leich-  
ter erhalten wir aber diese Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft, wenn  
die salpetersaure Quecksilberauflösung mit phosphorsaurem Natron vermischt

wird. Damit nun ein stets gleiches Präparat erhalten werde, wendet man am besten den Liquor hydrargyri nitrici oxydulati unserer Pharmakopöe an, aus welchem ein reines phosphorsaures Quecksilberoxydul erhalten werden wird. Kommt nämlich die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit der Auflösung des phosphorsauren Natrons in Berührung, so entstehen durch Austauschverbindungen salpetersaures Natron, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und phosphorsaures Quecksilberoxydul, welches zu Boden fällt. Die über dem Niederschlage stehende Salzlauge darf aber wegen eines Rückhaltes an letzterem Salze nicht benutzt werden, sondern muß weggegossen werden, an einen Ort, wo sie weder für Menschen noch Thiere schädlich werden kann.

Das phosphorsaure Quecksilberoxyd ist ein schweres weißes Pulver, das unter dem Vergrößerungsglase aus lauter kleinen Spießchen zu bestehen scheint. In kaltem Wasser ist es ganz unauslöslich, selbst heißes Wasser scheint sehr wenig davon aufzunehmen; auch in überschüssiger Phosphorsäure ist es unauslöslich. In der Hitze wird es zersetzt, und die Phosphorsäure bleibt mit einem sehr geringen Quecksilbergehalte zurück. Nach einer Analyse von Trommsdorff (N. J. XVII. 1. S. 265) besteht es aus 85,9 Quecksilberoxydul und 14,4 Phosphorsäure; es ist demnach zusammengesetzt aus 2 At. Quecksilberoxydul (= 2631,645 . 2) und 1 At. Phosphorsäure (= 892,310); erhält also die Formel  $\text{Hg}^2\text{P} = 6155,600$ , und giebt durch Rechnung 85,50 Quecksilberoxydul und 14,50 Phosphorsäure.

Wenn dieses Salz rein ist, so darf es durch kochendes Wasser nicht gelb werden, sonst enthält es schwefelsaures Quecksilber. Auf glühenden Kohlen muß es sich vollständig verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und mit ätzender Kalilauge zusammengerieben muß es schwarz werden; zeigt es mehr oder weniger eine gelbe Farbe, so enthält es Quecksilberoxyd. Es wird in Pulverform gegeben, ist aber nur noch sehr selten im Gebrauche.

Sollte das phosphorsaure Quecksilberoxyd, Hydrargyrum phosphoricum oxydatum, verlangt werden, so ist es auf dieselbe Weise zu bereiten, nur muß das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich im vollkommen oxydirten Zustande befinden, und dazu gelangt man am sichersten, wenn man das rothe Quecksilberoxyd in Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung mit phosphorsaurem Natron niederschlägt. Das Präcipitat ist dem vorigen Salze in seinen äußern Eigenschaften sehr ähnlich; es ist ebenfalls in Wasser unauslöslich, in einem Ueberschusse von Phosphorsäure aber auflöslich. Mit ätzender Lauge zusammengerieben giebt es einen gelben Niederschlag. Nach einer Analyse von Trommsdorff (a. a. O.) besteht es aus 75,20 Quecksilberoxyd und 24,78 Phosphorsäure; es ist demnach zusammengesetzt aus 2 At. Quecksilberoxyd (= 1365,822 . 2) und 1 At. Phosphorsäure (= 892,310), erhält also die Formel  $\text{Hg}^2\text{P} = 3623,954$ , und giebt durch Rechnung 75,38 Quecksilberoxyd und 24,62 Phosphorsäure.

Hydrargyrum stibiato-sulphuratum. Geschwefelt  
Spießglanzquecksilber.

(Aethiops antimonalis. Spießglanzmoör.)

Nimm: fein geglättetes schwarzes Schwefelspießglanz  
zwei Unzen,  
gereinigtes Quecksilber,  
gereinigten Schwefel, von jedem eine Unze.Sie werden gemengt, und mit Wasser angefeuchtet in mäßiger  
Wärme gerieben, bis das Quecksilber dem bewaffneten Auge  
völlig verschwunden seyn wird.

Dieses Präparat wurde zuerst im J. 1750 von Huxham in den  
Arzneischaz eingeführt und nach ihm *Aethiops antimonalis Huxhami*  
genannt. Die von ihm angegebenen Verhältnisse waren 4 Th. Quecksilber,  
5 Th. Schwefelspießglanz und 2 Th. sublimirter Schwefel. In der  
Folge sind diese Verhältnisse oft abgeändert worden. Einige, denen das  
Reiben zu langwierig war, vereinigten sogar das Schwefelspießglanz und  
das Quecksilber durch Schmelzen, und rieben dann die Masse fein. In  
der preussischen Pharmacopöe von 1799 waren 2 Th. Schwefelspießglanz  
und 1 Th. Quecksilber als Verhältniß vorgeschrieben, die durchs Reiben  
vereinigt werden sollten. Lichtenberg zeigte 1804, daß die Vereinigung  
zwischen Quecksilber und Schwefelspießglanz sehr beschleunigt  
werden könne, wenn man die Mischung etwas erwärme.

Aus diesem Grunde hat denn auch unsere Pharmacopöe die An-  
wendung mäßiger Wärme vorgeschrieben. Man erwärmt daher den  
Mörser, in welchem die mit etwas destillirtem Wasser angefeuchtete Mi-  
schung enthalten ist, gelind im Sandbade, und reibt das Gemenge so  
lange, bis selbst durch die Loupe keine Quecksilbertügelchen mehr zu ent-  
decken sind. Das Präparat stellt dann ein schwarzes, geruch- und ge-  
schmackloses, in Wasser unauflösliches Pulver dar. Ob dasselbe eine che-  
mische Verbindung, oder nur ein Gemenge von Schwefelantimon mit  
Schwefelquecksilber sey, muß erst durch weitere Untersuchungen ausgemacht  
werden; wahrscheinlich ist es nur eine innige mechanische Vereinigung,  
und man hat daher nur genau das angegebene Verhältniß der Bestand-  
theile zu befolgen, und das Reiben lange genug fortzusetzen.

Es muß dieses Präparat weder Quecksilbertügelchen erkennen lassen,  
noch glänzende Theilchen des Schwefelspießglanzes, wenn dieses nämlich  
nicht fein gepulvert und präparirt angewendet wurde, in welchem Falle  
sich auch die einzelnen Theilchen zwischen den Fingern fühlen lassen.  
Beim Auflösen in Salpetersäure erhält man eine Flüssigkeit, die durch  
Wasser gefällt wird. Beim Erhitzen giebt es, mit Hinterlassung von  
Schwefelantimon, Zinnober aus.

## Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Schwarzes Schwefelquecksilber.

(Aethiops mineralis. Mineralischer Mohr.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber,  
gereinigten Schwefel, gleiche Theile.

Gemischt und mit Wasser befeuchtet werden sie bei mäßiger Wärme gerieben, bis das Quecksilber dem bewaffneten Auge völlig verschwunden seyn wird.

Das schwarze Schwefelquecksilber soll nach des Jesuiten Martini Zeugniß schon lange vor der Ankunft der Europäer in China im 15. Jahrhundert von den Chinesen gekannt gewesen seyn. Daß es schon sehr früh bekannt gewesen seyn müsse, erheller auch daraus, daß es zu der Bereitung des Zinnoberß angewendet wird, welchen auch schon die Araber sehr früh zu bereiten verstanden, wie dieses Geber und Avicenna im 8ten und 11ten Jahrhundert anführen. Aber erst im Anfange des 17ten Jahrhunderts soll der englische Leibarzt Turquet de Mayerne es in seinen Schriften als Arzneimittel angeführt, und es durch Untereinanderrühren des erwärmten Quecksilbers mit geschmolzenem Schwefel zu bereiten gelehrt haben. 1689 gab Harris die Vorschrift zur Bereitung des Schwefelquecksilbers, nach welcher gleiche Theile Schwefel und Quecksilber durchs Reiben vereinigt werden sollten. Zwar giengen einige Chemiker von dieser Vorschrift, die fast allgemein angenommen wurde, ab, und vereinigten beide Substanzen wieder durchs Schmelzen; indessen sprachen sich mehrere Aerzte gegen dieses Verfahren aus, weil dadurch ein anderes Präparat erhalten würde, so daß auch in der frühern Ausgabe der Pharmacopöe die Vereinigung des Quecksilbers mit dem Schwefel durchs Zusammenreiben angeordnet wurde. Auch hier zeigte Lichtenberg, daß Anwendung einer gelinden Wärme die Arbeit sehr abkürze.

Es werden demnach gleiche Theile reines Quecksilber und Schwefel in einem Serpentinmörser gemengt, das Gemenge mit destillirtem Wasser befeuchtet, und der Mörser in ein Sandbad gebracht, in welchem die Hitze niemals so hoch steigen muß, daß der Schwefel sich zu erweichen anfänge; sollte dieses ja eintreten, so muß der Mörser sogleich aus dem Sandbade herausgenommen, und bis zum Abfühlen der Masse gerieben werden. Das Reiben wird wie bei dem vorigen Präparate so lange fortgesetzt, bis keine Quecksilberfögelchen mehr zu entdecken sind. Um das Zusammenreiben noch mehr abzukürzen, hatte Lichteim empfohlen, zu dem Quecksilber, ehe der Schwefel zugemischt wird,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  Schwefelkali zuzusetzen; hierdurch wird das Quecksilber schneller gelöst und zur Verbindung mit dem nachher zuzusetzenden Schwefel vorbereitet, so daß das mit Wasser befeuchtete Gemenge durch Reiben in kurzer Zeit einen schönen Aethiops bildet, der ausgewa-

schen und getrocknet werden muß. Um dieses Auswaschen und Austrocknen des Präparats zu vermeiden, hat Geiger sehr zweckmäßig statt des Schwefelaliums hydrothionsaures Ammonial vorgeschlagen, wobei vorzüglich im Anfange tüchtig und anhaltend gerieben werden muß (das hydrothionsaure Ammonial bereitet man sich dadurch, daß man Schwefelwasserstoffgas in starken Salmiakgeist bis zur Sättigung streichen läßt). Jedoch möchte hierdurch vielleicht eine innigere Verbindung zwischen Quecksilber und Schwefel bewirkt, und dadurch die Wirksamkeit des Präparates beeinträchtigt werden, die auf einer höchst feinen mechanischen Zerkleinerung des Quecksilbers zu beruhen scheint, da bekanntlich der Zinnober (die chemische Verbindung zwischen Quecksilber und Schwefel) unwirksam ist.

Dieses Präparat ist ein völlig gleichförmiges schwarzes Pulver, das in Wasser unauflöslich ist. Erhitzt ändert es sich unter Ausgabe von Schwefel in Zinnober um. In Salpetersäure löst es sich unter Ausscheidung von Schwefel auf, von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen. Es ist wohl nur als ein sehr inniges Gemenge von Quecksilber und Schwefel anzusehen, das sich wahrscheinlich einer chemischen Verbindung um so mehr nähert, je höher die Wärme beim Zusammenreiben gesteigert wurde. Hiernach müssen wir ein durch Zusammenschmelzen bereitetes Präparat von dem durch bloßes Zusammenreiben bereiteten wirklich verschieden halten, wenn auch beim Zusammenschmelzen das Ausbrechen in Flamme (in Folge der bei der chemischen Verbindung stattfindenden Ausgleichung der entgegengesetzten elektrischen Kräfte) vermieden wurde, so daß in diesem Falle das Präparat mehr ein Gemenge in ungleichen Verhältnissen von einer chemischen Verbindung und einer mechanischen Mischung seyn möchte. Da nun die Aerzte an dem chemisch verbundenen Schwefelquecksilber eine geringere Wirksamkeit bemerkt haben wollen, so muß auch selbst beim Zusammenreiben ein sehr hoher Hitzeegrad vermieden werden. (Vergl. 1. Th. S. 343.)

Wenn das Präparat die gehörige Güte hat, so muß es auch unter der Loupe keine Quecksilberkugeln erkennen lassen, sich in der Hitze vollständig verflüchtigen, und die oben angegebenen Eigenschaften zeigen.

\* Infusum Sennae compositum. Zusammengesetzter Sennaufguß.

(Loco Aquae laxativae Viennensis. Statt des Wiener Laxirränkchens.)

Nimm: Sennesblätter eine halbe Unze.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser vier Unzen.

Macerire eine halbe Stunde hindurch. In der ausgepreßten Colatur löse auf

natronhaltigen Weinstein eine halbe Unze,

Manna sechs Drachmen.

Colire von neuem und setze hinzu

Citronenzucker eine Drachme.

Er sey von dunkler brauner Farbe.

Der zusammengesetzte Senna-auszug, das Wiener-Tränkehen, hat einen süßlich-salzigen Geschmack. Es ist leicht dem Verderben unterworfen, wird kamig, entwickelt einen sauren Geruch, wird trübe und giebt einen Bodensatz; es ist dann nicht mehr brauchbar. Bei Bereitung desselben dürfen die Senna-Blätter aus den im 1. Th. S. 915. angegebenen Gründen nicht gekocht werden.

Es könnte wohl vorkommen, daß der Tartarus natronatus durch das wohlfeilere Glaubersalz ersetzt worden wäre; in diesem Falle würde durch essigsaures Bleioryd ein Niederschlag (Schwefel-saures Bleioryd) erzeugt werden, der in zugetropfelter reiner Salpetersäure sich nicht wieder auflöst.

**Kali aceticum.** Essig-saures Kali.

(Terra foliata Tartari. Geblätterte Weinsteinerde. Acetas kalicus.)

Nimm: Kohlen-saures Kali aus der Potasche, soviel als du willst,

destillirten Essig, soviel als zur Neutralisation erfordert wird.

Die Flüssigkeit werde in einem zinnernen Kessel durch Verdampfung bis ungefähr auf den dritten Theil gebracht, und mit vollkommen ausgebranntem Kohlenpulver gekocht, dann werde sie filtrirt, auf den Zustand der Neutralisation, wenn es nöthig ist, durch einen Zusatz von concentrirtem Essig, zurückgebracht, und bei gelinder Wärme in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße zur Trockne verdampft. Das feste Salz trage sogleich, damit es nicht Feuchtigkeit anziehe, in ein gläsernes Gefäß, und bewahre es in demselben gut verstopft auf.

Es sey vollkommen neutral, weiß, und, soviel als es möglich ist, von fremdartigen Salzen frei. Daher lasse es, in derjenigen Menge Wasser aufgelöst, daß das spec. Gew. sey = 1,230, auf den Zusatz von einem gleichen Gewichte Alkohol nicht eine gar zu große Menge Salze zu Boden fallen. Von Schwefelwasserstoffhaltigem Wasser muß die Auflösung nicht gefärbt, auch nicht getrübt werden.

Eine flüssige Verbindung von Weinasche mit Weinessig hat zwar bereits *Plinius* im ersten Jahrhundert gekannt, ein essigsaures Kali im trocknen Zustande wurde jedoch zuerst von *Raimund Lull* im 15. Jahrhundert beschrieben, im 17. Jahrhunderte, nachdem es lange in Vergessenheit gerathen gewesen zu seyn scheint, von *Sennert* wieder in Erinnerung gebracht und zu bereiten gelehrt. Später erst wurde es, wahrscheinlich wegen seiner schmutziggrauen Farbe und schuppigen Beschaffenheit, die es beim langsamen Verdunsten annimmt, von *Müller* mit dem Namen *Terra foliata Tartari secretissima* belegt. *Neumann* rieth, im dritten Jahrzehnd des 18. Jahrhunderts, um die öligen und schleimigen Theile, die der Essig mit in die Mischung bringe, und dadurch dem Salze die schmutzige Farbe ertheile, wegzubringen, dasselbe gelind zu rösten oder zu calciniren, den Rückstand wieder aufzulösen, zu filtriren, und unter Ersetzung des zerstörten Theils Essigs zur Trockne zu verdunsten, auch, wenn es nöthig sey, diese Arbeit zu wiederholen. Dieses Verfahren erfüllte jedoch wenig den Zweck wegen der leichten Zerstorbarkeit der Essigsäure. Im Jahr 1786 zeigte *Lowitz*, daß durch Anwendung frisch geglühter Kohle sich das essigsaure Kali weiß darstellen lasse. 1793 gab *Bucholz* ein Verfahren an, das essigsaure Kali aus dem essigsauren Blei zu bereiten, dadurch, daß das Bleisalz durch kohlensaures Kali zerlegt wurde, wodurch auflösliches essigsaures Kali und unauflösliches kohlensaures Bleioryd entstand. *Dörffler* gab dasselbe Verfahren an, schlug auch überdem noch vor, essigsaures Blei und schwefelsaures Kali in den Auflösungen zusammenzubringen, die entstandene essigsaure Kalialösung von dem niedergefallenen schwefelsauren Bleioryd abzufiltriren, und das in der Auflösung noch etwa vorhandene Blei durch hydrochlorisches Wasser abzuschneiden.

Bei Befolgung der in der Pharmatopie ertheilten Vorschrift wird das kohlenfreie Kali durch die Essigsäure zerlegt (vergl. *Acetum concentratum*), die Kohlenäure wird ausgeschieden, und entweicht gasförmig. Ist die Lauge völlig neutral, so wird sie bis zum dritten Theile verdampft, wobei man stets starke Hitze zu vermeiden hat, indem in hohen Temperaturgraden das gebildete essigsaure Kali zum Theil zerlegt wird, und ein Theil der flüchtigen Essigsäure entweicht. Man prüft daher öfter die Flüssigkeit auf ihre Neutralität, und setzt, wenn es erforderlich ist, von Zeit zu Zeit etwas destillirten Essig zu. Während des Verdampfens hat die Flüssigkeit eine mehr oder weniger braune Farbe angenommen, zum Theil von den brenzlich-öligen und schleimigen Theilen des destillirten Essigs. Man benützt also jetzt, wenn die Flüssigkeit bis etwa auf den dritten Theil abgedampft ist, die bekannte entfärbende Kraft der gut ausgeglühten Holzkohle, kocht damit die Lauge, filtrirt, neutralisirt dann mit concentrirtem Essig, um nicht auf neue durch destillirten Essig färbende Theile in die Salzlauge zu bringen, und dampft nun in einer porzellanenen Schale zur Trockne ab. Hierbei muß man, besonders gegen das Ende, wo die Lauge schon sehr concentrirt wird, nur sehr schwaches Feuer anwenden, auch unausgesetzt umrühren. Ist

das Salz zur feuchten Trodne gebracht, so bringt man es noch warm in eine erwärmte Glasflasche mit eingeriebenem Glasstöpsel, u. bewahrt es darin auf. Aus 16 Unzen kohlensaurem Kali erhält man bis 20 Unzen essigsaures Kali.

Trommsdorff (Taschenbuch für 1825. S. 1.) hat das von Westrum b und auch von Bucholz empfohlene Verfahren, das essigsaure Kali durch gegenseitige Zersetzung des essigsauren Bleiorxydes und des schwefelsauren Kalis zu bereiten, neuerlichst geprüft. Er fand, daß die zur Zersetzung des essigsauren Bleiorxydes erforderliche Menge schwefelsauren Kalis bei weitem größer sey, als sie es der stöchiometrischen Proportionslehre nach seyn sollte, und zwar aus dem Grunde, weil das schwefelsaure Kali mit dem erzeugten schwefelsauren Bleiorxyde eine Verbindung und somit in den Niederschlag eingeht, und nur die Auflöslichkeit des schwefelsauren Kalis scheint das Hinderniß zu seyn, daß nicht eine wirklich chemische Verbindung, ein Doppelsalz, entsteht, denn das mit dem schwefelsauren Bleiorxyde mit niedergefallene schwefelsaure Kali läßt sich durch wiederholtes Kochen von dem Niederschlage trennen. (Die Verwandtschaften der Salze bei Bildung eines Doppelsalzes sind aber auch nicht mehr so mächtig, als bei Verbindungen des ersten und zweiten Grades; werden nun durch Wärme u. sogar Verbindungen zwischen sehr verwandten Stoffen aufgehoben, so darf es uns auch wohl nicht wundern, daß diese Verbindung zwischen schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Bleiorxyde, die ein wirkliches Doppelsalz zu seyn scheint, durch die Einwirkung des Wassers und der Wärme zerlegt wird, und in ihre Bestandtheile zerfällt. D.) Wird das schwefelsaure Kali und das essigsaure Bleiorxyd in den stöchiometrischen Verhältnissen angewendet, so erfolgt nur dann endlich eine vollständige Zerlegung, wenn die Mischung bei einer gehörigen Wassermenge anhaltend gekocht wird. Um dieses unnöthig zu machen, giebt Trommsdorff folgende Vorschrift: 64 Unzen weißes essigsaures Bleiorxyd löse man durch Kochen in seinem vierfachen Gewichte kochenden Wassers auf; die Auflösung kann in einem zinnernen Kessel vorgenommen werden. Dann setze man allmählig unter gelindem Kochen eine Auflösung von 51 Unzen schwefelsaurem Kali in 6 Th. kochenden Wassers hinzu, und lasse die Mischung eine halbe Stunde lang gelind sieden. Man entferne das Gefäß vom Feuer, und sondere durch Absetzen und Filtriren die Auflösung von dem Niederschlage ab, den man noch einigemal mit heißem Wasser auswachen kann. Sämmtliche Flüssigkeiten verdunste man bis zum vierten Theile, und verseze sie nach dem Erkalten in einem gläsernen Gefäße so lange mit hydrothionsaurem Wasser (oder lasse das Gas durchstreichen), als noch ein Niederschlag in der kleinen abfiltrirten Portion Flüssigkeit erfolgt. Dann sondere man den entstandenen schwarzen Niederschlag ab, verdunste die Flüssigkeit bis zur Erscheinung eines Salzkrüdens, und lasse das dabei noch befindliche schwefelsaure Kali herauskrystallisiren. Endlich rauche man mit Behutsamkeit bis zur Trodne ab. Man wird 29–30 Unzen eines reinen weißen essigsauren Kalis erhalten, in welchem sich nur eine Spur von schwefelsaurem Kali befindet.

Aus dem Obigen geht nun deutlich hervor, daß viel Vorsicht nothwendig ist, um nicht ein unreines oder gar vergiftetes Präparat zu erhalten, da auch bei überwiegendem Verhältnisse des schwefelsauren Kalis dennoch Blei in der Salzauslösung bleibt, daß mithin nur gewandte und wissenschaftlich gebildete Pharmaceuten diese Vorschrift befolgen dürfen. Die Aetiologie des Processes ist bereits oben im Kurzen gegeben; es werden nämlich durch Tauschverbindungen essigsaures Kali und als Niederschlag schwefelsaures Bleioryd erhalten. Jedoch bleibt noch etwas Bleioryd in der Salzlauge aufgelöst; kommt dieses mit Schwefelwasserstoff in Berührung, so verbindet sich der Sauerstoff des Bleioryds mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffes zu Wasser, wogegen Blei und Schwefel zu Schwefelblei vereinigt den schwarzbraunen Niederschlag bilden.

Das essigsaure Kali ist ein vollkommen ungefärbtes Salz, welches beim langsamen Verdampfen in blättrigen, sich fettig anführenden Krystallen anschießt; bei schnellerer Abkühlung erstarrt es zu einem schuppigen Salze. Es hat einen gelind salzigen, etwas erwärmenden und stechenden Geschmack. An der Luft zerfließt es sehr bald; in 2 Th. Wasser ist es sehr leicht auflöslich; von Alkohol wird es gleichfalls aufgelöst. In der Hitze wird es zerstört. Schwefelsäure und andere starke Säuren entwickeln Essigsäure daraus. Die Auflösung dieses Salzes zerfällt selbst in luftdicht verschlossenen Gefäßen, sie setzt einen dicken, schleimigen, flockenartigen Niederschlag ab, der anfangs grau ist, und später schwarz wird, bis endlich nach einigen Monaten nichts in der Flüssigkeit übrig ist, als kohlensaures Kali. Das essigsaure Kali besteht nach einer Analyse von Wenzel aus 49,85 Essigsäure und 50,15 Kali. Sehen wir die Essigsäure als zusammengesetzt an aus 3 At. Sauerstoff (= 300,600), 6 At. Wasserstoff und (= 37,438) und 4 At. Kohlenstoff (= 305,748), und bezeichnen hiernach dieselbe als  $O^3H^6C^4 = 643,186$ , so müssen wir das essigsaure Kali, bestehend aus 1 At. Essigsäure ( $A = 643,186$ ) und 1 At. Kali ( $K = 589,916$ ), folgendermaßen bezeichnen:  $K\bar{A} = 1233,102$ . Wenn wir aus dieser stöchiometrischen Zahl das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Th. essigsauren Kalis berechnen, so finden wir 52,16 Essigsäure und 47,84 Kali.

Büchner in Mainz bemerkte bei diesem Salze, als er einst 6 bis 8 Pfunde davon eindampfte, daß dasselbe, als es sich zu ballen aufhörte, zerfiel, und jetzt noch auf dem durch längeres Feuer stark erhitzten Ofen stehen blieb, ein Leuchten zeigte, welches sich dermaßen vermehrte, daß jeder, der dasselbe gesehen hätte, es für einen Uebergang in den glühenden Fluß hätte erklären müssen.

Hinsichtlich der Reinheit dieses Salzes ist zu bemerken, daß es ungefärbt seyn muß. Eine graue oder schwärzliche Farbe läßt auf erlittene Verkohlung, eine gelbliche auf Eisengehalt, sowie eine grünliche auf Kupfergehalt schließen. Die Auflösung muß neutral seyn, oder darf doch nur schwach alkalisch reagiren. Bei der Auflösung in Alkohol dürfen nur we-

nige Salztheilchen, von dem Potaschenkali hineingebracht, unauflöslich zurückbleiben; ganz frei wird und darf es aber davon wohl nie seyn, was auch unsere Pharmacopöe nicht verlangt; wenn aber neutrales weinsteinsaures Kali absichtlich untergemischt seyn sollte, so wird der Rückstand bedeutend seyn, in welchem Falle auch durch Säuren aus der concentrirten Salzauflösung Weinkryalle gefällt werden. Metallische Beimischungen werden durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser entdeckt; Blutlaugensalz giebt in der neutralisirten Flüssigkeit das Eisen, welches auch durch Galläpfeltinctur angezeigt wird, durch einen blauen, das Kupfer durch einen rothen Niederschlag zu erkennen. Diese Metalle kann das Salz aufgenommen haben, wenn es in solchen Gefäßen verdampft worden; bleihaltig kann es seyn, wenn es aus dem essigsauren Bleiorxyde bereitet seyn sollte. In diesem Falle wird es auf der Kohle vor dem Löhrohre Bleifügelchen geben. Das auf diese Weise bereitete essigsaure Kali kann aber auch unterschwefligsaures Kali enthalten, wenn das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas aus der Salzlauge abgeschieden worden, und aus der nicht verjagten Hydrothionsäure unterschweflige Säure entstanden war (vergl. Liquor Ammonii acetic), in welchem Falle das Salz mit Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag geben wird.

Dieses Salz kann seiner Zerflüchtigkeit wegen in Pulver- und Pillenform nicht gegeben werden, sondern nur in Auflösungen, die jedoch nicht für lange Zeit brauchbar bleiben. Man hat dabei nicht nur die stärkeren Säuren, als die Schwefelsäure, auch die Weinsäure zu vermeiden, sondern es muß auch nicht mit Salzen, die eine stärkere Säure als die Essigsäure, und eine schwächere Base als das Kali enthalten, verbunden werden.

1 Th. Salz mit  $\frac{1}{2}$  Th. Nitriold in einem Gläschen übergossen giebt das saure Nieschsalz.

### Kali carbonicum acidulum, Säuerliches kohlens res Kali.

(Bicarbonas kalicus cum Aqua.)

Nimm: kohlensaures Kali aus dem Weinsäure eine

Unze.

Löse es auf in

anderthalb Unzen destillirten Wassers.

Die Auflösung schütte in ein Gefäß, welches zehn Pfund Wasser fassen kann, und welches

mit kohlensaurem Gase

angefüllt ist. Das Gefäß setze mit einem Stöpsel gut verstopft drei Tage hindurch bei Seite, unter öfterm Lüften des Stöpsels. Die ausgeschiedenen Kryalle trenne von der Feuchtigkeit,

spühle sie mit einer geringen Menge destillirten Wassers ab, trockne sie bei einer mittleren Temperatur, und bewahre sie in einem gut verstopften Gefäße auf.

Es sey sehr weiß, von mildem Geschmacke, an der Luft nicht feucht werdend, in vier Theilen Wasser auflöslich, durch welche Auflösung die Auflösung der schwefelsauren Magnesia nicht getrübt werden muß.

Dieses Salz scheint schon Bohn 1685 dargestellt zu haben, wenigstens lehrte er das Weinsteinalz durch gelindes Verdunsten seiner Auflösung zu krystallisiren. 1757 beschrieb Cartheuser eine Methode, das kohlensaure Kali in Krystallen darzustellen, die darin bestand, daß über einer Auflösung des Weinsteinalkalis der vierte Theil eines mit Potasche bereiteteren kohlensauren Ammoniaks abdestillirt wurde. Dasselbe Verfahren schlug etwas verändert Berthollet 1784 vor. Pelletier lehrte zuerst 1792, dieses Salz durch unmittelbare Verbindung des im Wasser aufgelösten kohlensauren Kalis mit gasförmiger Kohlensäure darzustellen, und beschrieb es auch seinen mehrsten Eigenschaften nach. Hermbstädt schlug 1797 vor, das gepulverte Kali in flachen steinzeugenen Gefäßen dünn ausgebreitet und leicht bedeckt an Orten, wo sich durch Gährung, Athmen oder Verbrennen viel Kohlensäure bildet und entwickelt, im Keller, Bohnzimmer und Laboratorium, so lange hinzustellen, bis das anfangs feucht gewordene Kali wieder vollkommen trocken und beträchtlich schwerer geworden ist, welches binnen 6 bis 8 Wochen stattfinden werde; alsdann durch Auflösen in der dreifachen Menge kalten Wassers, Filtriren und langsames Verdunsten über schwachem Feuer bis zum Häutchen und Abkühlen das Salz zu gewinnen. Lomiz zeigte 1800, daß man dieses Salz auch dadurch gewinnen könne, daß man zu einer concentrirten Auflösung des gewöhnlichen kohlensauren Kalis so lange unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen Essigsäure zutröpfelt, bis sich ein Aufbrausen zeigt; alsdann wird die Auflösung bis zu einer Salzhaut verdunstet, und durch Abkühlen das krystallisirende vollkommen kohlensaure Kali von dem essigsauren Kali getrennt.

Dieses Salz, welches Berzelius zweifach kohlensaures Kali nennt, das aber sonst auch als vollkommen gesättigtes, neutrales kohlensaures Kali (Kali carbonicum perfecte saturatum, neutrale) bezeichnet worden ist (Berzelius nennt dagegen das gewöhnliche Kali carbonicum neutrales kohlensaures Kali), wird, da es nur selten in der Heilkunst Anwendung findet, und daher nur in kleinen Quantitäten bereitet werden darf, am zweckmäßigsten auf die in unserer Pharmakopöe vorgeschriebene Weise gewonnen. Man füllt nach der bei Gas Acidi carbonici gegebenen Vorschrift eine große runde Flasche mit kohlensaurem Gase, gießt die möglichst concentrirte reine Kalilösung hinein, und stopft die Flasche zu, um das Entweichen des kohlensauren Gases zu verhindern. Das kohlensaure

Gas wird allmählig absorbiert, und es entsteht in der Flasche ein luftverdünnter Raum, so daß bei dem bekannten starken einseitigen Druck der atmosphärischen Luft eine eckige Flasche leicht zerbrochen werden würde. Es wird daher von Zeit zu Zeit der Stöpsel in der Flasche gelüftet, so daß das Gleichgewicht zwischen der äußern und der in der Flasche eingeschlossnen Luft, die jetzt aus atmosphärischer Luft mit viel kohlensaurem Gase besteht, wiederhergestellt wird. Nach einem ruhigen Hinstellen von etwa 3 Tagen hat das Kali die erforderliche Menge Kohlenäure aufgenommen, und sich in Krystallen ausgeschieden, von welchen man die übrige Lauge abgießt, sie mit sehr wenig destillirtem Wasser abspült, sie dann mit einem gläsernen (nicht eisernen) Stabe herausnimmt, in mittlerer Temperatur trocknet, und sogleich in einem gut verstopften Glase aufbewahrt.

Wenn dieses Salz in größern Quantitäten gebraucht werden sollte, so kann man es, wenn man hierzu Gelegenheit hat, sehr leicht dadurch gewinnen, daß man eine concentrirte Kalilösung in eine flache Steingutkühnkel gießt, und diese über eine in geistiger Gährung begriffene Flüssigkeit in einem Fasse stellt, wo dann das Kali die aus der gährenden Flüssigkeit entweichende Kohlenäure einsaugt, und in Krystallen anschießt. Am leichtesten läßt sich dies bei den Branntweimbrennern bewirken, wo die gährende Masse etwas länger ungestört stehen bleibt. Nach Tromsdorff bereitet man sich am zweckmäßigsten selbst eine gährende Mischung und verfährt hierbei folgendermaßen: Man teigt ein Pfund geschrotenes Gerstenmalz gehörig mit kochendem Wasser ein, setzt ein Pfund gemeinen Zuckersyrup oder Farinzucker und eine Tasse Bierbeseu hinzu, sobald die Mischung auf 20 — 21° R. abgekühlt worden; dann schüttet man das Ganze in eine geräumige Flasche, die man durch eine Röhre mit Woulfschen Flaschen, in welchen die Auflösung des einfach kohlensauren Kalis enthalten ist, in Verbindung setzt. Nach Verlauf einer halben Stunde hebt der Gährungsproceß an, und das kohlensaure Gas strömt ununterbrochen in die alkalische Auflösung ein, und wird von dem Kali aufgenommen. Entwickelt sich kein kohlensaures Gas mehr, so ist der Proceß beendigt, und die abgegohrne Flüssigkeit kann dann auf Branntwein benutzt werden. Der Woulfschen Flaschen wird man sich gleichfalls sehr zweckmäßig bedienen, wenn man das kohlensaure Gas aus Kreide und Schwefelsäure in einer Entbindungsflasche, die man mit den Flaschen in Verbindung setzt, entwickelt, und das Hineinleiten des Gases so lange fortsetzt, als dasselbe noch von dem Kali aufgenommen wird. Da das erzeugte neue Salz krystallisirt, so werden die Gasleitungsröhren nicht selten durch die Krystalle verstopft, und man muß diese daher, um das Verstopfen zu verhüten, möglichst weit nehmen. Um dieser Unannehmlichkeit wirksam zu begegnen, kann man sich auch des von Hare (Buchn. Revert. IX. S. 312.) angegebenen und von Vleischl (ebend. XV. S. 45.) verbesserten Zellenapparats bedienen. Dieser besteht aus mehreren in einander gestellten Trögen von Glas, Porzellan u. s. w., welche Zwischenräume lassen, die zum Theil mit der Flüssigkeit angefüllt sind. Ein

aufzuffittender Deckel, der herablaufende Wände hat, welche in die Flüssigkeit tauchen, ohne jedoch ganz auf den Boden zu reichen, schließt den Apparat, so daß die äußere Zelle mit der Atmosphäre in Verbindung bleibt; derselbe hat in der Mitte ein Loch, durch welches die Entbindungsröhre gefittet wird. Das Gas muß immer von einer Zelle zu der andern durch die Flüssigkeit steigen, indem sie dieselbe in die Höhe drückt, und wird auf diese Weise schnell absorbiert.

Schlemeyer (Kastn. Archiv II. S. 495.) sättigte eine Auflösung von 2 Pfunden einfach kohlensaurem Kali in 3—4 Maß Wasser halb mit Weinslein (1½ Pfund), und erhielt beim Erfalten der Auflösung doppelte kohlensaures Kali in Krystallen. Plančava (Kastn. Archiv IX. S. 532.) löste 716,5 Gran kohlensaures Natron im doppelten Gewichte warmen Wassers auf, und filtrirte die Lösung. Diese wurde in einen starken gläsernen Kolben gegossen, und mittelst eines gut schließenden Korkstöpsels, in welchem eine ungefähr 30 Zoll lange Röhre, die oben einen Kelch angeblasen hatte und unten in eine feine Spitze ausging, befestigt war, verschlossen, und luftdicht verfittet. Die Röhre reichte ungefähr 1 Zoll tief unter den Flüssigkeitsspiegel. In den Kelch wurden 122,5 Gran Schwefelsäurehydrat — Vitriolöl — (hinreichend, um dem kohlensauren Natron die Hälfte der Kohlensäure zu entziehen) gegossen, und in der Kühle ruhig stehen gelassen. Die Schwefelsäure zog sich nach und nach in den Ballon (in 12 Stunden), kam also langsam mit der Natronlösung in Berührung, daher die entbundene Kohlensäure gleich gebunden werden konnte. Da sich nicht alle Säure hineinzieht, so kann man ohne Schaden noch etwas zusetzen. Das neutrale kohlensaure Natron krystallisirt im Ballon, und zwar um so schöner, je langsamer. Das Ganze bleibt 1—2 Tage in der Kühle stehen; dann gießt man die Auflösung des Glaubersalzes ab, wäscht die Krystalle einigemal mit Wasser und trocknet sie zwischen Fließpapier, oder reinigt sie auch noch durch Umkrystallisiren. Auf diese Art lassen sich auch die übrigen kohlensauren Salze darstellen, man muß nur eine Säure wählen, die mit der Basis ein leichter lösliches Salz, als das Bicarbonat, bildet, z. B. bei dem Kali die (schon von L. W. angewandte) Essigsäure. Nach der ältern Londoner Pharmakopöe wird ein Pfund kohlensaures Kali in 16 Unzen destillirten Wassers gelöst, und hierzu werden 5 Unzen trocknes kohlensaures Ammoniat zugemischt. Die Auflösung wird in einer porzellanenen Schale im Sandbade so lange erhitzt, bis das entstandene kausische Ammoniat gänzlich verflozen ist. (Bei Arbeiten im Großen könnte es abdestillirt werden.) Sodann wird, wenn sich Kieselerde ausscheidet, schnell filtrirt, und zur Krystallisation in die Kälte gesetzt. Man erhält schön gruppirte Krystalle von Glasglanz, und die Arbeit ist in einigen Stunden beendigt. Diese Methode, welche auch bei der Bereitung des kohlensauren Natrons Anwendung findet, erfordert zum Gelingen gelinde Wärme, daher man die Abdampfung besser im Wasserbade bewirkt, wobei die Temperatur nur auf

60 — 65° R., oder noch besser nur auf 45° R. steigen muß, weil bei höheren Hitze-graden das Bicarbonat zerlegt und Kohlensäure verflüchtigt wird. Trommsdorff (N. J. XVII, 4, 1828, S. 17.) hat indessen dieses Verfahren nicht vortheilhaft gefunden, denn er erhielt aus 8 Unzen einfach kohlensauren Kalis nur 3 Unzen 6 Drachmen zweifach kohlensaures Salz, so daß die Kosten der verbrauchten anderthalb Unzen kohlensauren Ammoniaks und der Bereitung zu hoch sind.

Zur Bereitung des Bicarbonats ist von der Pharmakopöe die Anwendung des Kalis aus dem Weinsteine vorgeschrieben; das Kali aus der Potasche enthält nämlich fast immer etwas Kieselerde (Kieselsäure), welche zwar größtentheils, jedoch nicht völlig, durch die Kohlensäure abgeschieden wird. Ein anderer Theil davon wird abgesetzt, während das Salz nach gelinder Abdampfung anschießt. Die Krystalle sind ziemlich frei von Kieselsäure. Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge verliert beim Kochen wieder einen Theil ihrer Säure, sie muß daher so concentrirt werden, daß sie entweder schon während der Arbeit, oder doch nach wenigem Abdampfen in einem flachen Gefäße auf einer lauwarmen Stelle krystallisirt. Am besten und regelmäsigsten erhält man das Salz krystallisirt, wenn man es auf einer trocknen Stelle der freiwilligen Verdunstung überläßt. Die erhaltenen Krystalle, welche, wenn Potaschenalkali angewendet worden, oft mechanisch mit Kieselerde gemengt sind, müssen wieder in möglichst wenigem Wasser von + 50° C. Wärme aufgelöst werden, und nach dem Filtriren beim Abkühlen wieder krystallisiren.

Das zweifach kohlensaure Kali krystallisirt in ungesärbten, durchsichtigen, rhombischen Säulen, die meistens an den Kanten abgestumpft, und mit 2 Flächen zugespitzt sind. Diese Krystalle effloresciren an der Luft, indem sie Kohlensäure und Wasser verlieren, und nach und nach in das einfach kohlensaure Kali übergehen. Es schmeckt laugenartig, aber nicht scharf, reagirt schwach alkalisch, und ist in 4 Th. kaltem und in  $\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser löslich. Von kochendem Alkohol erfordert es 1200 Th. Es läßt sich nicht im wasserfreien Zustande darstellen, denn wenn man das Wasser durch die Hitze austreiben will, so geht auch ein Antheil Kohlensäure verloren, und es verwandelt sich in einfach kohlensaures Kali. Seine Bestandtheile sind nach Berzelius 47,08 Kali, 43,95 Kohlensäure und 8,97 Wasser; nach Vêrard 48,92 Kali, 42,01 Kohlensäure und 9,07 Wasser. Demzufolge ist es zusammengesetzt aus 1 At. Kali, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Wasser, und erhält die stöchiometrische Zahl  $K\overset{+}{C}\overset{-}{2} + H = 1255,269$  (nämlich  $589,916 + [276,437 \cdot 2] = 552,874 + 112,479$ ). Berechnen wir hiernach die Bestandtheile dieses Salzes, so finden wir 46,99 Kali, 41,01 Kohlensäure und 8,97 Wasser. Der Sauerstoff des Wassers ist hierbei dem des Kalis gleich.

Dieses Salz darf nicht in eisernen Gefäßen aufgelöst werden, weil der Ueberschuß an Kohlensäure das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Die Lauge nimmt eine gelbe oder rothe Farbe an, und enthält

## 474 Kali carbonicum e Cineribus clavellatis

ein Doppelsalz von kohlensaurem Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, welches sich beim Eintrocknen nicht zerlegt, sondern im Wasser wieder löst. Durch Glühen oder durch Zusatz von ägender Kalterde wird es zerlegt, und man erhält das Alkali wieder eisenfrei.

Wenn das Präparat von guter Beschaffenheit ist, so muß es völlig ungefärbt seyn, und an der Luft nicht feucht werden; eine feuchte Beschaffenheit zeigt einfach kohlensaures Kali an; es muß in 4 Th. kalten Wassers durch Schütteln sich vollkommen auflösen, und diese Auflösung muß die Auflösung der schwefelsauren Kalterde nicht trüben, weil die ausgeschiedene Kalterde in der Kohlensäure, wenn diese in dem erforderlichen Verhältnisse in dem Salze vorhanden war, wieder vollkommen aufgelöst wird. Die mit Salpetersäure neutralisirte Auflösung muß weder durch salpetersauren Baryt noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt werden, indem es in diesem Falle schwefelsaure und salzsaure Salze enthält.

Man wendet dieses Salz in Pulverform, besser aber in der wässrigen Auflösung an, welche beim Zusammentreffen mit Säuren, als Weinsäure, Citronensaft u. s. w. reichlich kohlensaures Gas entwickelt.

### Kali carbonicum e Cineribus clavellatis. Kohlen- saurer Kali aus der Potasche.

(Carbonas kalicus e Cineribus clavellatis.)

Nimm: rohe Potasche, durch aufgelöste Kiesel-erde nicht gar zu sehr verunreinigt, einen Theil,

Gieße auf

heißes gemeines Wasser zwei Theile.  
Die filtrirte Flüssigkeit werde verdampft, bis ein Häutchen erscheint, dann werde sie einige Tage hindurch bei Seite gestellt, damit die Neutralsalze sich zu Krystallen vereinigen. Darauf werde die Flüssigkeit klar abgeseigt, und durch Verdampfung in ein trocknes Salz gebracht. Dieses werde in

einer gleichen Menge kalten destillirten Wassers aufgelöst, die Auflösung filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey sehr weiß, von Kiesel- und Alaunerde, von Metallen und fremdartigen Salzen soviel als möglich frei, was durch Neutralisation mit Salpetersäure, wodurch die Kiesel-erde abgeschieden wird, durch Ammoniak- und Schwefelwasserstoffammoniakflüssigkeit, durch salpetersaure Baryt- und salpetersaure Silberauflösung zu erkennen ist.

**Kali carbonicum e Tartaro.** Kohlen-saures Kali aus dem Weinstein.

(Alkali vegetabile aëratum. Luftgesäuertes vegetabilisches Laugensalz. Sal Tartari. Weinstein-salz. Carbonas kalicus e Tartaro.)

Roher Weinstein, in einem passenden Gefäße eingeschlossen, oder in Papier eingewickelt und zwischen die Kohlen gelegt, werde gebrannt, bis er ohne Flamme und Rauch glüht. Die zurückbleibende kohlige Masse werde mit destillirtem Wasser ausgelaugt, die farblose Flüssigkeit filtrirt, und zur Trockne verdampft. Der Rückstand werde

in einer gleichen Menge destillirten Wassers aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und durch Verdampfung zur Trockne gebracht. Die erhaltene Masse werde, noch warm zerrieben, in ein gläsernes Gefäß gebracht, und in demselben gut verschlossen aufbewahrt.

Auf dieselbe Weise werde das Kohlen-saure Kali aus der kohligen Masse, die bei der Destillation des rohen Weinstein-s zurückbleibt, ausgezogen.

Es sey sehr weiß, von fremdartigen Salzen fast, von Kiesel- und Maunerde völlig frei, was auf die oben angegebene Weise erkannt werden kann.

Das kohlen-saure Kali gehört zu den Salzen, die den Menschen am längsten bekannt sind; und läßt es sich auch nicht mit Gewißheit, sondern nur mit Wahrscheinlichkeit behaupten, daß es den alten Griechen, Römern und Aegyptern unter dem Namen Aschensalz bekannt gewesen sey, so ist doch so viel gewiß, daß es schon der Araber Geber im 8. Jahrhundert aus den Weinhefen und aus dem Weinstein selbst durchs Verbrennen, und Glauber 1654 aus dem Salpeter durchs Verpuffen mit Kohle (Nitrum fixum et Liguor nitri fixi) zu ziehen verstand, und daß Boyle selbst schon 1667 wußte, daß zwischen dem sogenannten feuerfesten Salpeter, dem Weinstein-salze und dem aus der Asche der Kräuter und Hölzer gezogenen alkalischen Salze kein wesentlicher Unterschied sey, obwohl erst durch Black um das Jahr 1755 die wahre Beschaffenheit dieses Salzes aufgeklärt wurde.

Die rothe Potasche enthält (1. Th. S. 602.) sehr viele fremdartige Stoffe, von denen sie sich nur mehr oder weniger befreien läßt. Wird 1 Th. Potasche mit 2 Th. heißen Wassers übergossen, so ist die Flüssigkeit mehr als hinreichend, um alles kohlen-saure Kali aufzunehmen, so daß auch noch fremdartige Verbindungen in nicht unbedeutender Menge aufgelöst

werden. Ist die Potasche sehr mit Kiesel-erde verunreinigt, so wird man mit Nutzen die von Trommsdorff gegebene Anweisung befolgen, die Potasche vorher in mehrere steinzeugene Schalen zu vertheilen, diese offen so lange in einen feuchten Keller zu stellen, bis alles recht schmierig und zum Theil zerflössen ist. Je länger man die Potasche auf diese Art mit der feuchten Luft in Verührung läßt, desto mehr zieht sie Kohlen-säure an, und desto besser scheidet sich die Kiesel-säure ab. Immer wird es nützlich seyn, selbst die Potaschenauflösung einige Wochen mit der at-mosphärischen Luft in Verührung zu lassen, damit durch die Kohlen-säure derselben andere Kaliverbindungen, als mit der Kiesel-säure, mit dem Manganoride u. s. w., zersezt werden. Die Flüssigkeit wird nun durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt, und in einem blanken eisernen Ge-schirre verdampft, bis sich ein Salzhäutchen zeigt. Dann stellt man das Ganze einige Tage bei Seite, während welcher Zeit sich die krystallisirba-ren Salze, das schwefelsaure und salzsaure Kali, größtentheils ausschei-den, von welchen man die Lauge klar abgießt, und zur Trockne verdampft. Wird das gewonnene trockne Salz mit einem gleichen Gewichte kalten destillirten Wassers übergossen, so löst dieses zwar das kohlen-saure Kali, aber von den andern Salzen, die nicht so leicht auflöslich sind, nur sehr wenig auf. Durch dieses nochmalige Auflösen, Filtriren und Verdampfen wird daher ein um vieles reineres Salz gewonnen, welches zu den gewöhnlichen Zwecken völlig genügend ist, wenn gleich eine chemisch reine Beschaffenheit von ihm nicht verlangt werden kann, und auch nicht verlangt wird.

Ein beinahe völlig reines kohlen-saures Kali erhält man aus dem Wein-stein durchs Verbrennen auf die vorgeschriebene Art. Sehr gut gelingt die Verkohlung des Weinsteins in kleinen, 1 Pfund haltenden länglichen Pa-piertüten von starkem Zuckerpapier, die man mit Wasser befeuchtet, und in einem Windofen mit Kohlen einschichtet. Man läßt das Feuer ganz langsam angehen, und erhält es so lange, bis keine Flamme und kein Rauch mehr aus dem Weinsteine aufsteigt. Ist der Weinstein gehörig verkohlt, und das Feuer nicht zu stark gewesen, so findet man nach dem Erkalten zusam-mengebackene Massen, die man von der anhängenden Papierschale befreit, im Wasser auflöst, filtrirt, und zur Trockne abraucht. Nach Berzelius mengt man, um sich ein ganz reines Kali zum chemischen Gebrauche zu ver-schaffen, 2 Th. saures weinsaures Kali (Cremor Tartari) mit 1 Th. völ-lig reinem Salpeter, und verbrennet dieses Gemenge in einer eisernen Pfanne, und zwar auf die Weise, daß man die Pfanne erst erhitzt, bis ihr Boden gelind glüht, dann das Gemenge in kleinen Portionen hineinbringt, und eine nach der andern abbrennen läßt. Die Weinsäure, welche außer dem Sauerstoffe noch Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure, welche gleichfalls zerstört wird und das Kali, mit welchem beide Säuren vereint waren, bleibt zurück, jedoch mit einem Theile der Kohle der Weinsäure gemengt. Man kann auch den Cremor Tartari für sich brennen, bis die Masse weiß wird, und man

erhält dadurch ein eben so reines Kali, bei welchem man außerdem noch vor dem Kochsalze sicher ist, welches dem gereinigten Salpeter oft anhängt. Dieses Verbrennen darf aber nicht in steinernen oder thönernen Tiegeln geschehen, weil sonst das Kali während des Brennens durch Kieselsäure oder Thonerde verunreinigt wird. Berzelius bemerkt jedoch, daß, wenn auch das Verbrennen in Gefäßen von Platin oder Eisen geschah, die Auflösung kalkhaltig und auch nicht kieselrei sey. Läßt man dieselbe einige Wochen lang in einem Glasgefäße stehen, so setzen sich auf die innere Fläche des Glases kleine Krystalle ab, welche kohlensaurer Kalk sind. Wählt man zu dieser Darstellung des kohlensauren Kalis rohen Weinstein, so wird sowohl beim Verkohlen desselben für sich, als auch beim Verpuffen mit Salpeter auch etwas Cyankalium gebildet, von der stickstoffhaltigen Weinhefe herrührend. Um aus dem kohlensauren Kali jede Spur von schwefel- und salzsauren Salzen zu entfernen, neutralisirt man Weinsteinkali mit destillirtem Essig, fällt durch essigsaure Barytauflösung die Schwefelsäure, durch essigsaure Silberauflösung die Salzsäure, filtrirt von dem Niederschlage ab, und verdunstet die Flüssigkeit zur Trockne. Das gewonnene essigsaure Kali wird allmählig in einen glühenden eisernen, oder besser silbernen Schmelztiegel eingetragen, und wenn die Essigsäure zerflücht ist, die kohlige Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt und zur Trockne verdunstet. Die etwa im Ueberschusse zugesetzten Salze, der essigsaure Baryt und das essigsaure Silberoxyd, werden eben so wie das essigsaure Kali ihrer Säure beraubt, die dann zurückbleibenden Basen aber, Baryt und Silber, sind in Wasser unauflöslich, und demnach für das Kali ohne Nachtheil.

Das einfache, nach Berzelius das neutrale kohlensaure Kali ist eine weiße Salzmasse, gewöhnlich in Pulverform, oder in weißen festen Stückchen. Es kann krystallisirt erhalten werden, wie Fabroni gezeigt hat, wenn die Auflösung bis zu 1,62 spec. Gew. (in der Wärme genommen) abgedampft, darauf in ein hohes und schmales Cylinderglas gegossen und langsam erkalten gelassen wird, wobei das Salz in langen rhomboidalen Tafeln anschießt, welche an der Luft sogleich zu zerfließen anfangen. Die Mutterlauge, welche fast 1,62 spec. Gew. hat, liefert bei erneuerter Abdampfung noch mehr Krystalle. Es schmeckt scharf, aber nicht ätzend alkalisch, und wurde deshalb ehemals mildes Alkali genannt. Zum Wasser hat es große Verwandtschaft und zerfließt an der Luft zu einer concentrirten, ölarig stießenden Flüssigkeit, dem Oleum Tartari per deliquium der ältern Chemiker; es erfordert vom Wasser nur sein gleiches Gewicht zur Auflösung, die unter beträchtlicher Erwärmung erfolgt. In Alkohol ist es unauflöslich, entzieht aber demselben das Wasser. Das krystallisirte Salz enthält 20 Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff zweimal soviel wie der der Basis beträgt. Das eingekochte Salz ist wasserfrei. Wird es stark in einem Strome von Wassergas geblüht, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und Hydrat gebildet. Von Kohle wird es in bestiger Weißglühhitze in Kohlenoxydgas und Kalium zerlegt. Die Bestandtheile dieses Salzes sind

nach einer Analyse von Ure: Kali 68,6, Kohlen säure 31,4. Demnach ist es zusammengesetzt aus 1 Mt. Kali und 1 Mt. Kohlen säure, und seine stöchiometrische Zahl ist  $K\bar{C} = 866,555$ . Das hiernach berechnete Verhältniß seiner Bestandtheile ist 68,52 Kali und 31,68 Kohlen säure.

Ein zum pharmaceutischen Gebrauche bestimmtes kohlen säures Kali muß schön weiß, völlig trocken, und in seinem gleichen Gewichte Wasser auflöslich seyn. Die schwefelsauren und salzsauren Salze, von denen das Potaschenkali nie völlig frei ist, die es jedoch nur in unbedeutender Menge enthalten darf, bleiben zurück, wenn man 50—100 Gran Kali mit Essigsäure neutralisirt, zur Trockne abraucht, und die Salzmasse mit dem vierfachen Gewichte Alkohol schüttelt, welcher das essigsaure Kali aufnimmt. Die Gegenwart dieser Salze wird in der mit Salpetersäure neutralisirten, und mit 8—12 Th. Wasser verdünnten Lauge durch salpetersauren Baryt und salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen, und das Weinsteinkali darf hier kaum Spuren einer Trübung erkennen lassen. Scheidet sich bei der Neutralisirung mit Salpetersäure ein weißer hydratischer Niederschlag aus, so deutet dies auf Kieselerde, die auch als ein weißes raub anzuführendes Pulver zurückbleibt, wenn das Kali mit Salzsäure gesättigt, die Auflösung zur staubigen Trockne abgeraucht, und das Salz mit 10 bis 12 mal soviel, als es beträgt, destillirten Wassers übergossen wird, worin das salzsaure Kali auflöslich, die Kieselerde aber unauflöslich ist. Metallische Beimischungen, als Eisen, Kupfer etc., werden in der mit Salpetersäure neutralisirten Kalilösung durch hydrothionsaures Ammoniak angezeigt. Auf eine bisher unbekannte Verunreinigung, die sich sowohl bei dem kohlen sauren als dem ägenden Kali findet, nämlich mit Phosphorsäure, hat v. Kobell (Kastn. Archiv VIII. S. 323.) aufmerksam gemacht. Diese Säure wurde sowohl in dem Kali aus der Potasche, als aus dem Weinstein dadurch nachgewiesen, daß das Kali mit reiner Salzsäure gesättigt und bis zur Krystallisation abgedampft wurde. Die Salzmasse wurde wieder in Wasser aufgelöst, filtrirt und nun zuerst etwas Ammoniak, dann salzsaurer Kalk zugesetzt. Der schneller oder langsamer entstehende Präcipitat verhielt sich ganz wie phosphorsaurer Kalk, und ertheilte durch Befuchten mit Schwefelsäure der Flamme die eigenthümliche grünliche Färbung. Bei dem Weinsteinkali will man endlich einen Blausäuregehalt bemerkt haben, von dem dem rohen Weinsteinen beigemischten färbenden extractiven Theilen herrührend, die oft etwas stickstoffhaltig sind. In der Regel ist auch der rohe Weinstein mit mehr oder weniger Hefe vermenget, und in so fern muß sich beim Verkohlen eine stickstoffhaltige Kohle bilden, welche durch Glühen mit dem Kali des Weinstains Cyankalium bildet, das sich mit im Wasser auflöst. Beim Verdampfen zur Trockne wird dieses Salz zwar größtentheils zerstört, da diese Pflanzentheile aber auch immer mehr oder weniger Eisen enthalten, so entsteht zugleich Cyaneisenkalium, welches haltbar ist. Da der Stickstoff auch hiaweilen im Pflanzenreiche vorkommt, so ist auch die Potasche möglicherweise dieser Verunreinigung unterworfen, welche zwar bei der calcinir-

ten Potasche durch das anhaltende Glühen zerstört seyn wird, jedoch ist dies bei chemischen Prüfungen zu berücksichtigen. Auch in medicinischer Hinsicht könnte hierdurch einiger Unterschied zwischen dem Potaschenkali und dem Weinsteinkali entstehen.

Das kohlen saure Kali findet in der Medicin häufige Anwendung, vorzüglich zur Bereitung neutraler Verbindungen mit andern Säuren. Für sich zerlegt es fast alle andern Salze. Es dient ferner häufig zu chemischen Zwecken. Gleiche Theile Salpeter und Weinsteinrahm geben nach dem Verpuffen den ehemals sogenannten weißen Fluß; 2 Th. Weinsteinrahm und 1 Th. Salpeter geben den schwarzen Fluß, weil ein Theil der Kohle von der Weinsäure unzersezt bleibt, und die Salzmasse färbt, die durch Auslaugen rein erhalten wird. Den Namen Fluß hat diese Masse wegen ihrer Anwendung bei Reduction der Metalloxyde erhalten.

### Kali causticum fusum. Geschmolzenes äzendes Kali.

(Lapis causticus Chirurgorum. Hydras kalicus fusus.)

Trocknes äzendes Kali werde in einem Tiegel geschmolzen. Dann gieße es in eine Form aus, bringe die beinahe erkalteten Stangen sogleich in ein gut verschlossenes Gefäß, und bewahre sie gut auf.

Es sey weiß oder ein wenig gelblich. Ueber die Verunreinigungen vergleiche Kali causticum siccum.

### Kali causticum siccum. Trocknes äzendes Kali.

(Alkali causticum. Hydras kalicus.)

Aekkaliflüssigkeit werde in einem eisernen Geschirre verdampft, bis ein auf ein kaltes Metall fallen gelassener Tropfen vollkommen erstarrt. Dann gieße es aus, trage die zerbrochenen Stücke sogleich in ein Gefäß, und bewahre sie in demselben gut verstopft auf.

Es sey weiß oder wenig gelblich, von Kohlen säure soviel als möglich frei, und durch Erden und fremdartige Salze nicht gar zu sehr verunreinigt, was wie bei kohlen saurem Kali erkannt wird.

Die Darstellung eines reinen Kalis im flüssigen Zustande, oder einer Aekklauge, war schon den Griechen und Römern bekannt, gewiß aber nur unvollkommen. Plinius führt auch an, daß die Deutschen und Gallier Seife aus Talg und Asche bereitet haben, folglich müssen sie auch die hierzu nöthige Aekklauge zu bereiten gewußt haben. Bestimmter und etwas genauer kannte späterhin Paulus Aegineta und der Araber Geber im 8. Jahrhundert das Verfahren, eine Aekklauge zu bereiten. Lange Zeit

wurden zur Bereitung der Aetzlauge gebrannter Kalk und kohlen-saures Kali mit einander geschmolzen, die geschmolzene Masse hierauf mit Wasser ausgelaut, und die filtrirte Lauge eingedickt, oder man bediente sich auch des bei den Seifensiedern üblichen Verfahrens, Gemenge aus guter Holz-asche und Kalk, Aescher genannt, anzufertigen, dieselbe auszulaugen, und die klare Lauge einzudicken. Erst nachdem von *Black* 1756 und von *Meyer* in *Denabrück* 1764 durch genaue Versuche ausgemittelt worden war, auf welche Weise der gebrannte Kalk dem damit in Berührung gesetzten Potaschen-kali die Aetzbarkeit verschaffe, wurde die Aetzlauge dadurch bereitet, daß man der kalten oder warmen Kalilösung die nöthige Menge frisch gebrannten Kalks zusetzte, und das Gemenge entweder nach 24stündigem Stehen kalt, oder nach einem  $\frac{1}{2}$  — 1 Stunde dauernden Sieden warm zur Absonderung der Lauge in einen leinenen Spitzbeutel schüttete. *Dossie* gab 1758 eine bestimmtere Vorschrift, nach welcher 10 Th. Potasche mit kaltem Wasser ausgezogen, die filtrirte Lauge zum Sieden gebracht und während des Siedens 15 Th. durch Wasser in Breiform versetzter gebrannter Kalk so lange allmählig zugesetzt werden sollte, bis etwas der abfiltrirten Lauge die Probe halte. Da der Kalkbrei hierbei aber die entstandene Aetzlauge zum größten Theile einschluckt, so daß, um die Lauge zu gewinnen, ein wiederholtes Auslaugen mit großen Mengen Wasser nöthig wurde, und die kaustische Lauge während des langen Verdampfens zum Theil wieder Kohlen-säure aufnahm, so gab *Trommsdorff* 1796 die Verbesserung an, statt des Kalkbreies den gepulverten gebrannten Kalk anzuwenden, in welchem Falle der Kalk nicht aufquellte. Auch sollte zur Gewinnung eines reinen Aetzkalis nicht gemeiner Kalk, sondern gut ausgebrannte Auster-schalen oder weißer gebrannter Marmor angewandt werden, weil ersterer immer Alaun- und Kieselerde enthalte, wodurch das Aetzkali verunreinigt wurde. *Döbereiner* (*Schweigger's J. X.* 1814. S. 113.) hat aber durch Versuche nachgewiesen, daß der Kalk eine größere Verwandtschaft zur Kiesel- und Alaunerde besitze, als das Aetzkali, und daß diese Erden von dem Aetzkali durch Kalk im Ueberschusse vollkommen abgetrennt würden.

Das Aetzkali im trocknen Zustande scheint schon *Albertus v. Boll-städt* im Anfange des 15. Jahrhunderts gekannt zu haben. Erst später lehrte ein gewisser *Sutorius* (*Schuster* oder *Schumacher*) das trockne Aetzkali darstellen, welches von ihm den Namen *Cauterium potenti-ale Satorii* erhielt.

Um äzendes Kali im trocknen Zustande zu erhalten, wird die nach der bei *Liquor Kali caustici* ertheilten Vorschrift bereitete Aetzkallauge in einer eisernen Pfanne, oder wenn man es in kleinerer Quantität rein haben will, in einem Silbertiegel vorsichtig bis zum glühenden Flusse erhitzt, so lange bis ein Tropfen davon beim Erkalten erstarrt. Dann gieße man die schmelzende Masse auf eine Steinplatte aus, zerbreche sie in Stücke, und bringe diese noch warm in Gläser mit eingeriebenen Glasstöpseln. Es enthält dieses Aetzkali chemisch gebundenes Wasser, ist also ein Kalihydrat.

Humphry Davy entdeckte zu Ende des Jahres 1807, daß, wenn mit etwas Wasser angefeuchtetes Kalihydrat auf ein Platinblech gelegt wird, welches in leitender Verbindung mit dem positiven Pole einer wenigstens 150paarigen kräftigen elektrischen Säule, mit Platten von 4—5" Durchmesser steht, und vom negativen Pole ein Platindraht auf das Kali geführt wird, man um die Spitze dieses Drahtes eine Menge kleiner, Quecksilber ähnlicher Metallkugeln sich bilden sieht, welche sich mitunter entzünden und verbrennen. Diese kleinen metallischen Kugeln sind das metallische Radical des Kalis, das Kalium. An der positiven Oberfläche sondert sich Sauerstoff ab. Leichter und in größerer Menge wird es auch mit ganz gewöhnlichen elektrischen Säulen erhalten, wenn man Quecksilber als negativen Leiter anwendet, und dasselbe mit einer sehr concentrirten Lauge von kauftischem Kali übergießt, worin sich einige Stücke ungelöstes Kali befinden. Die chemische Verwandtschaft des Kaliums zum Quecksilber wirkt hierbei so kräftig, daß das erstere ausgeschieden wird, selbst bei Säulen von 20 Plattenpaaren von 1½" Durchmesser. Das Quecksilber wird allmählig schwerflüssiger, und man entdeckt kleine sich bildende Metallkrystalle, wie es scheint, von kubischer Gestalt, welche eine chemische Verbindung von Quecksilber mit Kalium sind. Der positive Leiter muß von Gold oder Platin seyn, um vom Alkali nicht aufgelöst zu werden. Doch wird hier das Kalium nicht rein, sondern mit Quecksilber amalgamirt erhalten, und dieses Amalgam enthält nur eine geringe Menge Kalium.

Größere Mengen Kalium erhält man ohne Einwirkung der Electricität, wenn Kalihydrat in starker Weißglühhitze mit Eisen zusammengesmolzen wird, welche Operation aber besondere Vorrichtungen erfordert. Die Ursache, warum das Eisen das Kali reducirt, scheint die zu seyn, daß sich eine Verbindung von Kali mit Eisenorydul erzeugt, zu dessen Bildung das Wasser des Hydrats keine hinreichende Menge Sauerstoff liefern kann, und wozu also auch ein Theil des Kalis den feinigern abgeben muß. Man muß deshalb zu dieser Operation ein solches Hydrat anwenden, welches kurz zuvor in einem wohlbedeckten Tiegel im glühenden Flusse geschmolzen worden war, weil eine sehr geringe Menge Wasser, welche durchs Glühen verjagt werden konnte, hinreichend ist, alle Hervorbringung von Kalium zu hindern, so daß man nur Wasserstoffgas erhält. Das Kalium kann auch durch Calcination von kohlensaurem Kali mit Kohle und andern Metallen, als Spießglanz, Wismuth, erhalten werden, wodurch eine Kaliumlegirung entsteht, welche Wasser sehr heftig unter Entwicklung von Wasserstoffgas zerlegt.

Das Kalium ist dem Ansehen nach dem Quecksilber nicht unähnlich; es ist bei + 15° C. halbflüssig, bei + 40° ist es noch flüssiger und bei 55° ist es völlig fließend, so daß mehrere einzelne geschmolzene Kugeln sich zu einer größern vereinigen. Bei + 10° ist es geschmeidig, und hat den Glanz von polirtem Silber; bei 0° ist es spröde und hat krystallinischen Bruch. Bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur fängt es an

zu kochen, verflüchtigt sich, indem es sich in ein schön grünes Gas verwandelt, welches sich an kalten Körpern wieder in Tropfen condensirt. Das spec. Gew. des reinsten Kaliums ist bei  $+15^{\circ} = 0,865$  (mithin bedeutend leichter als Wasser). In der Luft wird es allmählig ohne Feuererscheinung oxydirt, es muß daher unter rectificirtem Steindöl aufbewahrt werden. Bis zu einer zu seiner Verflüchtigung hinlänglichen Temperatur erhitzt, entzündet es sich, und brennt mit großer Heftigkeit. Es hat von allen bekannten Körpern die größte Verwandtschaft zum Sauerstoffe, und ist daher nicht nur schwierig aufzubewahren, sondern auch vermögend, alle bekannten oxydirten Körper zu reduciren. Kommt Kalium mit Wasser in Berührung, so entzündet es sich und brennt mit rothem Feuer. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so fährt es darauf als rothe Feuerkugel umher, und hinterläßt beim Verlöschen der Flamme eine kleine klare Kugel, welche mit prasselndem Geräusche verschwindet. Dies ist geschmolzenes Kali, welches durch die bei der Verbindung mit Wasser entwickelte Hitze eine kleine Explosion bewirkt. Dieselbe Erscheinung erfolgt, wenn Kalium auf Eis geworfen wird. Auf einem mit Rhabarber oder Kurkume befeuchteten Papier geschieht dasselbe, und der Weg der Kugel wird durch einen braunen Strich, durch die Reaction des entstandenen Kalis, bezeichnet. Die Flamme bei dieser Verbrennung ist fast nur allein Wasserstoffgas, indem das Kalium auf Kosten des Wassers verbrennt.

Das Kalium hat 3 Oxydationsstufen: 1) Das Suboxyd, welches vermuthlich halb so viel Sauerstoff enthält, als 2) das Kali, bestehend aus 83,05 Kalium und 16,95 Sauerstoff, oder 100 Kalium nehmen 20,412 Sauerstoff auf. 3) Das Hyperoxyd besteht aus 62,02 Kalium und 37,98 Sauerstoff, oder 100 Kalium nehmen 61,236 Sauerstoff auf, d. i. 3 mal soviel als im Kali. Das wasserfreie Kali kann nur durch Verbrennung von Kalium in einer solchen Menge trocknen Sauerstoffgases erhalten werden, als zur Bildung des Alkalis erforderlich ist. Zu wenig oder zu viel Sauerstoffgas veranlaßt die Entstehung von Suboxyd oder von Hyperoxyd. Das wasserfreie Kali ist zusammengesetzt aus 1 At. Kalium und 1 At. Sauerstoff, ist also  $K = 589,916$ . Das wasserfreie Kali hat zum Wasser eine so große Verwandtschaft, daß es sich mit demselben mit der größten Heftigkeit verbindet, und waren beide in dem zur Bildung des Hydrats erforderlichen Verhältnisse angewandt, so geräth dabei das neugebildete Hydrat in glühenden Fluß. Wegen dieser großen Verwandtschaft des wasserfreien Kalis zu dem Wasser, mit welchem es Hydrat bildet, kann auch dieses Wasser durch Hitze nicht ausgetrieben werden. Das Hydrat schmilzt, ehe es glüht, und wenn es in glühenden Fluß gekommen ist, so verdampft es in offenen Gefäßen, und giebt weiße alkalisch riechende Dämpfe. Das Wasser kann deshalb nicht anders abgeschieden werden, als durch Zusatz eines andern oxydirten Körpers, oder durch die Einwirkung eines brennbaren Körpers, welchen der Wasserstoff austreibt, und statt dessen mit dem Sauerstoffe und dem Kali in Verbindung tritt, in welchen beiden Fällen man also das Kali

mit einem andern Dryd verbunden erhält. In dem Kalihydrate enthalten Kali und Wasser gleichviel Sauerstoff, welches auf 100 Th. Kalihydrat 84 Th. Kali und 16 Th. Wasser beträgt. Das Kalihydrat ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Kali und 1 At. Wasser, also  $KH = 702,395$ .

Das Kalihydrat kann aber noch einen Antheil Wasser als Krystallisationswasser in sich aufnehmen, denn man erhält es krystallisirt, wenn eine Auflösung von Kalihydrat bis zu einem hohen Grade von Concentration abgedampft, und dann lange in einem verschlossenen Gefäße an einem kalten Orte stehen gelassen wird. Die Menge dieses Krystallwassers ist noch nicht bestimmt. Sowohl das krystallisirte als das geschmolzene Kalihydrat ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfließen sehr schnell, selbst bei einer Temperatur von  $-12^{\circ} C$ . Wenn das geglühete Kalihydrat in Wasser aufgelöst wird, so wird Wärme entwickelt, und wenn die Menge des Wassers gering ist, so geht jene über den Kochpunkt des Wassers. Krystallisirtes Kalihydrat entwickelt mit Schnee Kälte. Das Kalihydrat zieht auch die Kohlensäure der Luft an. In offenen Gefäßen zerfließt es zuerst und verwandelt sich dann in kohlensaures Kali; aber in schlecht verstopften Verwahrungsgefäßen bedeckt es sich mit einer weichen Kruste, welche aus feucht gewordenem kohlensaurem Kali besteht.

Das Kalihydrat, das ätzende Kali, ist im reinen Zustande weiß; gewöhnlich aber ist es bald bläulich, bald grünlich, auch wohl röthlich, besonders wenn es eisenhaltig ist. Es hat einen scharfen brennenden Geschmack, und zerstört die Haut der Zunge augenblicklich, wenn es nur einigermaßen concentrirt ist. Durch organische Substanzen verunreinigt, nimmt es einen starken und unangenehmen Geruch an, denselben, welchen die gewöhnliche Lauge besitzt. Es löst thierische Stoffe, wie Haare, Seide u. dergl., sowie fette Oele auf, und verwandelt letztere in Seifen, woher die concentrirte Lauge von ätzendem Kali den Namen Seifensiederlauge erhalten hat. Es löst ferner den Schwefel und verschiedene Schwefelmetalle auf. Von Säuren wird es ohne Aufbrausen aufgelöst. Es löst die Thonerde, Beryllerde, und im Schmelzen die Kieselerde auf, mit welchen es Glas bildet. Spec. Gew. = 1,706. Es erfordert nur  $\frac{1}{2}$  Th. Wasser zu seiner Auflösung; auch in Weingeist ist es auflöslich. Wird das Alkali in eisernen Gefäßen geschmolzen, so entsteht nach Dr. Wagner (Ueber das Kalium. Wien 1825. S. 129.) Eisenorydul-Kaliumorydul, welches die Kalimasse grünlich färbt. Es wirkt nämlich das Eisen desorydirend auf das Kali, von dem ein Theil zu Kaliumorydul (Suboryd) verändert wird, welches die Eigenschaft hat, das entstandene Eisenorydul aufzulösen, und die genannte binäre Drydverbindung zu bilden. Um dieselbe zu zerlegen, setzt man der ruhig stehenden Masse ungefähr  $\frac{1}{10}$  des Gewichts des angewandten kohlensauren Kalis Salpeter zu, schmelzt sie unter steigender Hitze so lange, bis sie ruhig fließt, und gießt sie aus. (Beide Bestandtheile dieser Verbindung werden durch den Sauerstoff aus der Salpetersäure vollkommen oxydirt und dadurch diese selbst zerstört.)

Die gewöhnliche grünliche oder bräunliche Farbe des Aeskalis kann von extractiven Theilen oder auch von Eisenorydul herrühren, welches letztere sich beim Auflösen in Wasser ausscheidet; je klarer und farbloser die Auflösung in Wasser, desto reiner das Aeskali. Kiesel- und Maunerde werden aus der wässrigen Auflösung durch Salmiak niedergeschlagen, deren Gegenwart man auch dadurch nachweist, daß man die Aesklinge mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abraucht, und wieder auflöst, wobei die etwanige Kieselerde als eine pulverige, rauh anzufühlende Substanz zurückbleibt (wenn etwa das Schmelzen des Aeskalis in bestischen Schmelztiiegeln geschehen). Wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Aesammoniak im Ueberschusse versetzt, so giebt sich die Thonerde durch einen flockigen, sehr aufgequollenen weißen Niederschlag zu erkennen, ist dieser von bräunlicher Farbe, so läßt dieses zugleich auch auf Eisenoryd schließen. Wird etwas von diesem Niederschlage mit etwas kohlensaurem Natron gemischt, auf ein Platinblech gebracht und der Flamme des Löthrohrs ausgesetzt, so ist, wenn die geschmolzene Masse eine grüne Farbe zeigt, auch etwas Mangan vorhanden. Ist in dem Kali caustico Aeskalk enthalten, so wird durch kohlensaures Kali aus der Auflösung kohlenaurer Kalk und durch kleeaures Ammoniak kleeaurer Kalk niedergeschlagen; zuviel Kohlenäure wird durch Kaltwasser und durch das Aufbrausen mit Säuren erkannt. Ein zu großer Gehalt an fremdartigen Salzen giebt sich dadurch zu erkennen, daß beim Zerfließen an der Luft eine bröckliche Masse zurückbleibt, die mit Essigsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft bei der Digestion mit Alkohol die schwefelsauren und salzsauren Salze zurückläßt, deren Vorhandenseyn in der durch Salpetersäure neutralisirten Auflösung des Aeskalis durch salpetersaure Baryt- und salpetersaure Silberauflösung nachgewiesen wird. Das Aeskali kann aber auch Schwefel aufgelöst enthalten; dieser wird durch Schwefel- oder Salzsäure, unter Entwicklung des Geruchs nach Schwefelwasserstoffgas gefällt, auch entstehen durch eingetauchte Metallblättchen — Silber, Zinn — Schwefelverbindungen. Daß auch Phosphorsäure in dem Aeskali vorkomme, ist bereits bei Kali carbonicum erwähnt.

Das Aeskali wird in der Heilkunst vorzüglich als Aesmittel in Wasser aufgelöst gebraucht. Wird es für sich so lange geschmolzen, bis es ganz ruhig wie Wachs oder Del fließt, und dann in die bei Bereitung des Höllensteins gebräuchliche Form ausgegossen, welche aber vorher mit etwas Del oder Fett ausgestrichen worden ist, so erhält es den Namen Lapis causticus Chirurgorum, Kali causticum fusum, das gleichfalls noch warm in ein erwärmtes Glas gebracht, und wohlverstopft aufbewahrt werden muß. Man hat aber auch das Aeskali in einer sehr verdünnten, mit schleimigen Substanzen versetzten Auflösung innerlich gegen Stein u. s. w. angewandt. Mit Weingeist digerirt giebt es die Tinctura kalina. In der analytischen Chemie findet es häufig Anwendung. In den Gewerben ist die Anwendung der Aeskallauge zum Seifensieden bekannt. Von sehr großer Wichtigkeit sind ferner die Verbindungen des Aeskalis mit der Kieselsäure. Werden

3 Th. Kieselsäure und 1 Th. Kali oder Natron im heftigen Feuer zusammenzuschmelzen, so entweicht die Kohlensäure des Aeskalis, und dieses verbindet sich mit der Kieselsäure zu einem farblosen Glase, welches im Großen aus Kieselsand und Potasche bereitet wird, wodurch das gemeine grüne Glas entsteht. Das Glas ist also eine Verbindung des Aeskalis mit Kieselsäure, und zwar mit vorwaltender Kieselsäure. Wird das Verhältniß umgekehrt, und 1 Th Kieselsäure und 3 bis 4 Th. Kali oder Natron zusammenschmelzen, so erhält man gleichfalls dem Ansehen nach eine glasige Masse, die aber scharf und äzend schmeckt, an der Luft feucht wird, endlich zerfließt, und in der Chemie unter dem Namen Kieselfeuchtigkeit (Liquor silicum) bekannt ist. Die Kieselfeuchtigkeit ist eine Verbindung des Aeskalis mit der Kieselsäure, aber mit vorwaltendem Alkali, und aus welcher wegen ihrer Auflöslichkeit in Wasser durch andere Säuren die Kieselsäure abgeschieden wird, wogegen die ersiere Verbindung, das Glas, in Wasser und Säuren unauflöslich ist. Nur diese beiden Verbindungen zwischen Kali und Kieselsäure waren bis jetzt bekannt, durch Prof. Fuchs in München (Ueber ein neues nutzbares Product aus Kieselerde und Kali, 1825, aus Kastner's Archiv IV. 4. besonders abgedruckt) haben wir noch eine dritte Verbindung des Kalis mit vorwaltender Kieselsäure, die gleichsam zwischen den beiden genannten das Mittel hält, sich zwar in Wasser auflöst, aber nicht an der Luft zerfließt — von Fuchs Wasserglas genannt — kennen gelernt. Dieses Wasserglas kann man bereiten, indem man frisch präcipitirte und gut ausgewaschene Kieselerde in siedender Kalilauge bis zur Sättigung auflöst. Allein dieses Verfahren ist umständlich und kostspielig, und im Großen kaum ausführbar. Die Kieselerde muß hierzu aus der Kieselfeuchtigkeit durch Schwefelsäure frisch niedergeschlagen, und die präcipitirte sehr voluminöse Kieselerde muß dann so lange ausgewaschen werden, bis alle Säure und alles Salz entfernt ist; auch muß hierzu eine reine Kalilauge angewandt werden. Zweckmäßiger erhält man dieses Product durch ein ähnliches Zusammenschmelzen, wie bei der Kieselfeuchtigkeit. 10 Th. recht reines Kali, 15 Th. reiner Quarz oder Sand und 1 Th. Kohle (welche die Schmelzung befördert und die Auflösung des Glases) werden gut gemengt, bei starkem Feuer in einem feuerfesten Tiegel oder Hasen so lange geschmolzen, bis sie sich zu einer gleichförmigen Masse vereinigt haben, und dann ausgegossen. Enthält das Kali salzsaures Kali, so löst sich das Product nicht ganz auf und giebt einen klebrigen Bodensatz, auch wird das Wasserglas dadurch zum Verwittern geneigt. Weniger Nachtheil bringt das schwefelsaure Kali, weil es durch die Kohle ganz zersetzt wird, wenn das Schmelzen lange genug fortgesetzt ist. Geschieht dies aber nicht, so wird die Auflösung mit Schwefelleber verunreinigt, welche das Wasserglas ebenfalls zum Verwittern geneigt macht. Der Sand muß keine sehr merkliche Menge von Kalk- oder Thonerde enthalten, weil durch diese Erden ein Theil des Glases unauflöslich gemacht wird. Ein geringer Gehalt von Eisenoryd bringt keinen Schaden.

Das so erhaltene rohe Wasserglas ist gewöhnlich bläsig, so hart wie gemeines Glas, zieht an der Luft nur etwas Wasser an, und ist im Wasser auflöslich, zu welchem Endzwecke es aber vorher gepocht werden muß, denn sonst würde die Auflösung nur äußerst langsam von statten gehen. Das Wasser wird zuerst in einem eisernen Kessel zum Sieden gebracht, und dann das Glas allmählig eingetragen, wobei man beständig umrühren muß, weil es sich sonst sehr fest an den Boden anlegen würde. Das Sieden muß ununterbrochen, damit nicht die Lauge Kohlensäure anziehe, 3 bis 4 Stunden lang fortgesetzt werden, bis sich nichts mehr auflöst, und die Flüssigkeit den gehörigen Grad von Concentration erreicht hat. Wenn sie die Consistenz eines dünnen Syrups und ein specifisches Gewicht von 1,24 oder 1,25 erreicht hat, so ist sie gehörig concentrirt, und zum Gebrauche fertig. Man läßt sie nun ruhig stehen, damit sich die unangeflochtenen Theile zu Boden setzen können. In diesem flüssigen Zustande wird es zum Gebrauche aufbewahrt, wodurch es selbst in langer Zeit bei möglichst abgehaltenem Luftzutritte keine merkliche Veränderung erleidet.

Diese Glasauflösung stellt eine etwas klebrige Flüssigkeit dar, die im concentrirten Zustande gewöhnlich etwas trübe und opalstrend ist. Sie reagirt alkalisch, und hat einen schwachen alkalischen Geschmack. Mit Wasser läßt sie sich in allen Verhältnissen mischen. Bei einem spec. Gew. der Auflösung von 1,25 enthält dieselbe beinahe 28 Proc. wasserfreie Glasmasse. Wird sie weiter abgedampft, so wird sie sehr zähe, und läßt sich zu Fäden ziehen, wie geschmolzenes Glas. Zuletzt trocknet sie zu einer Masse ein, welche spröde, im Bruche muschlig, glasartig glänzend und durchsichtig ist, und überhaupt die größte Aehnlichkeit mit dem gemeinen Glase hat, dem sie aber an Härte nachsteht. Wird die Auflösung auf andere Körper gestrichen, so trocknet sie auch bei der gewöhnlichen Temperatur schnell aus, und bildet einen firnißartigen Ueberzug. Das ausgetrocknete reine Wasserglas erleidet an der Luft keine merklichen Veränderungen, und zieht daraus weder Wasser noch Kohlensäure an. Aus dem unreinen Glase wittert nach einiger Zeit ein Salzmisch aus, aus kohlenfaurem, salzfaurem und unterschwefligsaurem Kali zusammengesetzt.

Das Wasserglas besteht nach Fuchs aus: Kieselerde 62; Kali 26; Wasser 12. Es eignet sich ganz vorzüglich zum Ueberzuge verschiedener Substanzen, um sie gegen Luft und auch gegen Feuer zu schützen, in welcher letzteren Hinsicht es Anwendung gefunden hat bei dem neuerbauten Hoftheater in München. Wegen der Anwendungsart muß auf die Anleitung von Hrn. Prof. Fuchs selbst verwiesen werden.

Ein ähnliches Product erhält man, wenn Natron an die Stelle des Kalis gesetzt wird, zu dessen Darstellung ungefähr 2 Th. krystallisirtes kohlenfaures Natron auf 1 Th. Quarz erfordert werden. Dieses Product scheint noch anwendbarer als das aus Kali bereitete zu seyn.

## \*\*Kali citratum. Citronensaures Kali.

Nimm: Kohlen saures Kali, soviel als du willst,  
frischen Citronensaft, soviel als zur Saturation  
erfordert wird.

Die Flüssigkeit bleibe einige Tage hindurch zum Absetzen stehen; dann werde sie von den Unreinigkeiten klar abgesehen, in einem zinnernen Kessel bis auf ungefähr den vierten Theil verdampft, durch Papier filtrirt, und in einem porzellanenen Gefäße bei der Wärme des Sandbades ausgetrocknet. Das feste Salz werde noch warm in einem verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

Da dieses Salz doch noch bisweilen verordnet wird, so ist die in der vorigen Ausgabe der Pharmakopöe zur Bereitung dieses Salzes gegebene Vorschrift hier noch mitgetheilt worden, obgleich es ein sehr leicht entbehrliches Präparat ist, und deswegen nicht wieder aufgenommen worden ist.

Man bereitet dasselbe einfach durch Neutralisation des kohlenfauren Kalis mit Citronensaft, Filtriren und Verdampfen der Salzauflösung bis zur Trockne. Da aber der Citronensaft nicht reine Citronensäure ist, so enthält das Präparat auch äpfelsaures Kali und die färbenden extractiven, schleimigen und zuckerartigen Theile des Citronensaftes, hat daher auch eine bräunliche Farbe, und muß, besonders zulezt, bei sehr gelinder Wärme abgeraucht werden.

Dieses Salz hat eine bräunliche Farbe, ist pulverförmig, riecht fast wie frisch gebackenes Brod, und schmeckt kühlend salzig. Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und zerfließt, daher es denn in einem fest verstopften Glase aufbewahrt werden muß. Es ist in Wasser vollkommen und leicht auflöslich. Die Auflösung dieses Salzes muß neutral seyn, und mit Kalk-, Blei-, Baryt- und Silberlösungen Niederschläge geben, die in Salpetersäure wieder auflöslich sind; unauflösliche Niederschläge deuten auf schwefelsaures und salzsaures Kali; kleine Trübungen sind den dem kohlenfauren Kali beigemischten Salzen zuzuschreiben. Die Auflösung darf weder durch Aqua sulphurata noch durch Liquor Ammonii sulphurati einen Metallgehalt verrathen.

Das reine citronensaure Kali besteht nach *Wauquelin* aus 44,55 Kali und 55,45 Citronensäure.

Ein ähnliches, noch mehr entbehrliches Präparat ist der citronensaure Kalk (*Conchae s. Lapidis Cancrorum citratae*), durch Saturation der gepulverten Austerchalen oder Krebssteine und Verdampfen zur Trockne. Man erhält ein grauweißes geschmackloses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches seiner Unauflöslichkeit wegen nur in Pulverform, so wie ersteres nur in der Auflösung verordnet werden kann.

## Kali hydroiodicum. Jodwasserstoffsaures Kali.

(Iodetum Kalii. Jodkalium.)

Nimm: Aekkaliflüssigkeit, soviel als du willst,  
destillirtes Wasser, eine gleiche Menge.

Wenn sie in einem porzellanenen Geschirre gemischt und erwärmt worden sind, so setze allmählig hinzu

Jod,

bis die Farbe der Flüssigkeit röthlich wird; dann werde sie zur Trockne verdampft. Der Rückstand werde eine Viertelstunde hindurch geglüht, nach dem Erkalten in

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst, und die filtrirte Flüssigkeit nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht, welche in einem gut verschlossenen Gefäße aufzubewahren sind.

Sie müssen farblos, würfelförmig, von herbem Geschmache seyn, der Luft ausgesetzt endlich Feuchtigkeit anziehend, in Wasser und auch in Weingeiste leicht auflöslich, von kohlensaurem Kali frei, was durch das Aufbrausen mit Säuren sich verräth, wenn nämlich die Krystalle vorher in Wasser gelöst sind.

Diese Verbindung ist erst in neuerer Zeit als Heilmittel aufgenommen, und von Dr. Coindet zuerst sowohl innerlich als äußerlich angewandt worden.

Nach der in unsere Pharmakopöe aufgenommenen Methode wird der mit einer gleichen Menge destillirten Wassers verdünnte von Kohlen säure freie Liquor Kali caustici in einer porzellanenen Schale erwärmt, und unter fleißigem Umrühren so lange zerriebenes Jod hineingetragen, als dasselbe darin noch aufgelöst und entfärbt wird. Der letzte Antheil Jod, der nicht mehr aufgelöst wird, giebt der Flüssigkeit eine röthliche Farbe. Die Auflösung des Jods erfolgt aber nicht in der Aeklaug als solcher, denn das elementare Jod kann sich mit dem zusammengesetzten Kali nicht verbinden, sondern dadurch, daß ein Theil Kali seinen Sauerstoff an einen Theil Jod abtretend, und diesen in Jod(sauerstoff)säure umwandelnd, zu Kalium reducirt wird, um sich als solches mit dem Jod zu Jodkalium verbinden zu können, wogegen das unzerseht gebliebene Kali sich mit der neugebildeten Jod(sauerstoff)säure zu iodsaurem Kali vereinigt. Nehmen wir an, daß das Jodkalium in der wäßrigen Auflösung zu iodwasserstoffsaurem Kali werde, so wird bei der Einwirkung des Jods auf das Aekkali ein Antheil Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff mit dem Jod Jod(sauerstoff)säure und dessen Wasserstoff mit dem Jod Jodwasserstoffsäure bildet, damit die beiden neugebil-

deten Säuren mit dem vorhandenen Kali Salze bilden können, welche sich nebeneinander in der Auflösung befinden. Wird diese zur Trockne verdampft, und die rückständige Salzmasse eine Viertelstunde hindurch gegläht, so werden bei diesem Temperaturgrade, der letzteren Annahme zufolge, beide Salze, der ersteren Annahme zufolge, das iodsaure Kali zersezt, indem Kali und Iodsäure ihren Sauerstoff fahren lassen, und sich zu Jodkalium vereinigen, oder indem zu gleicher Zeit auch aus dem iodwasserstoffsauren Kali der Sauerstoff der Basis und der Wasserstoff der Säure zu Wasser zusammentreten, welches durch die Hitze verjagt wird. Das hierbei immer stattfindende Entweichen von Gasen verursacht, daß die Masse beim Schmelzen kocht und sprizt, wodurch leicht etwas verloren geht. Eine schwache braunrothe Glühhitze ist zu dieser Umwandlung des iodfauren Kalis in Jodkalium vollkommen hinreichend, bei hellrother Glühhitze tritt eine Verflüchtigung des Jodkaliums ein. Nach *W e r z e l i u s* wird daher die Auflösung abgedampft, bis das iodsaure Kali zuerst in Krystallen anschießt, die man abscheidet, worauf man die das Jodkalium enthaltende Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und die Salzmasse schmelzt, um das möglicherweise darin noch eingemengte iodsaure Kali zu zerstören, worauf das zuerst erhaltene iodsaure Kali auf gleiche Weise in Jodkalium verwandelt werden kann. Die erkaltete Masse wird nun in destillirtem Wasser aufgelöst, filtrirt und zur Krystallisation befördert.

Eine andere gleichfalls sehr anwendbare Methode ist folgende von *B a u p* angegebene: 1 Th. Jod und  $\frac{1}{2}$  Th. Eisenfeile werden in einem geräumigen Kolben mit 3—4 Th. Wasser übergossen. Es entbindet sich sogleich viel Wärme, wobei sich die Flüssigkeit dunkel rothbraun färbt; die gegenseitige Reaction wird zuletzt durch gelinde Wärme unterstützt, so daß die Flüssigkeit gänzlich wieder entfärbt wird. Die wasserhelle Flüssigkeit wird filtrirt, mit 6—8 Th. Wasser verdünnt, und mit kohlen-saurer Kalilösung versetzt, so lange als ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Von dem niedergefallenen Eisenoxyd wird die Lauge durch ein Filtrum geschieden, und ersteres so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis die durchgelauene Flüssigkeit mit Quecksilbersublimatauflösung keinen rothen Niederschlag mehr hervorbringt. Die Verdampfung darf aber nicht in einer Trockenstube, oder überhaupt so geschehen, daß der Rand des Gefäßes mehr erwärmt sey, als der Boden, weil das Salz leicht bis über den Rand des Gefäßes efflorescirt, und dadurch Verlust herbeigeführt wird, sondern die Verdampfung muß im Sandbade geschehen, so daß der Boden des Gefäßes mehr erwärmt ist als der Rand, wobei sich allmählig Krystalle bilden, die nach und nach fast den ganzen Raum der Flüssigkeit einnehmen. Man läßt nun alles erkalten, und läßt die Lauge von den Krystallen abtröpfeln. Diese Lauge enthält gewöhnlich etwas überschüssig zugesetztes kohlen-saures Kali, damit nämlich sicher alles Eisen ausgeschieden werde, daher man dieselbe entweder mit Jodwasserstoffsäure (hierzuhilft eine halbe Unze Jod zerrieben und in 3 Unzen destillirten Wassers verbreitet, dann so lange ein Strom von

Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, bis die anfangs dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, unter Abscheidung von Schwefel, endlich ganz hell wird, wobei man den in gefärbten Klumpen sich abscheidenden Schwefel von Zeit zu Zeit herausnimmt, und mit der Flüssigkeit zerreibt; ist kein gefärbter Schwefel mehr vorhanden, so wird die durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs entstandene Jodwasserstoffsäure abfiltrirt, in einer Retorte erhitzt, um den noch darin vorhandenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, nach dem Erkalten nochmals durchgeseiht, und in einem gut verstopften Glase aufbewahrt) sättigt, oder man hebt auch die Lauge zur nächsten Bereitung dieses Präparats auf, wo man sie zu der die Verbindung des Jods mit dem Eisen enthaltenden Flüssigkeit zusetzt, und dann wie oben mit kohlen-saurer Kalilauge fällt.

Wenn Jod und Eisen in Berührung kommen, so erfolgt vermöge der entgegengesetzten elektrischen Eigenschaften beider Körper (vermöge der starken chemischen Verwandtschaft) ein heftiges Aufeinanderwirken, und es entsteht eine nicht unbedeutende Erhitzung, so daß dieselbe bei bedeutenden Mengen mit Aufwallen begleitet ist, weshalb auch geräumige Gefäße genommen werden müssen. Während dieser Reaction nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Farbe an, welche sich völlig verliert, sobald sich alle Jod mit dem Eisen zu Eiseniodür verbunden hat. Da dieses aus 1 At. Eisen und 4 Doppelat. Jod besteht, also  $\text{FeI} = 1876,775$  ist, d. i.  $339,213 + 1537,562$ , mithin  $1876,775$  Jod nur  $339,213$  Eisen erfordern, um in Eiseniodür verwandelt zu werden, so ist das vorgeschriebene  $\frac{1}{2}$  Th. Eisen auf 1 Th. Jod mehr als hinreichend; es ist aber nicht hinderlich, und vermehrt die Berührungspunkte. Die wasserhelle Flüssigkeit enthält demnach Eiseniodür, welches durch zugefügtes kohlen-saures Kali zersezt wird, weil das Kalium, um seiner mächtigeren Verwandtschaft zum Jod zu genügen, und das Eisen von demselben abzuscheiden, seinen Sauerstoff, mit dem es im Kali verbunden ist, an das Eisen abtritt, daher dieses im Zustande des Oxyduls ausgeschieden wird. Nach andern Chemikern wird, wenn Eisen und Jod in Wechselwirkung kommen, ein Antheil Wasser zersezt, und hierdurch Eisenorydul und Jodwasserstoffsäure gebildet, welche sich zu iodwasserstoffsaurem Eisenorydul verbinden, welches letztere darin durch das Kali aus seiner Verbindung mit der Säure abgeschieden wird, wogegen es nach der ersteren Annahme neu gebildet wird. Der ersteren Ansicht zufolge enthält die von dem Eisenorydul abfiltrirte Lauge Jodkalium, der letzteren Ansicht zufolge iodwasserstoffsaures Kali, welches letztere Salz dann beim Abdampfen zur Trockne oder beim Krystallisiren eine Veränderung erfährt, indem der Sauerstoff des Kalis und der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure sich zu Wasser, sowie Kalium und Jod sich zu Jodkalium verbinden. Gegen diese Bereitungsweise erinnert Berzelius, daß man einen Ueberschuß an Kali nicht gut vermeiden könne, und daß man Gefahr laufe, beim Filtriren, Auswaschen und durch die höhere Oxydation des Eisens, wobei es Jod mit sich niederschlägt, größeren Verlust zu erleiden, als durch das

Sprizen bei Zersezung des iodsauren Salzes; bei sorgfältigem Arbeiten ist jedoch der Verlust nicht bedeutend.

Nach Taddai wird Jod in verdünntem Weingeiste aufgelöst, und hydrothionsaure Kaliaufösung, oder nach Brandes Schwefelleberaufösung zugesetzt. Geiger empfiehlt zweckmäßig, das Jod geradezu in die filtrirte geistige Lösung des Schwefelkaliums (die also das in Weingeist unaufösliche schwefelsaure Kali nicht enthält) zu schütten, worin es sich sehr schnell auflöst, und wobei an Weingeiste gespart und die Arbeit beschleunigt wird. Die rothe Farbe der Flüssigkeit geht in eine milchweisse über, worauf sie abfiltrirt, verdampft und krystallisirt wird.

Das Jodkalium bildet beim Krystallisiren rechtwinklige vierseitige Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. In der Rothglühhiße schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse; in starker Glühhiße verdampft es unzersezt. Es hat einen scharf salzigen Geschmack, dem Kochsalze ähnlich. Es ist luftbeständig. In 3 Wasser löst es sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf; auch ist es in Weingeist löslich. Wäsrige Schwefelsäure und Salpetersäure, auch Chlor zerlegen es und scheiden Jod ab; concentrirte Schwefelsäure scheidet nach Winkler eine dunkelbraune, flüchtige Flüssigkeit ab. Das Jodkalium ist zusammengesetzt aus 1 At. Kalium = 489,916 und 1 Doppelat. Jod = 1537,562, ist also  $KI = 2027,478$ , und das hiernach berechnete Verhältniß seiner Bestandtheile ist: Kalium 24,17 und Jod 75,83. Gay-Lussac zufolge ist es: Kalium 23,8 und Jod 76,2.

Ein gut vorbereitetes Jodkalium muß ungefärbt neutral seyn; eine schwache alkalische Reaction ist jedoch nicht schädlich. Das käufliche Jodkalium bildet bisweilen eine pulverförmige, weiße, stark alkalisch reagirende Masse. Ein solches kann auch durch Chlorkalium verfälscht seyn; beim Schütteln mit 6 Th. Alkohol von 85—90 Proc. löst sich das Jodkalium auf, und das Chlorkalium bleibt zurück. Man entdeckt diese Verfälschung auch, wenn man das verdächtige Jodkalium mit Schwefelsäure und Braunstein in einer kleinen gläsernen Metorte erhitzt, in deren Hals man eine an beiden Enden offene, gläserne Röhre gekittet hat. Es darf sich beim Erhitzen nur Jod in violetten Dämpfen entwickeln, die sich in der Röhre als festes Jod absetzen. Entwickelt sich zugleich gelbes Chlorgas, und erzeugt sich Chloriod als eine gelbe oder rothe Masse, so ist eine Chlorverbindung (Chlorkalium oder Chlornatrium) vorhanden. Oder man löst eine gewogene Menge Jodkalium in destillirtem Wasser auf, und versetzt die Auflösung so lange mit einer Auflösung von äzendem Quecksilbersublimat in destillirtem Wasser, als noch ein rother Niederschlag (Jodquecksilber) entsteht, wobei man aber genau Acht haben muß, nicht zu viel, auch nicht zu wenig hinzuzusetzen, weil in beiden Fällen Verlust an Niederschlag ist. Der Niederschlag wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und gewogen. 100 Th. reines Jodkalium müssen 137 Th. Jodquecksilber geben. Oder man versetzt es mit Silberlösung, und digerirt den Niederschlag mit Ammoniak, welches das etwa ent-

stehende Chlor Silber auflöst. 100 Th. des rückständigen trocknen Niederschlages (Jod Silber) entsprechen 70,8 Jodkalium. Allgemein unterscheidet sich das Jodkalium dadurch, daß es mit Quecksilber sublimatauflösung einen rothen, mit salpetersaurer Bleisolution einen schön gelben Niederschlag giebt.

Das Jodkalium, welches weniger giftig als das reine Jod einwirkt, findet sehr häufige Anwendung zum innerlichen, vorzüglich aber zum äußerlichen Gebrauche, wozu es mit fetten Stoffen (eine halbe Drachme auf die Unze) zusammengemischt wird. Ist das Fett aber alt und ranzig, so erfolgt eine Zersetzung des Jodkaliums, indem das Kalium gleichfalls Sauerstoff aufnimmt, zu Kali wird, und sich mit der im Fette entstandenen Säure verbindet. Hierdurch wird Jod ausgeschieden, welches der Salbe eine gelbe Farbe und den Geruch nach Jod ertheilt. Ein ganz frisches Fett giebt mit dem Jodkalium eine völlig farb- und geruchlose Mischung. Aus diesem Grunde ist frisches Rindermark, welches auch nicht so leicht ranzig wird, am zweckmäßigsten. Ein chemischer Fehler ist es, das Jodkalium unter Bleipflaster mischen zu lassen; es entsteht Jodblei, welches dem Gemenge zwar eine gelbe Farbe, aber auch zugleich eine pulverige Beschaffenheit giebt, weil Jodkalium und Bleipflaster, beide nach Verhältniß, zu seyn aufgehört haben.

(Ueber die verschiedenen Jodpräparate, die in Frankreich üblich sind, siehe Henry's Abhandlung im Berl. Jahrb. XXIX. 2. 1827. S. 188. und Buchner's Repert. XXVII. S. 272.)

**Kali muriaticum oxygenatum seu oxymuriaticum seu chloricum depuratum.** Gereinigtes oxydirt-salzsaures oder Chlorsaures Kali.

(Chloras kalicus depuratus.)

Käufliches oxydirt-salzsaures Kali werde in drei Theilen heißen destillirten Wassers aufgelöst, und die filtrirte Flüssigkeit bei Seite gestellt, damit Krystalle von der Gestalt kleiner Schuppen erzeugt werden. Wiederhole die Operation, so lange als Krystalle entstehen; diese suche aus, wenn zugleich andere Krystalle entstanden seyn sollten, wasche sie mit kaltem destillirtem Wasser ab, trockne und bewahre sie auf.

In destillirtem Wasser aufgelöst muß es durch den Zusatz von salpetersaurer Silberauflösung kaum getrübt werden.

Dieses Salz wurde zuerst von Higgins dargestellt, aber für Salpeter gehalten; Berthollet erkannte 1786 die Natur dieses Salzes den damaligen Ansichten der Chemie gemäß. Die wahre chemische Beschaffenheit desselben konnte aber erst erkannt werden, als das Chlor nicht mehr für oxydirte Salzsäure galt.

Die Bereitung dieses Salzes beruht darauf, daß Chlorgas in eine Kalilösung geleitet wird, bis nichts mehr aufgenommen wird. Geiger hat hierzu folgendes Verhältniß angegeben: zu einem Gemenge von 13 Th. Kochsalz, 9 Th. Braunstein und 20 Th. Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt worden, sind 15 Th. kohlen-saures Kali, welche in 58 Th. Wasser gelöst worden, nöthig. Zur Entbindung des Chlorgases bedient man sich, wie bei Gas Acidi muriatici oxygenati angegeben worden, einer Tubulatretorte, in deren Hals man mittelst eines durchbohrten Korfes eine im rechten Winkel gebogene weite Röhre einkittet, deren äußeres Ende in eine hohe cylindrische Flasche, damit eine verhältnißmäßig hohe Flüssigkeitssäule entstehe, reicht, welche die Kalilösung enthält. Man kann hierzu sehr zweckmäßig eine Woulfsche Flasche benutzen, und diese, um nicht durch das noch etwa entweichende Gas belästigt zu werden, noch mit einer zweiten Flasche, die gleichfalls Kalilösung enthält, verbinden. Die Chlorentwicklung darf nicht übereilt werden. Die Kalilauge nimmt eine gelbliche Farbe an, und bei fortwährendem Einströmen des Gases zeigt sich bald ein krystallinischer Niederschlag in der Flasche, später entsteht ein Brausen von sich entwickelnder Kohlen-säure, welches auch nach beendigter Arbeit noch mehrere Tage, immer schwächer werdend, fort-dauert. Wenn die Gasentwicklung bei zuletzt anzuwendender stärkerer Hitze aufhört, so entfernt man die Flasche, damit die Flüssigkeit nicht in die Vorlage zurückgedrückt werde, und stellt die Flasche 2 — 3 Tage hindurch zur völligen Abscheidung des chlorsauren Kalis an einem kühlen Orte bei Seite. Ist keine Gasentwicklung mehr zu bemerken, so sondert man das Salz ab, wäscht es mit wenigen Mengen kalten Wassers, oder löst es in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers auf und läßt es wieder krystallisiren. Aus der ersteren Lauge wird, wenn die Kalilösung nur mit der vorgeschriebenen Menge Wasser bereitet worden, kaum noch etwas chlorsaures Kali durch Verdampfen und Krystallisiren erhalten werden können, indem es sich gleich fast vollständig ausgeschieden hat, und nur Chlorkalium, salzsaures Kali, in derselben enthalten ist.

Wenn Chlorgas in kohlen-saure Kalilösung geleitet wird, so erhält letztere schon durch die kleinste Menge Chlor das Vermögen, Lackmus, Kurkume und andere Pflanzenfarben zu zerstören, und dieses Vermögen nimmt mit der Menge des hineingeleiteten Chlorgases zu. Das einfach kohlen-saure Kali zerfällt in zwei gleiche Theile, von denen der eine alle Kohlen-säure aufnimmt, und sich in zweifach kohlen-saures Kali verwandelt, welches auch zum Theil herauskrystallisirt; der andere Theil nimmt das Chlorgas auf, wahrscheinlich auf eine ähnliche Art wie das Kalkhydrat das Chlorgas aufnimmt. Denn diese Flüssigkeit hat jetzt die gelbe Farbe und den schrumpfenden Geschmack des Chlors, riecht aber sehr wenig darnach, sie bleicht schnell alle Pflanzenfarben, und giebt, wenn sie abgedampft wird, nur wenig chlorsaures Kali. Wird mehr Chlorgas in die Flüssigkeit hineingeleitet, so verliert sie an ihrer bleichenden Eigenschaft, dagegen fängt sie nun an, chlorsaures Kali, welches sich ausscheidet, und Chlorkalium, welches in der

Auflösung bleibt, zu bilden, dadurch nämlich, daß das Kali, welches als solches mit dem Chlor keine chemische Verbindung eingehen kann, zum Theil seinen Sauerstoff fahren läßt (wie bei der Einwirkung des Jods, des Schwefels auf das Kali), der sich in dem Momente des Freiwerdens mit Chlor zu Chlorsäure verbindet, die mit dem unzersezt gebliebenen Antheile Kali chloresaures Kali bildet, wogegen das aus dem andern Antheile Kali reducirte Kalium sich mit Chlor zu Chlorkalium vereinigt. Ist alles Alkali in diese beiden Salze umgewandelt, so strebt das fortdauernd einströmende Chlor, welches mit dem Kalium in einem stärkeren elektrischen Gegensatz steht als der Kohlenstoff (dessen chemische Verwandtschaft zum Kalium mächtiger ist, als die des Kohlenstoffs), auch das mit der Kohlenensäure zu zweifach kohlensaurem Salze verbundene Kali auf ganz gleiche Weise zu zersetzen, und in chloresaures Kali und Chlorkalium umzubilden. Diese Umbildung erfolgt denn auch unter Entbindung der Kohlenensäure, welche gasförmig entweicht, jedoch etwas langsamer, daher man die Mischung einige Tage sich noch überlassen muß. Das Verhältniß der beiden hierdurch neugebildeten Salze ist  $\frac{1}{2}$  Chlorkalium und  $\frac{1}{2}$  chloresaures Kali. Nach der Ansicht anderer Chemiker wird durch das fortgesetzte Einströmen des Chlors Wasser zerlegt, und hierdurch werden Chlor(sauerstoff)säure und Chlorwasserstoffsäure gebildet, welche beide Säuren mit dem Kali chloresaures Kali und chlorwasserstoffsaures Kali bilden, welches letztere erst wieder beim Uebergange in die feste Gestalt zu Chlorkalium wird. Da nun das chloresaure Kali in kaltem Wasser wenig, das Chlorkalium (salzsaures Kali) aber sehr leicht auflöslich ist, und die vorhandene Menge (2½ Th.) Wasser völlig ausreicht, um das letztere in der Auflösung zu erhalten, so wird schon gleich ohne alles Abdampfen das chloresaure Kali beinahe vollständig ausgeschieden, und nur wenig durch Chlorkalium verunreinigt werden, so daß dieses schon durch Abwaschen mit wenigem kaltem Wasser, noch sicherer durch nochmaliges Auflösen in der doppelten Menge siedenden destillirten Wassers rein erhalten werden kann.

Wegen der bei dieser Arbeit ungenutzt entweichenden Chlordämpfe, die für den Arbeiter große Belästigung herbeiführen, ist es gestattet, dieses Salz aus den Fabriken zu beziehen, welches dann noch durch Umkrystallisiren gereinigt werden muß.

Das chloresaure Kali krystallisirt in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen oder in 4- oder 6seitig geschobenen Tafeln von 1,989 spec. Gem. Es ist luftbeständig, schmeckt kühlend salzig, unangenehm, fast wie der Salpeter. 100 Th. Wasser lösen, nach Gay-Lussac, bei 0° Temperatur 3½ Th., bei 15° C. 6 Th., bei 35° C. 12 Th., bei 49° C. 19 Th. und bei 104° C. (dem Kochpunkte der gesättigten Auflösung) 60 Th. dieses Salzes auf. In einer Glasröhre geglüht, wobei es vor dem Glühen schmilzt, giebt es 39,15 Procent seines Gewichts Sauerstoffgas und läßt Chlorkalium zurück. Stößt man es stark im Mörser, so prasselt es, leuchtet und sprüht Funken. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es äußerst leicht, oft durch

bloßes Reiben und Schlagen. Reibt man es in einem Mörser mit Schwefel zusammen, so verpufft es entweder theilweise, oder auf einmal; noch leichter geschieht dieses durch einen Hammerschlag auf einem Ambose. Dieses Gemenge ist gefährlich zu machen, und darf nicht unvorsichtig aufbewahrt werden, weil man gefunden hat, daß es bisweilen ohne eine bemerkbare äußere Ursache abbrennt. Auch mit Kohle explodirt es, jedoch erst in größeren Massen, in kleinen muß es angezündet werden. Phosphor, mit ein wenig von diesem Salze in ein Papier gewickelt, verpufft bei einem Hammerschlage mit einem starken Knalle; dabei wird oft der brennende Phosphor umgeworfen, so daß dadurch leicht Schaden verursacht werden kann. Aehnliche Verpuffungen entstehen mit Zinnober, Schwefelkalkium, Zucker, flüchtigen Oelen u. s. w., erfordern aber einen starken Schlag mit einem erwärmten Hammer. Wirft man ein Gemenge dieses Salzes mit Zucker, Zinnober, Schwefel oder Kohle in Schwefelsäure, so bricht eine Flamme aus, ohne Explosion. Das chlorsaure Kali besteht nach Berzelius aus 38,5 Kali und 61,5 Chlorsäure, und ist zusammengesetzt aus 1 At. Kali (= 589,916) und 1 At. Chlorsäure (= 942,650), erhält also die stöchiometrische Zahl  $K\ddot{O}l = 1532,566$ .

Ein reines Salz muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, und die Auflösung muß durch salpetersaure Silberlösung kaum getrübt werden. Nach starkem Glühen darf bloß neutrales Chlorkalium im Rückstande bleiben; reagirt der Rückstand alkalisch, so enthielt das Salz Salpeter.

Dieses Salz ist erst in neuerer Zeit als Heilmittel innerlich in Pulverform angewendet worden. Ausgebreiteter ist die technische Anwendung desselben zur Vereitung der Sündhölzchen, die mit der äußersten Spitze in concentrirte Schwefelsäure getaucht sich entzünden. Hierzu nimmt man 30 Th. feingeriebenes chlorsaures Kali, die man mit 10 Th. geschlemmten Schwefels, 8 Th. Zucker, 5 Th. arabischem Gummi und soviel Zinnober zusammenmengt, als zum Rothfärben des Gemenges erforderlich ist. Zucker und Gummi werden zuerst mit dem Salze zusammengerieben, dann die Masse mit Wasser zu einem Breie gemacht, und zuletzt der Schwefel zugesetzt. Die feuchte Masse wird nun gut durchgearbeitet, damit alles wohl durchmengt wird. Man darf den Schwefel nicht mit den übrigen Gemengtheilen in trockner Gestalt zusammenreiben, weil man Beispiele hat, daß dabei Explosionen entstanden sind, wodurch die Laboranten das Leben eingebüßt haben. In jenen Brei taucht man nun Schwefelhölzchen so ein, daß auf dem Schwefel eine dünne Decke davon hängen bleibt, worauf man diese Sündhölzchen trocknet. Man kann auf ihre Entzündlichkeit sich nicht eher, als nach mehrtägigem Austrocknen verlassen, weil das Gummi das Wasser lange zurückläßt. Auch das sogenannte Percussionspulver, welches man auf der Sündpfanne bei Jagdstinten gebraucht, wird hieraus bereitet. Hierzu werden 10 Th. gewöhnliches Jagdpulver mit Wasser ausgelaugt, und hierauf das Unaufgelöste noch naß mit  $5\frac{1}{2}$  Th. chlorsaurem Kali, das zuvor zu

äußerst feinem Pulver gerieben worden ist, innig vermischt. Man kann diese Masse ganz dünn machen, weil das Salz so wenig in kaltem Wasser löslich ist, und es sich besser vermischt, als wenn die Masse steif ist. Dieses Pulver ist im trocknen Zustande gefährlich zu handhaben; man läßt daher von der nassen Pulvermischung einen Tropfen in kleine Hütchen von Kupfer fallen, und ihn darin trocknen. Die Flinte hat, statt der Zündpfanne, einen aufrecht stehenden Dorn, durch welchen ein Loch bis zum Pulver im Laufe geht. Auf diesen Dorn wird das Kupferhütchen beim Laden der Flinte gesetzt. Beim Losdrücken fällt der Hahn auf das Hütchen, wodurch sich das Pulver entzündet, und die Flamme bis in den Lauf getrieben wird. Beim Abbrennen des Pulvers bildet sich etwas schwefelsaures Kali und Ehlorgas, neben dem Ehlorkalium, wodurch die Gewehre sehr schnell rosten, weshalb man nun meistens das Percussionspulver in den Hütchen mit knallsaurem Quecksilberoxydul vertauscht.

### Kali nitricum depuratum. Gereinigtes salpetersaures Kali.

(Nitrum depuratum. Gereinigter Salpeter. Nitras kalicus depuratus.)

Rohrer Salpeter werde in dem Doppelten heißen gemeinen Wassers aufgelöst. Es werde hineingetröpfelt

Kohlensaure Kalilösung,

so lange als das Aufgelöste davon getrübt wird, dann werde die Flüssigkeit filtrirt und bei Seite gestellt, damit Krystalle sich bilden. Die rückständige Flüssigkeit werde durch Verdampfung auf die Hälfte gebracht, und von neuem bei Seite gestellt, welche Operation so lange zu wiederholen ist, als die Krystalle des salpetersauren Kalis rein gefunden werden. Die gesammelten und gut getrockneten Krystalle bewahre auf.

Es sey in weißen Krystallen, von metallischen, welche durch die Farbe und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, und auch von erdigen Verunreinigungen, welche in der Auflösung durch zugesetzte kohlensaure Kalilauge erkannt werden, durchaus frei, sowie auch, soviel als möglich, ohne salzsaures Kali, welches durch salpetersaure Silberauflösung zu erkennen ist.

Der rohe Salpeter (1. Th. S. 608.) enthält oft verschiedene Unreinigkeiten, immer aber ist er von Kochsalz und gelbgefärbtem Extracte verunreinigt. Das Kochsalz ist die schlimmste und hartnäckigste Unreinigkeit des Salpeters, und rührt von den angewandten thierischen Flüssigkeiten her,

welche dieses Salz immer in Menge enthalten. Gewöhnlich enthält er aber auch noch unzersehte salpetersaure Kalk-, Bitter- und Alaunerde, weil die Salpetersieder es oft an der zur Zersekung der erdigen Salze nöthigen Menge Asche fehlen lassen, und hiervon erhält der Nohsalpeter eine feuchte Beschaffenheit. Um ihn nun hiervon zu reinigen, bringt man in einem kupfernen Kessel eine beliebige Menge Wasser ins Sieden, löst darin so viel rohen Salpeter auf, als das Wasser aufzulösen vermag, und versucht, ob die Auflösung von einer Poraschenauflösung getrübt wird, in welchem Falle man so lange davon zusetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, filtrirt dann die Auflösung, und stellt sie zum Krystallisiren hin. Die bei dem Erkalten der Lauge gebildeten Krystalle spült man gut mit Wasser ab und trocknet sie. Die abgessene Lauge wird von neuem verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt, welches Verfahren man so lange wiederholt, als noch reine Salpeterkrystalle entstehen.

Die Reinigung des rohen Salpeters im Großen geschieht auf mancherlei Weise. In Frankreich legt man denselben in Haufen übereinander, und wäscht ihn mit der nach dem Läutern des Salpeters übrigbleibenden Mutterlauge aus, die man nach und nach in kleinen Gaben darüber gießt. Diese Lauge ist schon mit Salpeter gesättigt, und löst nichts mehr davon auf, sondern zieht statt dessen die fremden Salze aus. Der auf diese Weise gewaschene Salpeter wird nun in kochendem Wasser aufgelöst, und die Lösung mit  $\frac{20}{100}$  (dem Gewichte des Salpeters) aufgelöstem Tischlerleim abgetrlärt, die geklärte Flüssigkeit hierauf in einer freistehenden kupfernen Pfanne aufgebläht, und gegen das Ende hin beständig umgerührt, so daß der Salpeter in kleinen Körnern zu Boden fällt, die man in besondere Gefäße ausschöpft, abtropfen läßt, dann nach und nach mit einzelnen kleinen Portionen reinen Wassers übergießt, bis die Mutterlauge ausgewaschen ist, und endlich trocknet. Die rückständige Mutterlauge wird, da sie noch viel Salpeter enthält, der Lösung des noch ungeläuterten Salpeters wieder zugesetzt. Das Unrühren der Salpeterlauge geschieht, um die regelmäßige Krystallisation zu stören; die Salpeterkrystalle, sie mögen nun größer oder kleiner seyn, enthalten nämlich eine Menge longitudinaler Zwischenräume eingeschlossen, welche Mutterlauge enthalten, die sie durch Haarröhrenkraft behalten, und weshalb die Krystalle, ungeachtet das solide Salz rein ist, gleichwohl eine Portion unreiner Mutterlauge enthalten. Aus diesem Grunde giebt also die geförte körnige Krystallisation ein viel vortheilhafteres Resultat. Auch geschieht es in Folge dieser eingeschlossenen Mutterlauge, daß krystallisirter Salpeter, der nicht durch Erwärmung getrocknet worden war, wenn er, selbst nach langer Aufbewahrung, im Mörser zerrieben wird, zusammenklebt und feucht scheint, weil diese Mutterlauge hervorkommt, sobald die Höhlungen geöffnet werden. Wenn man dann die zerriebene Masse trocknet, so hört dies auf, und dies Salz kann dann zu Pulver zerrieben werden.

In Schweden wird der auf ähnliche Weise ausgewaschene Salpeter  
Dulks preuß. Pharmat. II.

nach dem Trocknen in einen Topf von Gußeisen eingelegt, und bis zum Schmelzen erhitzt; wenn das Aufschäumen vorüber ist, wird die geschmolzene Masse in Formen von Eisenplatten gegossen, welche 10 — 20 Pfund halten, und worin man die Masse fest werden läßt. Diese Methode ist deshalb vortheilhaft, weil theils der Transport erleichtert wird, indem der Salpeter nunmehr einen geringern Raum einnimmt, auch kein Verlust beim Transporte möglich ist, theils der geschmolzene Salpeter den Stempel der Reinheit an sich trägt, und die Güte desselben nicht erst besonders untersucht zu werden braucht. Der reine geschmolzene Salpeter ist nämlich im Bruche strahlig, und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von  $\frac{1}{2}$  Pfund Kochsalz zu 20 Pfund Salpeter macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Pfund bildet in der Mitte des Salpeters einen Streifen, der nicht strahlig ist, und bei einer Beimischung von  $\frac{3}{4}$  Pfund Kochsalz ist derselbe nur an den Kanten noch von strahligem Bruche. Wird noch mehr Kochsalz zugesetzt, so verschwindet das Strahlige des Bruches gänzlich. Ungeachtet dieser erwähnten Vortheile hat diese Methode doch auch Ungelegenheiten, welche ihre allgemeine Anwendung nicht zulassen; dahin gehört 1) daß die Zusammensetzung des Salpeters verändert wird durch zu starke Hitze beim Schmelzen, durch zufällig hineingefallene Kohle und durch den färbenden organischen Stoff, welchen er enthält, der in der ganzen Masse des Salpeters verbreitet und allmählig mit demselben erhitzt, eine Menge salpetrigsaures Kali erzeugt. Es würde unbedeutend seyn, wenn diese Stoffe diejenige Portion Salpeter, welche sie zersetzen können, in kohlensaures Kali verwandelten, aber das salpetrigsaure Kali schießt mit dem salpetersauren an, und verringert seine Anwendbarkeit für viele Zwecke, so z. B., wenn man sich des geschmolzenen Salpeters zur Bereitung kühlender Pulver bedient, die aus einem Gemenge von Salpeter mit Weinsteinrahm bestehen, so entwickelt sich beim Zusammenreiben der Geruch nach salpetriger Säure, weil die freie Säure des Weinsteihs die schwächere salpetrige Säure austreibt. 2) Löst sich das geschmolzene Salz sehr schwer in Wasser auf, und muß bei seiner Anwendung zu Pulver, zur Bereitung der Salpetersäure einem langsamen und schwierigen Pulvern unterworfen werden.

Der Salpeter krystallisirt, wenn er aus kleinen Auflösungen, d. h. von 1 bis zu 400 Quart Raum anschießt, in langen, unregelmäßigen, prismatischen, gestreiften Krystallen; schießt er dagegen aus Auflösungen von 3 — 4000 Quart Volum an, deren Abkühlung sehr langsam vor sich geht, so bildet er große sechsseitige Prismen, mit zwei breiten Flächen und mit zweiflächiger Zuspizung, inwendig gewöhnlich mit longitudinalen Höhlungen versehen. Diese Krystalle sind für schnelle Temperaturwechsel so empfindlich, daß, wenn man sie in die Hand nimmt, sie gewöhnlich an einer oder mehreren Stellen mit Knistern abspringen. Die Salpeterkrystalle sind an der Luft unveränderlich, und haben ein spec. Gew. von 1,930. Der Salpeter hat einen scharfen, kühlenden, schwach bitterlichen Geschmack. 100 Th.

Wasser von 0° Temperatur lösen, nach Gay-Lussac's Versuchen, 13,3 Th., von 18° C. 29 Th., von 45° C. 74,6 Th. und von 97° C. 236 Th. Salpeter auf. Er erregt bei seiner Auflösung Kälte. Im wasserfreien Alkohol ist er unauslöslich, in wasserhaltigem wenig auflöslich. Er schmilzt von dem Glühen, fließt leicht und gefiehet beim Erkalten zu einer weißen opaken Masse. Bei einer höhern Temperatur giebt er Sauerstoff aus, wird zuerst in salpetrigsaures Kali, dann in Stickstoffoxyd-Kali verwandelt, und endlich bleibt reines Kali zurück. Irdene Schmelzgefäße werden daher bald durch das freiwerdende Kali angegriffen, von demselben durchdrungen und aufgelöst. Auf glühenden Kohlen verpufft er lebhaft. Mit Kohle und andern brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor ic. verpufft er in der Hitze. 3 Th. Salpeter, 2 Th. trockne Potasche und 1 Th. Schwefel geben ein Knallpulver, in welchem sich besonders beim langsamen Erwärmen in einem eisernen Löffel ein geschmolzenes Gemenge von Schwefelkalkium und Salpeter erzeugt, welches sich bei Steigerung der Hitze plötzlich durch die ganze Masse in schwefelsaures Kali und in sich entwickelndes Stickgas zerlegt, daher schon ein Gemenge von wenigen Granen mit Heftigkeit detonirt. Wenn man 3 Th. feingeriebenen Salpeter mit 1 Th. Schwefel und 1 Th. trocknen Sägespänen zusammenmengt, und mit diesem Gemenge eine kleine Silber- oder Kupfermünze in eine Wallnußschale hineindrückt, und dasselbe entzündet, so brennt es mit solcher Heftigkeit ab, daß die Münze schmilzt, ehe die äußere Nußschale verbrennt. Das Metall wird dabei geschwefelt, was dessen Leichtschmelzbarkeit vermehrt. Man pflegt dieses Gemenge Beaume's Schnellfluß zu nennen. — Wickelt man 20 Gran feingeriebenen Salpeter mit 5 Gran Phosphor zusammen in ein Papier, und thut mit einem breiten und warmen Hammer einen heftigen Schlag darauf, so brennt derselbe mit einem außerordentlichen Knalle ab. — Mengt man Salpeter mit  $\frac{1}{2}$  seines Gewichts Holzkohle und berührt das Gemenge mit einem glühenden Körper, so brennt es mit Heftigkeit ab; die Kohle wird auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt, kohlensaures Gas und Stickstoffgas entwickelt, und kohlensaures Gas zurückgelassen. Der Wärmestoff, welchen die Salpetersäure enthielt, wird dabei frei, und erregt eine Hitze, die sich völlig mit der vergleichen läßt, wenn Kohle in Sauerstoffgas brennt. Dieses Verhalten des Salpeters gegen verbrennliche Körper bedingt die Wirkung des Schießpulvers, dessen gewöhnlichstes Verhältniß ist: 76 Th. Salpeter auf 15 Th. Kohle und 9 Th. Schwefel.

Das salpetersaure Kali besteht nach Wollaston aus 46,668 Kali und 53,332 Salpetersäure, enthält demnach kein Krystallwasser, und ist zusammengesetzt aus 1 At. Kali (= 589,916) und 1 At. Salpetersäure (= 677,056), erhält also die Zahl  $\text{K}\ddot{\text{N}} = 1266,952$ . Berechnen wir hiernach das Verhältniß, so erhalten wir 46,56 Kali und 53,44 Salpetersäure.

Reiner Salpeter muß weiß, trocken, luftbeständig und neutral seyn,

weder durch kohlenfaures Kali, noch durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser niedergeschlagen werden, und darf durch salpeterfaures Silberoxyd nur eine geringe Trübung erleiden, da eine geringe Beimengung von Chlorkalium bei der medicinischen Anwendung nicht hinderlich ist.

Der Salpeter wird sowohl innerlich in Pulverform und in der Auflösung, wobei jedoch sein Gebrauch, der nur bei einigermaßen starken Dosen giftigen Wirkungen wegen, Vorsicht erfordert, als auch äußerlich zu kalten Bähungen angewendet. Eine veraltete Zubereitung ist der getafelte Salpeter (*Nitrum tabulatum*, *Sal Prunellae*). Man läßt hierzu eine beliebige Menge reinen Salpeters in einem heftigen Tiegel bei einem mächtigen Rothglühfeuer in Fluß kommen, schöpft die geschmolzene Masse allmählig mit einem kleinen eisernen Löffel heraus, in welchem ein kleines Loch befindlich ist, durch welches man dieselbe tropfenweise auf ein kaltes Blech fallen läßt, wo sie gleich zu kleinen emailähnlichen Halbkugeln erstarrt, die man in einem verstopften Glase aufbewahrt. Das so bereitete Prunellensalz ist wenig veränderter Salpeter, da er nur durch das Schmelzen etwas Sauerstoff verloren hat, und zum kleinen Theil in salpétrigfaures Kali verwandelt worden ist. Ehedem setzte man dem geschmolzenen Salpeter auch wohl  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Schwefel zu, welcher auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäure wurde, und die Masse mit schwefelsaurem Kali vermengte. Das gleichfalls früher gebräuchliche *Nitrum antimoniatum*, welches aus den Auswaschflüssigkeiten des gewaschenen schweiftreibenden Spießglanzkalkes (*Antimonium diaphoreticum ablutum*) durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen wurde, war ein Gemenge aus schwefelsaurem, salpeterfaurem und salpétrigsaurem Kali, von welchem man glaubte, daß es auch Antimon enthalte. Die Gold- und Silberarbeiter bedienen sich des Salpeters, um das mit Kupfer legirte Silber, welches vorher granulirt oder laminirt werden muß, zu reinigen. Dieses wird in einem verschlossenen Tiegel so oft nach einander geschmolzen, wobei man jedesmal reinen Salpeter nimmt, bis dieser ungefärbt zurückbleibt. Das Kupfer wird hierbei oxydirt, und von dem Flusse aufgelöst, wogegen das Silber in metallischem Zustande zurückbleibt. Doch ist diese Operation nicht ohne Verlust.

### Kali sulphuratum. Geschwefeltes Kali.

(*Hepar sulphuris salinum*. Salzige Schwefelleber. *Trisulphuretum Kalii cum Sulphate kalico*, *immixto Carbonate kalico*.)

Nimm: gereinigten Schwefel einen Theil,  
kohlenfaures Kali aus dem Weinstein zwei  
Theile.

Gemischt müssen sie sich in einem hinreichend geräumigen und bedeckten Tiegel bei gelindem Feuer zu einer gleichförmigen

Masse vereinigen; diese gieße auf ein eisernes Blech, oder in einen eisernen Mörser, mit Mandelöl ausgestrichen, aus, zerreiße dieselbe, wenn sie erkaltet ist, gröblich, trage sie sogleich in ein gut zu verschließendes Gefäß und bewahre sie auf.

Es sey in zwei Theilen destillirten Wassers völlig auflöslich. Durch aufgegossene Säuren werde reichlich Schwefelwasserstoffgas, aber durchaus kein schwefliges Gas entwickelt.

### Kali sulphuratum pro Balneo. Geschwefeltes Kali zum Bade.

Nimm: gepulverten gelben Schwefel einen Theil,  
getrocknetes kohlensaures Kali aus der Potasche zwei Theile.

Dann werde es auf dieselbe Weise, wie das geschwefelte Kali, bereitet und aufbewahrt.

Es sey von der Beschaffenheit des vorhergehenden Präparates, wenn auch nicht immer völlig auflöslich.

Geber oder Dschafar, der Araber, kannte schon die Verbindung, welche aus der Auflösung des Schwefels in kaustischer Lauge entsteht, und verwendete dieselbe, um daraus Schwefelmilch darzustellen. Auch Albert v. Bollstädt im 13ten Jahrhundert kannte die Verbindung des Schwefels mit Kali, und er war der erste, der sie durch Schmelzen des Schwefels mit Weinstein Salz zu bereiten lehrte. Basilus Valentinus im 15ten Jahrhundert wußte nicht nur sie sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege zu bereiten, sondern kannte auch ihre Eigenschaften näher als seine Vorgänger. Macquer kannte 1751 ein Verfahren, durchs Schmelzen des schwefelsauren Kalis und anderer schwefelsaurer Salze mit kohligen und brennbaren Körpern Schwefelkali und andere Schwefelkalien zu bereiten. Die Bereitung dieses Präparates auf trockenem Wege, welches seiner braunen Farbe wegen Schwefelleber genannt wurde, erhielt, als die schnellste und wohlfeilste, bald den Vorzug vor der Bereitung auf nassem Wege, doch waren die Verhältnisse, in welchen man beide Stoffe anwandte, sehr verschieden, bis Spielmann 1766 das Verhältniß von 1 Th. Schwefel und 2 Th. kohlensaurem Kali angab, welches auch von dem Herausgeber der preussischen Pharmakopöe von 1799 als Vorschrift aufgestellt wurde. Bucholz zeigte im Jahre 1800, daß die starke Glühhitze, welche man zum Zusammenschmelzen anwendete, unnöthig und unzweckmäßig sey, und daß die Vereinigung beider Stoffe leichter und vortheilhafter in geringerer Hitze bewirkt werden könne. Die chemische Beschaffenheit der Schwefelleber ist erst in neuerer Zeit durch Gay-Lussac, Bauquelin und dann vor-

zöglich durch Berzelius aufgeklärt worden, wovon weiter unten die Rede seyn wird.

Um die Schwefelleber zu bereiten, mengt man, der Vorschrift unserer Pharmacopöe zufolge, 2 Th. kohlen-saures Kali mit 1 Th. Schwefel, füllt das Gemenge in einen Schmelztiegel bis zur Hälfte, und setzt denselben einem mäßigen Schmelzfeuer aus, wobei man ihn, um die Verflüchtigung und Verbrennung des Schwefels zu verhüten, gut bedeckt halten muß. Im Anfange des Schmelzens schäumt die Masse stark auf, welches von der aus dem Kali entweichenden Kohlen-säure herrührt. Der Tiegel wird so lange im Feuer erhalten, bis alles gleichförmig und ruhig fließt, worauf man die fließende Masse auf eine mit etwas Fett bestrichene steinerne oder eiserne Platte, oder in einen so vorgerichteten eisernen Mörser ausgießt. Die erhärtete leberbraune Masse wird noch warm gröblich zerstoßen und in gut verschlossenen Gefäßen verwahrt.

Dieses Präparat galt sonst für eine Verbindung von Kali mit Schwefel. Berthollet zeigte zuerst, daß die Auflösung desselben in Wasser schwefelsaures Kali enthalte, und er glaubte, daß das geschmolzene, nach der damaligen Meinung geschwefelte Kali zum Theil durch Wasser zer-setzt werde, indem sich ein Theil des Schwefels auf Kosten des Wassers oxydire, wobei der Wasserstoff mit einem andern Antheil Schwefel Schwefelwasserstoff bilde. Die Auflösung des Schwefelkalis sollte folglich eine Mischung von schwefelsaurem Kali mit geschwefeltem Wasserstoffkali seyn, d. h. mit einer Kali-Verbindung, worin Schwefel und Schwefelwasserstoff zugleich das Kali sättigen. Diese Erklärung wurde allgemein angenommen, bis Wauquelin im Jahr 1817 die Vermuthung äußerte, daß bei der Bildung von Hepar der Schwefel einen Theil des Kalis reducire, um mit dessen Sauerstoff Schwefelsäure zu bilden, während sich das reducirte Kalium mit dem übrigen Schwefel zu Schwefelkalium verbinde. Wauquelin stellte hierüber wichtige Versuche an, ohne jedoch durch dieselben die Sache zur Entscheidung zu bringen, was erst durch die musterhaften Versuche von Berzelius (Schweigg. N. J. IV. S. 1.) geschah.

Das Kalium kann sich nach Berzelius mit mehrern Antheilen Schwefel verbinden, und 7 Schwefelungsstufen darstellen. Wenn man Kalium mit Schwefel zusammenschmelzt, so entsteht eine große Hitze, und je intensiver diese war, um so weniger Schwefel ist in der Verbindung, weil in dieser hohen Temperatur nur die niedrigste Schwefelungsstufe sich halten zu können scheint.

Das erste Schwefelkalium wird erhalten, wenn schwefelsaures Kali in verschlossenen Gefäßen mit Kohle reducirt wird. Man erhält dasselbe auch, wenn schwefelsaures Kali in einer gläsernen oder porzellanenen Röhre, durch welche man Wasserstoffgas streichen läßt, gelind geglüht wird; es entsteht hierbei Wasser, und zwar gerade so viel, als dem Sauerstoffe der Säure sowohl als des Kalis entspricht. Hierdurch, so wie durch die Erfahrung, daß die Auflösung dieses so bereiteten Schwefelkaliums in Was-

fer auch keine Spur von Schwefelsäure enthält, wird es klar, daß es kein geschwefeltes Kali ist, und daß die bei der gewöhnlichen Bereitung der Hepar durch Zusammenschmelzen von Kali mit Schwefel gefundene Schwefelsäure nicht durch die Einwirkung des Wassers hervorgebracht werden kann.

Das zweite Schwefelkalium wird erhalten, wenn man gesättigtes wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalium (Hydrothionkali), in Alkohol aufgelöst, der Luft aussetzt, bis die Flüssigkeit sich an der Oberfläche zu trüben anfängt, und dann die Auflösung im luftleeren Raum zur Trockne abdampft. Es schmilzt leicht, und ist nach dem Gesehen orangefarben, aber nicht krystallinisch. Diese Verbindung entsteht, indem der Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure sich auf Kosten der Luft oxydirt. In diesem Schwefelkalium ist das Kalium mit doppelt so viel Schwefel verbunden, als in dem vorhergehenden, und wenn es oxydirt wird, so entsteht daraus saures schwefelsaures Kali.

Das dritte Schwefelkalium wird erhalten, wenn 100 Th. gewöhnliches wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Th. Schwefel, oder weniger, in einem gläsernen Gefäße bei anfangender Rothglühhitze so lange geschmolzen wird, bis alles Kochen durch das Entweichen des kohlen-sauren Gases aufgehört hat, und die Masse nun ruhig fließt. Dabei verbindet sich  $\frac{1}{10}$  des angewandten Schwefels mit dem Sauerstoff von  $\frac{1}{2}$  des angewandten Kalis zu Schwefelsäure, welche genau hinreicht, das rückständige  $\frac{1}{2}$  des Kalis zu sättigen. Daher wird immer, wenn Hepar durch Schmelzen des Schwefels mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde auf trockenem Wege hervorgebracht wird,  $\frac{1}{2}$  des angewandten Kalis in Schwefelkalium verwandelt. Diese Verbindung ist während des Schmelzens schwarz und undurchsichtig, wird aber während des Erkalstens leberfarbig, und dem gewöhnlichen Hepar vollkommen ähnlich. Setzt man dem kohlen-sauren Kali weniger als 58 Theile Schwefel zu, so bleibt ein Theil von jenem unzerlegt, und mischt sich während des Schmelzens vollkommen mit dem Schwefelkalium, so daß sich dieses sowohl mit kohlen-saurem als mit schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen läßt. Erhitzt man die Mischung von diesem Schwefelkalium mit kohlen-saurem Kali bis zum Weißglühen, so geräth sie wiederum ins Kochen; es entwickelt sich kohlen-saures Gas, und der Schwefel verbindet sich mit dem Kalium, indem die vorhergehende niedrigere Schwefelungsstufe hervorgebracht wird.

Das vierte Schwefelkalium wird gewonnen, indem man über glühendes schwefelsaures Kali einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, so lange als noch etwas Wasser durch die gegenseitige Wirkung des Gases und des Salzes gebildet wird. Das Schwefelkalium wird nach dem Erkalten durchsichtig, von einer sehr schönen, weinrothen Farbe. Es enthält 3mal so viel Schwefel als das erste.

Das fünfte Schwefelkalium wird erhalten, indem man Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über glühendes schwefelsaures Kali so lange leitet, bis kein kohlen-saures Gas mehr dadurch gebildet wird. Es wird auch erhal-

ten, wenn man kohlensaures Kali mit überschüssigem Schwefel zusammenschmelzt, und nach Verjagung des Ueberschusses des letztern Schwefelwasserstoffgas über das noch glühende Hepar leitet, bis alles damit vermischte schwefelsaure Kali vom Gase zerlegt worden ist. Dieses Schwefelkalinum gleicht im Aeußern dem gewöhnlichen Hepar und enthält 4mal so viel Schwefel als das erste.

Das sechste Schwefelkalinum wird erhalten, wenn das fünfte, mit mehr Schwefel gemischt, in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas gelind geglüht wird, so lange als noch etwas Schwefel abdestillirt. Es enthält 4mal so viel Schwefel als das erste.

Das siebente Schwefelkalinum wird erhalten, indem man 100 Th. kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Th. Schwefel zusammenschmelzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich. Die Entbindung des kohlen-sauren Gases macht die geschmolzene Masse sehr geneigt überzusteigen. War das kohlen-saure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlen-sauren Gase zugleich. Setzt man Schwefel im Ueberschusse zu, so wird dieses nach beendigter Verbindung abdestillirt. Man erhält, wie zuvor gesagt,  $\frac{1}{4}$  vom Kali in schwefelsaures Kali verwandelt, und  $\frac{3}{4}$  davon bilden ein Schwefelkalinum, worin das Metall mit 5mal so viel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Dieses stellt das gewöhnliche Hepar sulphuris dar. 100 Th. reines kohlen-saures Kali geben 162 $\frac{1}{2}$  Th. Hepar, wovon 31,5 schwefelsaures Kali und 131 Schwefelkalinum im Maximum sind. Es hat eine dunkle Leberfarbe, daher der Name Hepar.

Wir haben also hier nicht weniger als 7 Schwefelungsstufen des Kaliums kennen gelernt, in welchen sich der Schwefel wie 1, 2, 3, 3 $\frac{1}{2}$ , 4, 4 $\frac{1}{2}$  und 5, oder wie 2, 4, 6, 7, 8, 9 und 10 verhält. Ob die, welche 3 und 5 entsprechen, existiren oder nicht, ist noch unbekannt.

Wenn das Schwefelkalinum in Wasser aufgelöst wird, so kann es sich entweder ganz unverändert auflösen, oder das Kalium wird auf Kosten des Wassers in Kali verwandelt, indem der Wasserstoff sich mit dem Schwefel verbindet, und sich auf diese Weise schwefelwasserstoffsaures Kali bildet. Berzelius giebt der erstern Ansicht den Vorzug, wie bei allen übrigen Wasserstoff-säuren, und dieser Vorzug erscheint bestimmt hier deutlicher, als bei irgend einer andern wasserstoff-sauren Verbindung; denn im entgegen-gesetzten Falle müßten wir annehmen, daß es eben so viele Schwefelwasserstoff-säuren gäbe, als das Kalium Schwefelungsstufen hat, und jedes elektronegative Schwefelmetall, das mit dem ersten Schwefelkalinum eine in Wasser auflösbare Verbindung darstellt, sollte dabei auch eigene Wasserstoff-säuren bilden, die aus einem elektro-negativen Metall, Schwefel und Wasserstoff zusammengesetzt wären.

Das Schwefelkalinum kann nicht allein durch Schmelzen, sondern auch durch Kochen des Kalihydrats mit Schwefel hervorgebracht werden. Wenn trypallisiertes Kalihydrat bei gelinder Hitze mit einer Menge Schwefel

geschmolzen wird, die zu seiner Sättigung nicht hinreicht, so wird der Schwefel mit Gasenbindung aufgelöst. Das Aufbrausen wird nur durch entweichende Wasserdämpfe verursacht. Es scheidet sich eine Menge eines weißen Salzes ab, welches auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse schwimmt. Die geschmolzene Masse ist gelblich, wird aber während des Erstarrens mehr oder weniger roth, je nachdem der Ueberschuß an Kali größer oder geringer ist. Diese Farbe zeigt, daß hier das erste Schwefelkalkium gebildet worden ist, und daß der Schwefel das Kali, aber nicht das Wasser zersetzt hat; denn wäre hier ein wasserstoffgeschwefeltes Schwefelkalkium entstanden, so wäre die geschmolzene Masse farblos. Das auf der Oberfläche der geschmolzenen Mischung schwimmende Salz ist unterschwefligsaures Kali. Es ist durch Versuche ausgemittelt, daß bei der Bildung von Schwefelkalkium nie ein schwefligsaures Salz entsteht.

Wenn man Schwefel mit einer kaustischen Kalilauge kocht, so wird der Schwefel aufgelöst, die Flüssigkeit wird gelb, und enthält nun ein Gemenge von unterschwefligsaurem Kali mit Schwefelkalkium. Auch die geringste Menge von Schwefel färbt die Auflösung; es scheint also, als ob bei der Auflösung des Schwefels in einer Kalilauge mit überschüssigem Kali nicht das erste Schwefelkalkium gebildet würde, sondern eine höhere Schwefelungsstufe; aber welche, hat man durch Versuche nicht bestimmen können. Kocht man die Lauge mit mehr Schwefel, als sie aufzulösen im Stande ist, so bekommt man Schwefelkalkium im Maximum (das siebente);  $\frac{1}{2}$  das Kalis sind in Schwefelkalkium verwandelt, und  $\frac{1}{2}$  davon hat sich mit einer Menge unterschwefliger Säure verbunden, die 3mal soviel Sauerstoff enthält, als das Kali. Wird eine kochende concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalkium in ein flaches Gefäß ausgegossen, so trübt sie sich stark, und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluß der Luft, die einen Theil des Schwefelkalkiums in unterschwefligsaures Kali verwandelt, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in dem verschlossenen Gefäße, worin sie gemacht worden ist, abgekühlt, so erhält sie sich unverändert. Ob sie durch Abdampfung beim Abschlusse der Luft zur Krystallisation gebracht werden kann, scheint nicht untersucht zu seyn.

Das Schwefelkalkium im Maximum ist im Alkohol auflöslich. Die Auflösung kann durch Kochen mehr Schwefel auflösen; es ist aber nicht bestimmt, ob zufolge der Bildung einer noch höhern Schwefelungsstufe, oder nur durch das Auflösungsvermögen des Alkohols. Die gesättigte Auflösung mit Wasser gemischt trübt sich, und läßt Schwefel fallen.

Wenn eine Auflösung von Schwefelkalkium in Wasser der Luft ausgesetzt wird, so oxydiren sich gleichzeitig das Kalium und der Schwefel zu unterschwefligsaurem Kali, in welchem Säure und Basis gleiche Menge Sauerstoff enthalten. Die erste Schwefelungsstufe erhält sich dabei ungetrübt, aber alle die andern lassen den überschüssigen Schwefel fallen. So lange die Auflösung noch eine gelbe Farbe hat, bildet sich nur unterschwef-

ligsaures Kali; in dem Augenblicke aber, wo der Schwefel ausgefällt ist, oxydirt sich das unterschwefligsaure Kali zu schwefligsaurem, und dieses wiederum zu schwefelsaurem Kali; wobei die Flüssigkeit sich immer neutral verhält, weil in allen diesen drei neutralen Salzen das relative Verhältniß des Schwefels zum Kalium unveränderlich ist. — Eine Auflösung von Schwefelkalium in Alkohol in einer lose bedeckten Flasche hingestellt, setzt an der Oberfläche der Flüssigkeit unterschwefligsaures Kali in weißen Krystallen ab, bis endlich der Alkohol mit dem abgetriebenen Schwefel so angeschwängert ist, daß er nichts mehr davon aufzulösen vermag, in welchem Falle dann Schwefel und Salz zusammen krystallisiren. Hat man das zweite oder dritte Schwefelkalium in recht starkem Alkohol aufgelöst, so bekommt man viel krystallisirtes Salz, ehe noch der Schwefel anfängt abgetrieben zu werden.

Wenn nach diesen uns von Berzelius gewordenen Belehrungen über die verschiedenen Verbindungsstufen von Kalium und Schwefel und deren Verhalten wir zu unserm pharmaceutischen Präparate, nach den in der Pharmakopöe bestimmten Verhältnissen, zurückkehren, so ersehen wir aus dem Obigen, daß dasselbe in die dritte Schwefelungsstufe gehört, daß es aber ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Schwefelkalium, schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kali seyn muß. Zur Bildung der dritten Schwefelungsstufe erfordern 100 Th. wasserfreies kohlensaures Kali 58,22 Th. Schwefel, und das davon gebildete Gemenge besteht aus  $\frac{1}{2}$  Schwefelkalium und  $\frac{1}{2}$  schwefelsaurem Kali. Das dritte Schwefelkalium ist demnach  $KS^2 = 1093,411$ , und seine Bestandtheile sind hiernach berechnet: Kalium 44,80, Schwefel 55,20. Da nun das durch Zusammenschmelzen von 100 Th. kohlensaurem Kali mit 58,22 Th. Schwefel gewonnene Gemenge aus 3 Th. Schwefelkalium und 1 Th. schwefelsaurem Kali besteht, so müssen wir dasselbe folgendermaßen bezeichnen  $3KS^2 + K^2S = 4371,314$ , woraus als Bestandtheile durch Rechnung gefunden werden: 75,04 drittes Schwefelkalium und 24,96 schwefelsaures Kali. Diese Bezeichnung paßt aber nicht ganz für unser pharmaceutisches Präparat, da zu demselben 100 Th. kohlensaures Kali nur mit 50 Th. Schwefel zusammengeschmolzen werden, mithin nicht alles kohlensaure Kali zerfällt, sondern das unzersehte mit dem Schwefelkalium und dem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen wird.

Die officinelle Schwefelleber ist frisch bereitet dunkel braunroth; an der Luft wird sie schnell grünlich, feucht und zerfließt. Sie riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoffgas, was von der Einwirkung des kohlensauren Gases herrührt. Der Geschmack ist widerlich bitter, alkalisch und schweflig. Sie löst sich in 2 Th. Wasser völlig auf. Die Auflösung von dunkel gelbbrauner Farbe wird an der Luft trübe und läßt Schwefel fallen. Säuren entbinden daraus Schwefelwasserstoffgas, und scheiden einen weißen Schwefel (Schwefelmilch) aus; das Kalium wird nämlich auf Kosten des Wassers zu Kali oxydirt, damit es sich mit der (Sauerstoff-) Säure verbinden könne,

durch den Wasserstoff des zerlegten Wassers wird so viel Schwefel, als zur Bildung der ersten Schwefelungsstufe erforderlich ist, in Schwefelwasserstoff umgeändert, welcher gasförmig entweicht, der übrige Schwefel fällt, mit einem sehr geringen Theile Wasserstoff verbunden, als Schwefelmilch zu Boden. Diese Eigenschaften sind zugleich die Kennzeichen der Güte des Präparats. Ein nicht gehörig bereitetes oder schlecht aufbewahrtes Präparat wird, mit Säuren in Berührung gebracht, wenig Schwefelwasserstoffgas, dagegen schweflige Säure entweichen lassen, die sich durch ihren eigenthümlichen Geruch zu erkennen giebt. Die Schwefelleber zum Bade unterscheidet sich bloß dadurch, daß zu ihrer Bereitung weniger reine Materialien angewandt werden.

Die Schwefelleber wird bisweilen innerlich in der Auflösung, in Säften gegeben; ihrer leichten Zerseßbarkeit wegen muß nur soviel davon verordnet werden, daß es zum Verbrauch auf einen Tag ausreicht. Häufiger ist die Anwendung der Schwefelleber zu Bädern, um die Schwefelbäder der natürlichen Heilquellen zu ersetzen, welche man dadurch am besten nachahmen kann, daß man das Wasser mit etwas wenig Säure versetzt, und dann Schwefelleber und Kreide unter das Wasser mischt; es erfolgt eine ganz allmälige Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases und des kohlenfauren Gases, Bestandtheile der natürlichen Schwefelquellen, welche Gasarten sich dem Badewasser beimischen.

### Kali sulphuricum depuratum. Gereinigtes schwefelsaures Kali.

(Arcanum duplicatum dep. Tartarus vitriolatus dep. Sulphas kalicus depuratus.)

Gut krystallisirtes und sehr weißes rohes schwefelsaures Kali werde mit kaltem gemeinen Wasser abgewaschen und getrocknet.

Es kann auch aus der nach der Destillation der Salpetersäure zurückbleibenden Salzmasse bereitet werden. Diese löse in einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers durch Kochen auf, und neutralisire die etwa überschüssige Säure mit kohlenfaurem Kali. Dann werde die Flüssigkeit filtrirt, und nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht, welche getrocknet aufbewahre.

Es sey völlig neutral, von der Verunreinigung mit Kupfer und Zink, welche auf dieselbe Weise wie in dem rohen schwefelsauren Kali erforscht werden, gänzlich, von Eisen aber, welches durch Galläpfelinctur angezeigt wird, und auch von fremdartigen Salzen soviel als möglich frei.

Die Bereitung dieses Salzes gab zuerst Oswald Kroll im Jahr 1634 an, und benannte es Specificum purgans Paracelsi; erst späterhin wurde es unverdienter Weise nach Tachen, der die Bereitungsweise Kroll's weiter bekannt machte, Tartarus vitriolatus fixus Tachenii genannt. Er führte 2 Methoden, dieses Salz zu bereiten, an: nach der einen, durch Sättigung des Potaschenkalis mit Schwefelsäure, und nach der zweiten, durch Zerlegung des Eisenvitriols durch Potaschenauflösung, und Verdunsten der von dem Eisenoxide abfiltrirten Flüssigkeit. In der Mitte des 17. Jahrhunderts lehrte Georg Bussius, Leibarzt des Herzogs von Holstein-Gottorp, den Rückstand von der Bereitung des Scheidewassers zur Darstellung eines eigenen Salzes benutzen, welches anfangs den Namen Holsteinische Panacee, späterhin aber von Schröder und Nynsicht den Namen Arcanum duplicatum erhielt. Um das Jahr 1718 zeigte Stahl die Uebereinstimmung des Arcani duplicati mit dem Tartarus vitriolatus, welche beide Salze man bis dahin für wesentlich verschieden gehalten hatte. So wurde auch das Glaser'sche Polychrestsalz für ein besonderes Salz, nämlich für eine Verbindung von Kali mit schwefeliger Säure gehalten, bis man die Ueberzeugung gewann, daß es gleichfalls schwefelhaftes Kali sey. Das Sal polychrestum Glaseri wurde nämlich durch Verpuffen des Salpeters mit Schwefel erhalten.

Das schwefelsaure Kali findet sich in vielen Pflanzen, daher es auch in ziemlich bedeutender Menge in der rohen Potasche enthalten ist, und bei Reinigung derselben gewonnen werden kann. Es findet sich in Mineralwässern, auch in einigen thierischen Flüssigkeiten.

Zum pharmaceutischen Gebrauche kann dieses Salz aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden, indessen wird es so häufig als Nebenproduct gewonnen, daß die unmittelbare Bildung desselben unnöthig wird. Vorzüglich häufig wird es gewonnen in chemischen Fabriken als Rückstand bei der Bereitung des Scheidewassers, wobei zuletzt starke Glühhitze gegeben wird. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und aus der filtrirten Lauge das Salz durch Krystallisation gewonnen. Man erhält dieses Salz ferner bei Zerlegung des Bittersalzes durch kohlensaures Kali, bei Bereitung der Essigsäure aus dem essigsauren Kali; auch bei Bereitung der englischen Schwefelsäure. Der Preis des im Handel vorkommenden Arcanum duplicatum ist daher so billig, daß dasselbe, wenn es gehörig rein ist, mit Vortheil in den pharmaceutischen Gebrauch gezogen wird. Zeigt sich dasselbe bei der chemischen Prüfung rein, so reicht es hin, das Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser von den Schmutztheilchen zu befreien, und es wieder zu trocknen.

Das schwefelsaure Kali schießt in schiefen vierseitigen Prismen oder in doppelten sechsseitigen Pyramiden an, und zeigt oft, wenn das Anschiefen während allmählig vor sich gehender Abdampfung bei gelinder Wärme stattfindet, ein Funkeln auf dem Boden der Flüssigkeit, welches von den Krystallkörnern auszugehen scheint; der Lichtschein dabei ist blaßgelb, die klei-

nen Krystalle sind öfters un deutlich, und hängen in Bündeln zusammen. Spec. Gew. 1,73. Die Krystalle verändern sich nicht an der Luft, sie enthalten kein Krystallwasser. Der Geschmack ist scharf, bitterlich, salzig. 100 Th. Wasser lösen nach Gay-Lussac bei 0° R. 8,36 auf und bei jedem weitem Grad über 0 nehmen sie 0,2176 mehr des Salzes auf. Nach Brandes nehmen 100 Th. Wasser bei 10° R. 10, bei 25° 14, bei 30° 17, bei 35° 21,2, bei 40° 25, bei 45° 22, bei 70° 25 und bei 80° 26 Th. des Salzes auf. Es ist hiernach in Wasser etwas schwer auflöslich; in Alkohol ist es unauflöslich. Im Feuer knistern die Krystalle, und schmelzen erst bei einer sehr hohen Temperatur zu einer während des Erhaltens so dicht springenden Masse, daß sie ihren Zusammenhang verliert. Durch Glühen mit Kohle im bedeckten Tiegel wird es zerlegt und in Schwefelkalkium verwandelt. An mehrere Säuren tritt es die Hälfte Kali ab, und wandelt sich dabei in doppelt schwefelsaures Kali um. Nach einer Analyse von Wenzel besteht es aus 54,75 Kali und 45,25 Schwefelsäure, ist also zusammengesetzt aus 1 At. Kali (= 589,916) und 1 At. Schwefelsäure (= 501,165), und erhält die stöchiometrische Zahl  $K\ddot{S} = 1091,081$ ; das hiernach berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist 54,07 Kali und 45,93 Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Kali muß schön weiß, neutral, luft- und feuerbeständig seyn. Die Auflösung muß durch kohlen saures Kali oder Natron nicht getrübt werden; es soll nämlich ein schwefelsaures Kali vorkommen, welches als Nebenproduct bei der Fällung des Zinkoxydes aus der schwefelsauren Zinkauflösung durch kohlen saures Kali gewonnen wird, und das dann oft gefährliche Beimischungen von Zinkoxyd enthält. Diese Verunreinigung mit Zink wird auch dadurch herbeigeführt, daß die Scheidwasserbrenner zur Zerlegung des Salpeters sich des gemeinen Eisenvitriols, der gewöhnlich schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd enthält, bedienen, wo dann im Rückstande ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd bleibt. Dieses wird durch zugesetztes Kali oder Natron gefällt, und der Niederschlag ist dann in Ammoniak auflöslich; nimmt diese Auflösung eine blaue Farbe an, so ist das Salz auch durch Kupfer verunreinigt, welches aus der mit Säure neutralisirten Auflösung durch Blutlaugensalz rothbraun niedergeschlagen wird. Eisengehalt wird durch Gallustinctur, jede metallische Beimischung überhaupt durch schwefelwasserstoffhaltiges Schwefelammonium (hydrothion saures Ammoniak) angezeigt. Thonerde, die an Schwefelsäure gebunden, als Alaun sich auch als Verunreinigung dieses Salzes vorfindet, wird durch Ammoniak u. auch durch kohlen saures Kali abgetrieben.

Das schwefelsaure Kali wird in Pulverform und auch in der Auflösung verordnet; hinsichts der letzteren ist aber auf die Schwerlöslichkeit dieses Salzes Rücksicht zu nehmen. Weinsäure, Baryt-, Kalk-, Quecksilber- und Bleisalze dürfen nicht damit vermischt werden.

In dem schwefelsauren Kali ist, wie wir gesehen haben, 1 At. Kali mit 1 At. Schwefelsäure verbunden; dieses neutrale Salz kann aber noch

1 Mt. Schwefelsäure aufnehmen, und bildet dann das zweifach schwefelsaure Kali, Kali bi-sulphuricum, saures schwefelsaures Kali, Kali sulphuricum acidum. Auf 1 Mt. neutrales schwefelsaures Kali = 1091,081 wird demnach 1 Mt. Schwefelsäure = 501,165 oder auf 100 Salz 45,9 Säure genommen werden müssen. Da nun das Schwefelsäurehydrat, das Vitriolöl, in 100 Th. 81,5 trockner Schwefelsäure und 18,5 Wasser enthält, so sind die erforderlichen 45,9 trockner Säure in 56,4 Schwefelsäure enthalten; wir erhalten also das zweifach schwefelsaure Kali, wenn wir 56,4 concentrirte Schwefelsäure mit 2 Th. Wasser verdünnen und hierin 100 Th. einfach schwefelsaures Kali auflösen und krystallisiren.

Dieses Salz wurde zuerst von L<sup>w</sup>itz zur Gewinnung seiner concentrirten krystallisirbaren Essigsäure dargestellt. Eine Zeit lang hat es als ein Arcanum eine Rolle gespielt; ein angeblicher Baron von H<sup>i</sup>rtch verkaufte es nämlich unter dem Namen philosophisches Goldsalz (Sal Auri philosophicum) zu hohen Preisen. K<sup>l</sup>ap<sup>r</sup>oth untersuchte es, und deckte den Betrug auf.

Das zweifach schwefelsaure Kali schießt in Prismen an; es schmeckt sauer und fast beißend, schmilzt leicht, wird flüssig wie Del, und verliert durch starkes Glühen seinen Ueberschuß an Säure. Es verwittert an der Luft schwach auf seiner Oberfläche. Es ist in 2 Th. kalten Wassers löslich, von kochendem bedarf es etwas über die Hälfte. Löst man 1 Th. Salz in 1½ Th. Wasser in der Wärme auf, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil als einfach saures Salz heraus (Geiger in dessen Magazin IX. S. 251). Auch durch Alkohol wird aus der wässrigen Auflösung neutrales Salz gefällt. Es besteht nach Geiger aus: Kali 52,53; Schwefelsäure 54,77; Wasser 12,70, ist also zusammengesetzt aus 1 Mt. Kali (= 589,916), 2 Mt. Schwefelsäure (= 1002,350) und 2 Mt. Wasser (= 224,958), erhält also die stöchiometrische Zahl  $K\ddot{O}^2 + 2H = 1817,204$ . Das hiernach berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist 32,46 Kali, 55,16 Schwefelsäure und 12,38 Wasser.

Gewöhnlich wird zur Bereitung dieses Salzes auf 1 Th. neutrales schwefelsaures Kali ½ Th. concentrirter Schwefelsäure vorgeschrieben, und dieses der stöchiometrischen Rechnung nicht völlig entsprechende Verhältniß ist auch im Anhang der Pharmatopöe aufgenommen worden, in folgender Vorschrift:

\* Kali sulphuricum acidum. Saures schwefelsaures Kali.

(Bisulphas kalicus.)

Nimm: pulverisirtes gereinigtes schwefelsaures Kali  
zwölf Unzen,

Löse es auf in

sechs Unzen käuflicher rectificirter Schwefelsäure,

die mit

achtzehn Unzen destillirten Wassers vorher vorsichtig gemischt worden sind.

Die filtrirte Auflösung bringe nach den Regeln der Kunst in Krystalle und bewahre diese gut auf.

Sie müssen farblos, sehr sauer, an der Luft ein wenig verwitternd, und in zwei Theilen Wasser auflöslich seyn.

Die nöthigen Erörterungen über dieses Salz sind in dem Obigen bereits gegeben worden.

**Kali tartaricum.** Weinsäurehaltiges Kali.

(Tartarus tartarisatus. Tartarisirter Weinstein. Tartras kalicus.)

Nimm: kohlensaures Kali aus der Potasche, soviel als du willst.

Löse es auf in

dem Achtfachen heißen gemeinen Wassers.

Sehe nach und nach hinzu

gereinigten Weinstein,

bis das Aufbrausen aufhört. Die gebrüg neutralisirte Flüssigkeit dicke bei gelinder Wärme zur Trockne ein. Die Masse löse in zehn Theilen kalten destillirten Wassers

auf, und stelle es sechs und dreißig Stunden hindurch bei Seite. Dann werde die Flüssigkeit filtrirt, und bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Bewahre es in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Es sey ein sehr weißes Pulver, durchaus neutral, von metallischen völlig, von salzigen Unreinigkeiten, soviel als es erhalten werden kann, rei. Beigemischte Metalle, nämlich Eisen und Zinn, werden durch Schwefelwasserstoffammoniakflüssigkeit und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und Auflösung des Niederschlages in Schwefelwasserstoffammoniakflüssigkeit erkannt, die fremdartigen Salze bleiben entweder nach der Auflösung in vier oder zehn Theilen destillirten Wassers zurück, oder können auch durch die Auflösungen des salpetersauren Silbers, des salpetersauren Baryts und des oralsauren Ammoniaks erforscht werden.

Das neutrale weinsteinsaure Kali kannte Nicolaus Lemery 1675, und führte es unter dem Namen Sal vegetabile an. Bärhuse n führte es 1695 unter dem Namen Balsamus Samech Paracelsi, Tartarus tartarisatus und Tartarus solubilis an. Es scheint demnach, daß schon Paracelsus im 16. Jahrhundert dieses Salz unter obigen Namen gekannt habe. Boerhaave beschrieb 1732 dieses Salz unter dem Namen Tartarus tartarisatus, und lehrte es dadurch darzustellen, daß man 1 Th. weißen Weinstein mit 10 Th. Wasser in einem zinnernen Kessel zum Kochen bringen, und bis zur Sättigung eine Auflösung von kohlensaurem Kali (Oleum Tartari per deliquium) hinzutropfen, die Auflösung filtriren, bis zur Salzhaul abrauchen und durchs Abkühlen krystallisiren solle. Dabei bemerkte er, daß man dieses Salz wohl wegen seiner Auflöslichkeit Tartarus solubilis nennen könne. Spielmann lehrte 1763 dieses Salz, von ihm gleichfalls Tartarus solubilis genannt, durch Hineintragen des gepulverten gereinigten Weinstein in eine siedende Auflösung von Weinsteinkali bis zur Sättigung, Filtriren der Auflösung und Eindicken zur Trockne bereiten, welche Verfahrensart überall aufgenommen wurde. Die chemische Beschaffenheit dieses Salzes konnte erst nach der Entdeckung der Weinsäure durch Scheele 1769 erkannt werden.

Zur Vereitung dieses Salzes wird 1 Th. kohlensaures Kali mit 8 Th. Wasser in einem zinnernen Kessel übergossen, über Feuer aufgelöst, und die erhitzte Auflösung so lange mit pulverisirtem gereinigtem Weinstein versetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht, und die Flüssigkeit völlig neutral ist. Dieses Neutralisiren muß in einem geräumigen Gefäße unternommen, auch der Weinstein nur in kleinen Portionen zugesetzt werden, damit nicht durch die gasförmig entweichende Kohlen Säure, welche aus ihrer Verbindung mit dem Kali durch den Antheil Weinsäure, durch welchen das Kali in dem Weinstein zweifach weinsaures Kali ist, ausgeschieden wird, und welche das Aufbrausen bewirkt, ein Uebersteigen der Flüssigkeit herbeigeführt werde. Auf 1 Th. trocknes kohlensaures Kali kann man etwa 2½ Th. Weinstein rechnen. Während der Neutralisation scheidet sich weinsaure Kalkerde und Thonerde, letztere als ein schmutziger Schlamm, wenn bei der Reinigung des Weinsteines Thonerde angewandt worden war, aus dem Weinstein, und aus dem kohlen sauren Kali die gewöhnlich in demselben vorhandene Kieselerde ab, welche letztere sehr fein zertheilt als Kieselsäurehydrat niederfällt, in diesem Zustande aber die Poren des Filters verstopfen und die Arbeit sehr verzögern würde. Das Filtriren der heißen Lauge erfüllt aber auch nicht den Zweck, das Präparat von den fremdartigen Salzen, namentlich dem weinsauren Kalk, zu befreien, denn letzterer bleibt in der Auflösung. Kocht man reines neutrales weinsaures Kali, welches in seinem gleichen Gewichte Wasser gelöst worden, mit einer hinlänglichen Menge weinsauren Kalkes, so werden 26 bis 27 Procent des letztern, wie Hornemann (Berl. Jahrb. XXIV. 1. S. 81.) gezeigt hat, aufgelöst, und es scheidet sich beim Erkalten nichts aus, sondern die Lösung bleibt flüssig und klar.

Dieser Gehalt an weinsaurem Kalke setzt sich aber bis auf eine höchst geringe Spur ab, wenn man das Salz in der zehnfachen Menge kalten Wassers auflöst, und bei der gewöhnlichen Temperatur drei Tage hindurch stehen läßt. Beim Gefrierpunkte ist nur die sechsfache Menge Wasser und eine kürzere Zeit erforderlich. Dieses Verfahren gründet sich darauf, daß nur die concentrirte Lauge des neutralen weinsauren Kalis auf den weinsauren Kalk auflösend wirkt, daß die auflösende Kraft des ersteren Salzes auf das letztere aber durch Verdünnung der Lauge und durch Erniedrigung der Temperatur so sehr geschwächt wird, daß das ohnehin nur durch schwache chemische Verwandtschaft zusammenhängende Doppelsalz aus weinsaurem Kali und weinsaurem Kalke in seine Bestandtheile zerfällt, so daß das letztere Salz als für sich in Wasser unauf löslich allmählig krystallinisch sich ausscheidet. Nur wenn die Lauge dem Gefrierpunkte ausgesetzt werden kann, mag demnach die Menge des Auflösungsmittels etwas vermindert, bei der gewöhnlichen Temperatur aber muß die vorgeschriebene Menge Wasser zur Auflösung des eingedickten Salzes angewandt werden. Würde man weniger anwenden, so scheidet nicht aller weinsteinsure Kalk aus, sondern ein Theil bleibt in der Auflösung, und *Hornemann* fand, daß ein in einer gleichen Menge kalten Wassers aufgelöstes neutrales weinsaures Kali noch anderthalb Procent weinsauren Kalk enthalten kann. Die Lauge wird hierauf klar abgeseigt, filtrirt und wieder in einem zinnernen Kessel verdampft. Da die Verdampfung zur staubigen Trockne in einem zinnernen Kessel nicht ohne große Gefahr des Verschmelzens des letzteren bewirkt werden kann, eiserne Geschirre aber, die das Präparat sogleich eisenhaltig machen würden, nicht angewandt werden dürfen, so muß die Verdampfung zur Trockne unter stetem Umrühren in einer porzellanenen Schale geschehen, wozu man sich auch der emaillirten eisernen Geschirre bedienen kann, und das trockne Salz sogleich in einem gut zu verschließenden Glase aufbewahrt werden.

Das einfach weinsaure Kali stellt ein vollkommen weißes Salzpulver dar, welches schwer zum Krystallisiren zu bringen ist. Verdampft man die Auflösung bis zur Syrupsdicke, und stellt sie bei mäßiger Wärme zur Krystallisation hin, so erfolgt diese nach mehreren Tagen, und das Salz schießt in farblos durchsichtigen, geraden rhombischen Säulen mit zwei Flächen zugespitzt an, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten, an der Luft aber feucht werden. Es schmeckt mild salzig, etwas bitterlich. An der Luft wird es feucht, ohne völlig zu zerfließen. In Wasser ist es sehr auflöslich; bei der gewöhnlichen Temperatur löst es sich in 3—4 Th. Wasser vollkommen auf, von siedendem Wasser braucht es weniger als sein eigenes Gewicht. Die wäßrige Auflösung ist der freiwilligen Zersetzung unterworfen. Von kochendem Alkohol bedarf es zu seiner Auflösung 240 Th. In der Glühhitze wird es zerstört, und hinterläßt eine Kohle, welche beim Auslaugen kohlen-saures Kali liefert. Es wird fast durch alle Säuren zerlegt, die ihm einen Antheil Kali entziehen, und doppeltweinsaures Kali (Weinstein) erzeugen. Es besteht nach *Berzelius* aus 41,31 Kali und

DulFs preuß. Pharmak. II.

58,69 Weinsäure und ist zusammengesetzt aus 1 Mt. Weinsäure (= 856,947) und 1 Mt. Kali (= 586,916), erhält also die stöchiometrische Zahl  $K\dot{T} = 1426,863$ , woraus sich durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile findet: Kali 41,54; Weinsäure 58,66.

Wenn das Präparat von der gehörigen Güte ist, so ist es weiß, nicht aber braun gefärbt. Es muß sich in der angegebenen Menge Wasser vollkommen auflösen, und sich neutral zeigen. Schüttelt man das Salz mit vier Theilen kalten Wassers, so werden die schwer auflösblichen fremdartigen Salze, wenn diese in bedeutender Menge vorhanden sind, unauflöslich bleiben, aus der mit zehn Theilen Wasser gemachten Auflösung scheidet der etwa dartin enthaltene weinsaure Kalk in der Ruhe aus. In der mit Salpetersäure versetzten und von dem niedergefallenen Weinstein abgeforderten Flüssigkeit dürfen salpetersaure Baryt-, salpetersaure Silberauflösung und oralsaures Kali nicht bedeutende Niederschläge hervorbringen; geringe Trübungen sind der medicinischen Anwendung des Salzes nicht hinderlich. Von metallischen Beimischungen werden Zinn und Kupfer durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gefällt, ersteres aber durch im Ueberschuß zugesetztes wasserstoffschwefliges Schwefelammonium (hydrothionsaures Ammoniat) wieder aufgelöst; durch dieses letztere Reagens wird auch das Eisen aus der Salzauslösung gefällt. Eisen wird ferner durch Galläpfeltinctur blauschwarz, durch Epaneisensakium berlinerblau, Kupfer durch das letztere Reagens braunroth niedergeschlagen.

Dieses Salz findet in der Heilkunst häufige Anwendung zum inneren Gebrauche. Es kann in Pulver- und Pillenform verordnet werden, nur muß die Feuchtigkeit der Luft durch gut verstopfte Gläser abgehalten werden. Sehr zweckmäßig wird es daher in der Auflösung gegeben, diese darf jedoch nicht auf zu lange Zeit ausreichen, weil das Salz in der Auflösung mit der Zeit eine Zersetzung erleidet. Es dürfen ferner nicht freie Säuren, oder diese enthaltende Stoffe, als Pulpa Tamarindorum u. dgl. zugesetzt werden, ja es wird dieses Salz selbst durch die mehresten Neutral- und Mittelsalze, als Glaubersalz, Kochsalz, Bittersalz u. s. w. zerlegt, wegen der großen Neigung der Weinsäure, mit dem Kali sich im Ueberschusse zu verbinden und Weinstein zu erzeugen, der hierdurch frei gewordene Antheil Kali wirkt nun zersetzend auf die Salze, so daß z. B. bei der Vermischung von einfach weinsaurem Kali mit Bittersalz ein Gemenge entsteht aus Weinstein, schwefelsaurem Kali und Bittererde.

### Linimentum Aeruginis. Grünspanliniment.

(Oxymel Aeruginis. Grünspanauerhonig.)

Nimm: gepulverten Grünspan drei Unzen,

Essig zwei Pfund.

Koche, bis ungefähr der dritte Theil Essig übrig ist. Filtrire und setze hinzu

## Linimentum ammoniatum — camphoratum 515

abgeschäumten Honig zwei Pfund.

Sie werden bis auf zwei Pfund verdampft. Bewahre es auf, verwirf aber dasjenige, welches längere Zeit aufbewahrt eine zu große Menge Kupferoxyd fallen gelassen hat.

Diese Zusammensetzung führt auch noch bisweilen den Namen: Aegyptische Salbe, Unguentum aegyptiacum, sie scheint demnach aus Aegypten herzustammen. Der Name kommt zuerst vor in den Schriften des Mesue, welcher im 9. oder 11. Jahrhundert nach Christi Geburt lebte.

Wenn der Grünspan mit Essig gekocht wird, so erfolgt eine völlige Auflösung desselben bis auf die beigemengten Unreinigkeiten. Die filtrirte Auflösung enthält also essigsaures Kupferoxyd, und zeigt die bekannte grüne Farbe desselben. Der Honig (und auch der Zucker) äußert aber eine oxydirende Wirkung auf metallische Salze, daher wird auch das essigsaure Kupferoxyd beim Kochen mit Honig zerlegt, und Kupferoxydul in Verbindung mit veränderter Honigsubstanz als ein voluminöser flockiger Niederschlag ausgeschieden (vergl. 1. Th. S. 31.), die grüne Farbe der Mischung wird also schon während des Kochens in eine braune umgeändert. Beim Dispensiren dieses äußerlichen Mittels wird häufig, um den Bodensatz wieder in Mischung zu bringen, mit einem eisernen Spatel umgerührt, hierdurch aber allmählig eine Reduction des Kupferoxyduls herbeigeführt, so daß der Niederschlag gewöhnlich auch, bald mehr bald weniger, höchst fein zertheiltes metallisches Kupfer enthält. Man begegnet diesem Uebelstande, wenn man diese Mischung in einem Stöpselglaste, welches das Umkütteln derselben gestattet, aufbewahrt.

### \*Linimentum ammoniatum. Ammoniakliniment.

(Linimentum volatile. Flüchtiges Liniment.)

Nimm: Provençer- oder Mohndl, beide hinreichend frisch und geruchlos, drei Unzen,

Neßammoniakflüssigkeit eine Unze.

Sie werden in einem gläsernen Gefäße geschüttelt, bis sie sich vollkommen vereinigt haben werden.

Es sey dickflüssig, und scheidet sich bei Seite gestellt, nicht.

### \*Linimentum ammoniato-camphoratum. Campherhaltiges Ammoniakliniment.

Nimm: Provençer- oder Mohndl, beide sehr frisch und geruchlos, zwei Unzen,

Campherdl,

Neßammoniakflüssigkeit, von jedem eine Unze.

## 516 Liniment. saponato-ammoniat. — camphorat.

Sie werden in einem gläsernen Gefäße geschüttelt, bis sie sich vollkommen vereinigt haben werden.

Es sey wie das vorhergehende.

Das Aëhammoniak bildet mit den fetten Oelen dicke salbenartige Mischungen, die nicht zu den eigentlichen Seifen gezählt werden können, da das in vielem Wasser aufgelöste äzende Ammoniak nicht mit einer gleichen Kraft auf die fetten Stoffe einwirkt, wie die fixen Alkalien, und daher dieselben nur dann in Del- und Talgsäure umzuwandeln vermag, wenn es Monate lang in einem verstopften Glase mit den fetten Stoffen in Berührung bleibt. Wegen des flüchtigen äzenden Ammoniaks müssen von diesen Mischungen nicht große Vorräthe gehalten werden. Das Campherliniment enthält in vier Unzen eine Drachme Campher. Das nach der Pharmacopoea Borussica castrensis bisher bereitete Campherliniment enthielt in jeder Unze eine Drachme Campher.

### \*Linimentum saponato-ammoniatum. Seifenhaltiges Ammoniakliniment.

Nimm: Hausseife anderthalb Unzen.

Löse sie auf in

drei Pfunden gemeinen Wassers, und  
zwei Pfunden Kornbranntwein.

Drei Theile von dieser Auflösung mische mit  
einem Theile Aëhammoniakflüssigkeit.

### Linimentum saponato-camphoratum. Seifenhaltiges Campherliniment.

(Balsamum Opodeldoc.)

Nimm: getrocknete weißeste Hausseife,

— — weiße spanische Seife, von jeder  
anderthalb Unzen,

Campher drei Drachmen.

Löse sie in einem gläsernen Kolben bei gelinder Wärme auf in  
zwanzig Unzen höchst rectificirten Weingei-  
stes.

Die noch warme Auflösung filtrire. Dann setze hinzu:

Thymianöl eine halbe Drachme,

Rosmarinöl eine Drachme,

Aëhammoniakflüssigkeit drei Drachmen.

Die Flüssigkeit werde in gut verschlossenen Gläsern abgekühlt, und dann einer gallertähnlichen Masse gleichend in denselben aufbewahrt.

Es sey im frischen Zustande gelb, halbdurchsichtig und opalisirend, mit der Zeit undurchsichtig, weißlich, keine oder doch nur sehr wenige Krystalle enthaltend.

Bei der Bereitung hat man bei genauer Befolgung der Vorschrift darauf zu sehen, daß die Auflösung der Seife in gelinder Wärme erfolgt sey; unzweckmäßig ist es, hierzu große Hitze anzuwenden. Die Hausseife enthält thierische Gallerte, welche zum Theil das Gerinnen der Auflösung beim Erkalten zur Gallerte bewirkt, daher die spanische Seife allein, wenn sie gleich reiner ist, nicht zur Darstellung des Opodeldoc benutzt werden kann. Zum Filtriren der Auflösung ist ein doppelter mit einem Deckel verschlossener Trichter von Blech sehr zweckmäßig, dessen äußerer Raum mit heißem Wasser gefüllt wird, welches, wenn es erkaltet, durch einen unten befindlichen Krahn wieder abgelassen und durch frisches heißes Wasser ersetzt werden kann. Durch diese leicht zu beschaffende Vorrichtung, von der auch in *Buchner's Repert.* XXVII. S. 249. eine Beschreibung und Abbildung gegeben ist, wird das Erstarren der zu filtrirenden Flüssigkeit und zugleich auch das Entweichen der flüchtigen Theile verhindert. In der Masse erzeugen sich beim Erkalten gern sternförmige Krystalle, deren Entstehen man ziemlich dadurch vermeiden kann, daß man die Masse schnell abkühlt, also daß man die damit gefüllten Gläser in recht kaltes Wasser stellt. Diese Sternchen im Opodeldoc sind nach Versuchen von Schwab (*Brandes's Archiv* XX. S. 174.) stearinsaurer Kalk. *Desmarrest* erklärt sie für stearinsaures Natron, welches ohne Gegenwart von Wasser nicht anschießt, daher sie nicht entstehen, wenn die Seife in wasserfreiem Alkohol aufgelöst worden, weil das Salz dann kein Krystallwasser vorfindet. Um einen ganz krystallfreien Opodeldoc zu bereiten, giebt *Enzmann* (*Erdmann's J. für techn. Ch.* I. S. 153.) folgende Vorschrift: Gute aus Talg bereitete Hausseife wird in 15 Th. Flußwasser aufgelöst, und eine halbe Stunde gekocht, dann wird  $\frac{1}{2}$  von dem Gewichte der Seife Kochsalz zugesetzt. Nachdem alles langsam und vollkommen erkaltet ist, wird die Seife in Stücke zerschnitten, und von der Lauge abgefondert. Die Lauge gießt man durch ein leinenes Tuch, um die noch schwimmenden Seifenstöcke zu gewinnen. Dieses Verfahren wird mit der Seife 2 — 3mal oder so oft wiederholt, bis die abgelassene Salzlauge ungefärbt erscheint. Dann löst man die Seife noch einmal in ihrem etwa gleichen Gewichte Wasser auf, und setzt für jedes Pfund derselben sechs Drachmen phosphorsaures Natron zu, welches vorher ebenfals in Wasser aufgelöst worden. Das Ganze läßt man nun einige Zeit vorsichtig kochen, dann setzt man mehr Wasser zu, und salzt sie zum letztenmale ab. Die erkaltete Seife wird nun in dünne Stücke zer-

schnitten, so scharf als möglich getrocknet, und ist so zur weiteren Verarbeitung zu Spodeldoc fertig. Durch das phosphorsaure Natron werden alle Kalktheilchen entfernt, indem unauflöbliche phosphorsaure Kalkerde gebildet wird. Das nochmalige Auflösen und Absalzen hat bloß den Zweck, alle färbenden Stoffe aus der Seife zu entfernen. Der daraus bereitete Spodeldoc wird rein opalisirend, und er wird desto schöner, je stärker der Weingeist ist, den man anwendet. Nachdem die Auflösung filtrirt ist, wird sie mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, daß der Spodeldoc vorschriftsmäßig wird. Der hiernach bereitete Spodeldoc ist milchweiß, und von allen mit bloßem Auge erkennbaren Krystallisationen frei.

Man bewahrt den Spodeldoc in weitmündigen, gut verstopften und mit Blase verbundenen Gläsern an einem kühlen Orte auf, und verhütet durch gute Aufbewahrung, daß er seine Durchsichtigkeit verliere.

### Liquor Ammonii acetici. Essigsäure Ammoniakflüssigkeit.

(Liquor Acetatis ammoniaci.)

Nimm: Aetzammoniakflüssigkeit soviel als du willst.  
Sehe hinzu

concentrirten Essig, soviel als zur Neutralisation erfordert wird.

Bewahre sie in gut verstopften Gefäßen auf.

Sie sey klar, farblos, von nicht empyreumatischem Geruche und Geschmache, völlig sich verflüchtigend, und soviel, als es erhalten werden kann, neutral. Man hüte sich vor den im concentrirten Essig und in der Aetzammoniakflüssigkeit bisweilen vorkommenden Verunreinigungen. Spec. Gew. = 1,030 — 1,040.

Boerhaave beschrieb zuerst 1732 das essigsäure Ammoniak seiner Mischung und seinem medicinischen Gebrauche nach. Er lehrte es aus der stärksten und reinsten Essigsäure und aus dem kohlen-säuren Ammoniak oder dessen Auflösung bereiten. Minderer, der den Gebrauch dieses Arzneimittels vorzüglich in Schottland empfahl, genoß unverdienterweise die Ehre, für den Erfinder gehalten zu werden, so daß diese Mischung nach seinem Namen Spiritus s. Liquor Mindereri genannt wurde. Diese Mischung fiel aber immer verschieden an Salzgehalt und mithin auch an Wirkung aus, je nachdem die angewandte Essigsäure und Ammoniakauflösung an Gehalt verschieden waren; mehrere Chemiker bemühten sich daher, dieselbe von einem reichlichen stets bestimmten Salzgehalte darzustellen. Baumé schlug 1773 vor, die durchsättigten des kohlen-säuren Ammoniaks mit destillirtem Essige bereitete Flüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, allein es zeigte sich, daß das essigsäure Am-

moniak in der Hitze zerseht, zuerst das Ammoniak und hernach die Essigsäure verflüchtigt werde. Wenzel hatte 1771 schon vorgeschlagen, 2 Th. Bleizucker und 1 Th. Salmiak, innig gemengt, mit einander einer trocknen Destillation zu unterwerfen, welches Verfahren aber keinen Beifall finden konnte. Im Jahr 1799 schrieben die Herausgeber der preussischen Pharmacopöe eine Bereitungsweise vor, die mit dem gemeinsten Beifalle aufgenommen wurde, da man das hiernach bereitete essigsaure Ammoniak im concentrirten und möglichst gleichförmigen Zustande erhielt, welche Vorschrift auch in die späteren Ausgaben der Pharmacopöe überging, und darin bestand, daß drei Unzen trocknes kohlenfaures Ammoniak mit eilf Unzen oder der erforderlichen Menge concentrirten Essigs gesättigt, hierauf mit soviel destillirtem Wasser verdünnt werden sollten, daß das Gewicht des Ganzen vier und zwanzig Unzen betrage. Es war hiernach auf jede Unze der Flüssigkeit eine Drachme kohlenfaures Ammoniak zu berechnen.

Unsere jetzige Pharmacopöe hat diese Bereitungsweise nicht mehr aufgenommen, sondern dagegen vorgeschrieben, die Aetzammoniakflüssigkeit mit concentrirtem Essige zu neutralisiren. Diese Abänderung der Bereitungsweise ist ohne Zweifel durch die vorkommende Verschiedenheit des kohlenfauren Ammoniaks an wirklichem Ammoniakgehalte veranlaßt worden (siehe Ammonium carbonicum depuratum); doch ist diese Verschiedenheit in der That nicht sehr groß, da das im Handel vorkommende kohlenfaure Ammoniak in derben festen Massen unter einander übereinstimmt. Die nach der bisherigen Vorschrift bereitete essigsaure Ammoniakflüssigkeit enthielt auch noch immer, wenn sie nicht absichtlich erwärmt worden war, etwas Kohlenensäure, welche dieser Flüssigkeit einen besondern Geruch und Geschmack ertheilte. Bei Anwendung der Aetzammoniakflüssigkeit, die nach der von der Pharmacopöe gegebenen Vorschrift bereitet, so ziemlich stets von gleicher Beschaffenheit und Stärke seyn muß, wird eine essigsaure Ammoniakflüssigkeit erhalten werden, von der anzunehmen ist, daß sie noch größere Uebereinstimmung in Rücksicht des Salzgehaltes zeigen werde, als das nach der bisherigen Vorschrift bereitete Präparat, um so mehr als die Bestimmung des specifischen Gewichts, welche bei dem vorigen Präparate nur nach Verflüchtigung der Kohlenensäure durch Erwärmung anwendbar war, hier als Maßstab für den Salzgehalt dient.

Das essigsaure Ammoniak ist ein Salz, welches sich nicht leicht in fester Gestalt darstellen läßt. Man erhält dasselbe, wenn trocknes essigsaures Kali oder essigsaurer Kalk mit gleichen Theilen gepulverten Salmiaks zusammengemengt und destillirt wird. Das Chlorkalium oder das Chlorcalcium bleibt in der Retorte zurück, und das essigsaure Ammoniak geht in fester Gestalt in die Vorlage über. Löst man das trockne Salz in einer verschlossenen Flasche in heißem Wasser bis zur vollen Sättigung auf, und läßt es dann langsam abkühlen, so schießt es in langen nadel förmigen Krystallen an, die an der Luft schnell feucht werden. Man kann diese Kry-

stalle auch erhalten, wenn man eine sehr starke Essigsäure mit trockenem kohlensaurem Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit unter den Recipienten einer Luftpumpe mit einer Schale voll Schwefelsäure einschließt, und die Luft auspumpt. Durch Verdunstung einer mit gewöhnlicher, selbst etwas concentrirter Essigsäure und kausischem Ammoniak bereiteten Salzlösung läßt sich dieselbe nicht gut concentriren, weil das Salz theils mit dem Wasser zugleich verfliegt, theils Ammoniak verliert. Es wird das essigsäure Ammoniak daher in flüssiger Gestalt bereitet. Es ist dann eine wasserhelle Flüssigkeit von schwach erwärmendem und etwas stechend salzigem Geschnade, von nicht brenzlichem Geruche und neutral. Durch Schwefelsäure wird Essigsäure, durch Alkali Ammoniak entwickelt. Es verflüchtigt sich vollkommen. In einer angefüllten Flasche an einem kühlen Orte aufbewahrt, zerfällt es sich nicht, aber in einer halbvollen Flasche einer veränderlichen Temperatur ausgefetzt, wird die Säure zerlegt und kohlen-saures Ammoniak gebildet. Horst (Brandes's Archiv IV. S. 259.) fand nach einem halben Jahre einen in der Flüssigkeit schwimmenden Körper (der Essigmutter ähnlich) und die Flüssigkeit reagirte nun alkalisch.

Ein gutes Präparat muß die angegebenen Eigenschaften, und ein specifisches Gewicht von 1,030 — 1,040 zeigen. Seine Neutralität erkennt man daran, daß es weder Lackmuspapier röthet noch Kurkumepapier bräunt, auch mit Säuren nicht aufbraust. Letztere Probe ist nicht zu übersehen, denn, wenn es aus kohlen-saurem Ammoniak mit schwachem destillirtem Essig bereitet worden ist, so kann leicht zweifach kohlen-saures Ammoniak in der Flüssigkeit gebildet worden seyn, die neutrales essigsäures und zweifach kohlen-saures Ammoniak enthält, und dann weder auf Lackmus- noch auf Kurkumepapier reagirt. Durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser darf es nicht braun oder schwarzbraun gefärbt und gefällt werden, wodurch Kupfer oder Blei oder Zinn (letzteres aus destillirtem Essig) angezeigt würde. Ist Kupfer vorhanden, so entsteht in der mit sehr wenig concentrirtem Essig versetzten Flüssigkeit mit Cyaneisenkalium ein rother Niederschlag, auch scheidet ein hineingestellter blanker Eisenstab regulinisches Kupfer aus. Ist der entstehende Niederschlag weiß, so rührt er von Zinn her, und man findet dann auf dem Boden des Gefäßes einen weißen Schlamm ausgeschieden. Essigsäure Silber- und essigsäure Barytauslösung dürfen keine Trübung hervorbringen. Paff (Schw. Jahrb. f. Ch. u. Ph. XIV. S. 490.) fand gelegentlich bei einer Untersuchung einen Hinterhalt von unterschwefliger Säure; Bleisalze gaben einen weißen, Kupfersalze einen grünen, bald rothbraun werdenden Niederschlag; Silberlösung trübte dieselbe anfangs weiß, die Farbe wandelte sich schnell durch Röthlichbraun in Dunkelbraun und in Schwarz um. Diese Verunreinigung wurde von Paff dem Schwefelwasserstoffgase zugeschrieben, welches wahrscheinlich in die Essigsäure geleitet worden war, um dieselbe auf Bleigehalt zu prüfen; er überzeugte sich jedoch später (ebend. XXV. S. 237.), daß die Ursache in dem kausischen

Ammonium carbonicum liege, welches, aus verschiedenen Apotheken entnommen, bei der Prüfung nicht nur ziemlich viel schwefelsaures Ammoniak, sondern auch unterschwefligsaures Ammoniak enthielt.

Die essigsaure Ammoniakflüssigkeit findet häufige innere Anwendung, und wird als Spiritus Mindereri mit der gleichen Menge destillirten Wassers verdünnt dispensirt. Es müssen hierbei sowohl starke Säuren als Alkalien vermieden werden; auch viele Mittelsalze, die eine stärkere Säure enthalten, wie schwefel-, salpeter- und salzsaure Erd- und Mittelsalze, veranlassen Zersetzen, und Bildung neuer Salze.

**Liquor Ammonii anisatus. Anishaltige Ammoniakflüssigkeit.**

(Spiritus Salis ammoniaci anisatus.)

Nimm: höchstrectificirten Weingeist zwölf Unzen,  
Anisöl drei Drachmen.

Zu den Aufgeldsten setze hinzu

Achammoniakflüssigkeit drei Unzen.

Sie sey klar, gelblich und völlig sich verflüchtigend. Spec.

Gew. = 0,875 — 0,885.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**\*\*Liquor Ammonii foeniculatus. Fenchelhaltige Ammoniakflüssigkeit**

(Spiritus Salis ammoniaci foeniculatus.)

aus dem Fenchelöle.

Die Auflösung der Oele in dem Alkohol muß vollständig erfolgt seyn, ehe die Achammoniakflüssigkeit zugesetzt wird. Beide Flüssigkeiten müssen klar und durchsichtig, und erstere von heller gelblicher Farbe seyn. In Wasser getropfelt machen sie dasselbe durch das dann ausscheidende ätherische Oel milchig. Auch in der Kälte scheiden sich die Oele aus der Flüssigkeit aus, und bilden durch die ganze Flüssigkeit feine Krystalle, die aber in der Wärme wieder verschwinden.

**Liquor Ammonii carbonici. Kohlensäure Ammoniakflüssigkeit.**

(Spiritus Salis ammoniaci aquosus. Liquor Carbonatis ammoniaci.)

Nimm: gereinigtes kohlensaures Ammoniak einen  
Theil,

destillirtes Wasser fünf Theile.

Löse auf und gieße klar ab.

Sie sey klar, farblos, völlig sich verflüchtigend, und von fremdartigen Stoffen frei, was so, wie bei dem rohen kohlen-sauren Ammoniak angeführt worden ist, erforscht wird. Spec. Gew. = 1,050 — 1,060.

Wird diese Auflösung des kohlen-sauren Ammoniaks in Wasser mit Alkohol versetzt, so fällt die bei den alten Aerzten beliebte und berühmte Ossa Helmontii nieder. Dieser Niederschlag ist zweifach kohlen-saures Ammoniak (Schw. Jahr. XXIII. S. 123.), indem das in Alkohol un-auslöslliche anderthalb kohlen-saure Ammoniak zerfällt in reines Ammoniak, welches in Weingeist auslösllich ist, und in zweifach kohlen-saures Salz. Der sehr fein zerkleinerte Niederschlag wird durch ein Filtrum abgesehieden und zwischen Löschpapier getrocknet.

### Liquor Ammonii caustici. Nehende Ammoniakflüssigkeit.

(Spiritus Salis ammoniaci cum Calce viva paratus. Liquor Ammonii.)

Nimm: gebrannten Kalk ein Pfund.

Er werde mit einer hinreichenden Menge warmen Brunnen-wassers besprengt, damit er in Pulver zerfalle. Diesem, wenn er in eine gläserne Retorte oder in eine Destillirblase, die mit zinnernem Helme und zinnerner Kühlröhre versehen ist, geschüt-tet worden, setze hinzu

zerriebenen rohen Salmiak ein Pfund,  
Brunnenwasser vier Pfund.

Sogleich werde eine weite Vorlage angefügt, die ein Pfund destillirtes Wasser enthält. Nachdem die Fugen gut verklebt worden, werden ge-lind zwei Pfund überdestillirt, so daß drei Pfunde Flüssig-keit sind.

Sie sey klar, farblos, von salzsaurem Ammoniak, Kalkerde und Metallen gänzlich, von Kohlen-säure soviel als möglich frei und völlig sich verflüchtigend. Die ersteren werden nach der Neu-tralisation mit Salpetersäure durch salpetersaure Silber- und oralsaure Ammoniakauflösung, die Metalle durch schwefelwasser-stoffhaltiges Wasser erforscht. Die Kohlen-säure verräth sich auf den Zusatz von Kalkwasser durch einen Bodensatz. Spec. Gew. = 0,965 — 0,975.

Diejenigen, die mit schicklichen Geräthen versehen sind, mögen auf folgende Weise verfahren:

Nimm: rohen Salmiak, in das feinste Pulver zerrieben,  
zwei Theile,  
gebrannten Kalk, außs feinste zerrieben, drei  
Theile.

Mische sie in einer Retorte, in deren Hals eine gläserne, mit einem verlängerten Rohre versehene Vorlage angefügt ist, dann geschehe die Destillation bei allmählig verstärktem Feuer, und das sich entwickelnde Gas werde (wie es schon bei Acidum muriaticum angegeben ist) in destillirtem Wasser, welches fortwährend sehr kalt erhalten werden muß, aufgefangen. Wenn das Wasser nicht weiter Gas aufzunehmen vermag, werde an die Stelle desselben frisches Wasser gesetzt. Wenn dieses nach beendigter Destillation noch nicht gesättigt zurückbleibt, so kann es durch eine neue Operation gesättigt werden. Das spec. Gew. sey = 0,9166, was zum medicinischen Gebrauche verdünnt werden muß, daß es = 0,965 bis 0,975 sey.

Man hüte sich, daß sie nicht von brenzlich-öligem Geruche sey, welcher entsteht, wenn der Salmiak oder der gebrannte Kalk mit irgend einer verbrennlichen Materie gemischt gewesen seyn sollte.

Daß Basilius Valentinus das kohlen saure Ammoniak schon im 15. Jahrhundert gekannt habe, ist dort erwähnt worden.

Das ätzende Ammoniak scheint erst von Black im Jahr 1756 durch Aetzalk dargestellt und von dem kohlen sauren Ammoniak unterschieden worden zu seyn, obgleich schon Robert Boyle im 17. Jahrhundert gezeigt hatte, daß es flüchtige ächte Laugen salze gäbe, welche mit Säuren nicht aufbrausten. Die Unbekanntschaft jedoch mit den Gasarten, besonders dem kohlen sauren Gase, hinderte die richtige Erkenntniß des Unterschiedes zwischen reinem und kohlen saurem Ammoniak, daher erst Black die bisherigen Vorstellungen darüber berichtigen konnte. Wiegleb verbesserte 1781 das von Black befolgte Verfahren dadurch, daß er den Aetzalk vorher mit Wasser löschte und in einen Brei verwandelte. Göttling schlug 1795 vor, ein Gemenge aus 1 Th. Salmiak und 2 Th. fein gepulverten Aetzalks ohne Zusatz von Wasser in einer Retorte zu erhitzen, und das dadurch sich gasförmig entwickelnde Ammoniak vermittelst einer in die Oeffnung der Retorte gekitteten Glasröhre in eine bestimmte Menge Wasser, die in einer andern tubulirten Retorte befindlich, durch den Tubulus zu leiten, dadurch zu flüssigem Ammoniak zu verdichten, und das Zurücktreten

der Flüssigkeit durch eine Sicherheitsröhre zu verhindern. 1794 erklärte van Mons dieses Verfahren für unpraktisch, weil sich auf diesem Wege nur wenig Ammoniakgas mit dem Wasser in Verbindung bringen lasse, und schlug vor, zur Bewirkung der schnellern Verbindung des Ammoniakgases die Röhre bis in das in der Vorlage befindliche Wasser zu leiten. Dingley zu Augsburg machte 1801 das bereits von vielen Apothekern befolgte Verfahren bekannt, nach welchem  $3\frac{1}{2}$  Th. Kalk in einer kupfernen Blase mit 10 Th. Wasser gelöscht, hierauf 2 Th. Salmiak zugesetzt, und sodann nach aufgesetztem gut lutirtem zinnernem Helme das Ammoniak entwickelt und durch eine zinnerne Kühlröhre in die mit etwas Wasser versehene Vorlage, aber nicht unmittelbar ins Wasser selbst geleitet wurden. 1803 beschrieb Bucholz sein Verfahren, darin bestehend, daß 16 Th. Aeskalk zum dünnen flüssigen Breie gelöscht und in einen geräumigen Kolben geschüttet, dann 16 Th. Salmiak hinzugegeben, ein Helm aufgefittet, und die an diesen aufgesetzte Glasröhre auf den Boden einer geräumigen Vorlage geführt werden sollte, welche 24 Th. destillirtes Wasser enthielt; die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit in der Vorlage 48 Unzen beträgt.

Wenn die Aeskammoniakflüssigkeit aus Glasgeräthen destillirt werden soll, so kann man sich der eben beschriebenen von Bucholz angegebenen Vorrichtung bedienen, die Feuerung muß aber so regulirt werden, daß das Gas nicht zu stürmisch übergehe, die Entwicklung des Gases jedoch auch nicht aufhöre, weil sonst, durch Entstehung eines luftleeren Raumes, die Flüssigkeit in den Kolben zurücksteigen würde, daher, so wie die Destillation beendigt ist, sogleich durch Oeffnung des Helms atmosphärische Luft in den Kolben eingelassen werden muß. Das übergehende Ammoniakgas wird von dem vorgeschlagenen Wasser unter Absehung von Wärmestoff aufgenommen, die Vorlage muß also stets kühl gehalten werden, was man dadurch erreicht, daß man dieselbe mit einer Leinwand umgeben in einen Kessel legt, und einen Strahl kalten Wassers darauf leitet. Ist Vorlage und Flüssigkeit so warm, daß das Ammoniakgas nicht gänzlich gebunden werden kann, so wird die Vorlage mit einer Explosion abgestoßen. Um diesen Uebelständen zu entgehen, wird man mit Nutzen die von Geiger angegebene Bereitungsweise befolgen. Nach Geiger nimmt man auf 1 Pf. Salmiak  $1\frac{1}{2}$  Pf. gebrannten Kalk, löscht denselben zuvor mit dem dritten Theil seines Gewichtes Wasser zu einem Pulver, bringt das Ganze in eine gläserne Retorte, und benetzt es noch mit etwas Wasser, jedoch nur mit so viel, daß das Ganze nicht breiartig wird, sondern sich bei tüchtigem Umschütteln nur in Klumpen ballt. Die Retorte wird in ein Sandbad gesetzt, und ein gewöhnlicher tubulirter Kolben mit einem steifen Teige aus Mehl oder Mandellklee als Vorlage angefittet, in dessen Tubus eine hebersförmig gebogene Glasröhre mit einem kurzen und einem langen Schenkel so eingefittet wird, daß der kürzere Schenkel derselben bis nahe an den Boden der Vorlage reicht, jedoch so, daß er von der überdestillirenden tropfbaren Flüssigkeit 1—2 Zoll ent-

fernt ist, während der länger ausgehende Schenkel in eine lange Flasche hinabsteigt, in der sich anderthalb Pfund destillirtes Wasser befinden. Diese Vorlagflasche muß hier besonders hoch, und die Röhre 6 — 10 Zoll unter Wasser getaucht seyn; auch muß sie kalt gehalten werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als Ammoniak entwickelt wird, worauf man soviel destillirtes Wasser noch zusetzt, daß mit Einschluß des in den tubulirten Kolben tropfbar übergegangenen Destillats das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 3 Pfund beträgt. Der Rückstand in der Retorte bleibt, wenn die Befuchtung gut getroffen ist, in derselben Form liegen, und kann leicht herausgeschüttet werden. Bei dieser Vorrichtung kann, wenn auch wegen aufstehender Gasentwicklung in dem Apparate ein luftleerer Raum entstehen sollte, die Flüssigkeit aus der Vorlagflasche nur in den tubulirten Kolben, der das tropfbar übergehende Destillat enthält, gedrückt werden, so daß also dadurch kein Nachtheil herbeigeführt wird.

Unsere Pharmakopöe stellt es aber auch frei, die Ammoniakflüssigkeit aus einer gewöhnlichen Destillirblase, die jedoch mit einem zinnernen Helme und einem zinnernen Kühlrohre versehen seyn muß, zu destilliren, und dieses Verfahren wird am allgemeinsten befolgt. Man bringt demnach der Vorschrift gemäß den gelöschten Kalk in die Blase, schüttet den klein gestopfenen Salmiak hinein, setzt sogleich den Helm auf, verstreicht die Fugen mit einem dicken Mehlkleister, legt Streifen nachgemachter Blase darüber, die man mit Bindfaden gut befestigt, und setzt ein Gewicht von 20 — 30 Pfund darauf, damit das Ammoniakgas den Hut nicht so leicht abwerfe. An das untere Ende der zinnernen Kühlröhre befestigt man eine im Knie gebogene Blechröhre, deren Ende in das Wasser, welches der Vorschrift gemäß in die Vorlage gegeben wird, hinabreicht. Vorher hat man das Quantum des ganzen zu erhaltenden Destillats durch einen an die Vorlage in der gehörigen Lage angeklebten Streifen Papier bezeichnet. Hierauf wird die vorgeschriebene Menge destillirtes Wasser enthaltende Vorlage an die blecherne Röhre angefügt, so daß der nach unten gebogene Theil in das Wasser hineinreicht, und mit nasser Blase verklebt wird. Man kittet jedoch hier ein kleines Glasröhrchen oder eine dünne Federsynble ein, durch welche die beim Erwärmen der Blase ausgedehnte, und durch das entwickelte Ammoniakgas verdrängte atmosphärische Luft entweichen kann, und verklebt diese kleine Oeffnung erst dann, wenn der Geruch zeigt, daß schon Ammoniakgas entweicht. Man beugt hierdurch dem Uebelstande vor, daß die in der Vorlage condensirte atmosphärische Luft bei einer nur etwas schwächer werdenden Entwicklung des Ammoniakgases die Flüssigkeit aus der Vorlage in die Kühlröhre treibt, wodurch die Destillation gehemmt, und der Helm abgeworfen wird. Immer erfordert diese Destillation vorsichtige Regulirung des Feuers, und Kühlhalten der Vorlage, doch läßt sie sich dann ziemlich schnell und gefahrlos bewirken. Zu empfehlen ist es ferner, nicht eine zu große Menge auf einmal zu bereiten; das 3 — 4fache der Vorschrift läßt sich gut destilliren.

Berzelius giebt zur Bereitung einer sehr concentrirten Ammoniakflüssigkeit folgende Vorschrift: Man mengt in einer Retorte von Glas, Steingut oder auch von Eisen, welche tubulirt und mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, 1 Th. fein zerstoßenen Salmiak mit 2 Th. feingeriebenem ungelöschtem Kalk. Man kittet hierauf an die Retorte einen tubulirten Glascolben, dessen Tubulus zu einem langen nachwärts gebogenen Glasrohr ausgezogen ist. Dieses Rohr (ähnlich der Geiger'sten Vorrichtung) wird auf den Boden einer Flasche geführt, die zur Hälfte mit reinem destillirtem Wasser gefüllt ist, welches während des Versuches beständig durch Eis oder Schnee, oder in dessen Ermangelung mit oft wechselndem frischem Quellwasser kalt gehalten wird. Die Oeffnung der Flasche kann man mit einem Kork verschließen, und das Rohr durch diesen hindurch führen; doch darf es nicht völlig luftdicht verschlossen werden. Die Retorte wird im Sandbade einer allmählig steigenden Hitze ausgesetzt, bis beim Glühen ihres Bodens keine Luftblasen mehr durch das Rohr in die Flasche getrieben werden. Das Ammoniakgas führt anfangs die im Destillirapparate befindliche atmosphärische Luft mit sich fort, dabei geht gewöhnlich etwas Ammoniakgas verloren, allein das meiste wird vom Wasser aufgenommen. In der Folge vermindern sich die durch das Wasser in der Flasche aufsteigenden Luftblasen in demselben Verhältnisse, wie die dem Gase beigemengte atmosphärische Luft abnimmt, und endlich werden sie mit einem eignen Schalle vom Wasser eingesogen; dessen ungeachtet bleibt gewöhnlich noch ein Minimum von atmosphärischer Luft zurück, welches beim Einsaugen einer jeden Gasblase auf die Oberfläche des Wassers steigt. Die Flasche wird dabei warm, und es würde ein Theil des vom Wasser aufgenommenen Ammoniakgases wieder verdunsten, wenn sie nicht fortwährend abgekühlt würde. Je kälter man sie halten kann, desto mehr Ammoniakgas kann das Wasser dann aufnehmen. Zuletzt fangen die Gasblasen an, durch die Flüssigkeit durchzugehen, ohne absorbirt zu werden. Das Wasser ist nun gesättigt, und ziemlich um die Hälfte seines Volumens ausgedehnt. Man wechselt nun die Flasche mit einer andern. Ein Pfund Salmiak giebt soviel Ammoniak, daß ungefähr 3 Pfund eiskaltes Wasser davon bis zum höchsten Grade gesättigt werden. Der Salmiak kann demnach auch von dem trocknen Kalk zerlegt werden, aber es wird dann, wie wir gesehen haben, eine weit größere Hitze, die bis zum Glühen des Retortenbodens gesteigert werden muß, erfordert, wodurch das Destillat bisweilen einen brenzlichen Geruch erhält.

In allen diesen Fällen wird der Salmiak durch den Kalk zerlegt. Sehen wir mit Berzelius den Salmiak als aus Eblor und Ammonium bestehend, als Chlorammonium, an, so strebt das metallische Radical der Kalkerde, das Calcium, vermöge größeren elektrischen Gegensatzes, vermöge stärkerer chemischer Verwandtschaft, sich mit dem Eblor zu verbinden. Damit aber diesem Streben Genüge geschehen könne, muß der Kalk seinen Sauerstoff abtreten, welches dadurch begünstigt wird, daß das Ammonium 1 Doppelat. Wasserstoff abgiebt, so daß Sauerstoff und Wasserstoff zu Was-

fer zusammentreten, das Ammonium aber durch den Verlust von 1 Doppelat. Wasserstoff zu Ammoniak wird, welches als ein flüchtiger Stoff übergeht. Das hierbei gebildete Wasser hat man sonst für das Krystallwasser des Salmiaks gehalten. Betrachten wir den Salmiak als salzsaures Ammoniak, so muß die mächtigere Base, der Kalk, die schwächere Base, das Ammoniak, verdrängen, welches überdestillirt, wogegen Kalk und Chlorwasserstoffsäure zu chlorwasserstoffsaurem Kalk oder zu Chlorcalcium zusammentreten, indem der Sauerstoff der Base und der Wasserstoff der Säure Wasser bilden, welches wenigstens bei dem trocknen Salze unbezweifelt ist. Der Rückstand in der Retorte von der Destillation der Ammoniakflüssigkeit würde also reines Chlorcalcium seyn, wenn das stöchiometrische Verhältniß von beiden Bestandtheilen angewendet würde. Da man aber absichtlich zur Vermehrung der Berührungspunkte Kalk im Ueberschusse anwendet, so bleibt Chlorcalcium und Aetzalk oder ein basisches Salz im Rückstande (vergl. *Calcaria muriatica*).

Daß das Ammoniak nicht ein einfacher Körper, vielmehr leicht zerlegbar sey, und daß dabei Wasserstoffgas und Stickstoffgas hervorgebracht werde, hat Scheele zuerst beobachtet. Berthollet bestimmte später ziemlich genau das Verhältniß dieser beiden Gasarten, nämlich 81,13 Stickstoff und 18,87 Wasserstoff. Die gewöhnlichste Art, das Ammoniak zu zerlegen, ist, elektrische Funken hindurch zu leiten. Durch jeden Funken wird ein kleiner Theil des Gases zerlegt, und dessen Volum dadurch vermehrt; je größere Mengen des Gases aber zerlegt werden, desto schwieriger wird endlich die Zerlegung, so daß vielleicht niemals das ganze Quantum in seine Bestandtheile geschieden werden möchte. Man hat jedoch gefunden, daß derjenige Theil, welcher zerlegt wird, seinen Umfang genau verdoppelt, so daß man z. B. aus 100 Kubitzoll Ammoniakgas 200 Kubitzoll eines Gemenges erhalten hat, welches aus 150 Kubitzoll Wasserstoffgas und 50 Kubitzoll Stickstoffgas besteht, so daß demzufolge das Ammoniak die stöchiometrische Zahl erhält  $\text{NH}_3 = 214,474$ , und hiernach berechnet aus 82,08 Stickstoff und 17,92 Wasserstoff besteht. Den Stickstoff, welcher mit Sauerstoff verbunden eine der stärksten Säuren, die Salpetersäure, bildet, sehen wir hier bei seiner Verbindung mit dem Wasserstoffe eine kräftige Base darstellen, also zwei in elektrisch-chemischer Hinsicht ganz entgegengesetzte Körper. Diese Erscheinung wird aber kein Staunen erregen, wenn wir bedenken, daß die positiv-electrische Kraft des Wasserstoffs so mächtig ist, daß schon 11,06 Gewichtstheile Wasserstoff hinreichen, um bei 88,94 Gewichtstheilen Sauerstoff, dem elektro-negativsten aller bekannten Stoffe, alle elektro-negative Reaction zu tilgen, so daß der dadurch hervorgebrachte neue Stoff, das Wasser, völlig indifferent ist. In dem so bedeutend größeren Verhältnisse von 17,92 Wasserstoff gegen 82,03 Stickstoff in Ammoniak muß also das elektro-negative Verhalten des Stickstoffs, der hierin dem Sauerstoffe so weit nachsteht, nicht nur völlig aufgehoben, sondern das elektro-positive Verhalten des Wasserstoffs muß auch

überwiegend bleiben, die neue Verbindung muß ein elektro-positiver Stoff, eine Base, seyn.

Das Ammoniak ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, Guyton-Morveau hat es indeß schon früher durch Erkältung bis  $-52^{\circ}$  C. und Buffy in neuerer Zeit dadurch in flüssiger Gestalt dargestellt, daß er das Gas durch eine mit Quecksilber gesperrte Röhre leitete, eine Erweiterung derselben mit Baumwolle umgab, diese mit tropfbarer schwefliger Säure befeuchtete, und auf diese einen Luftstrom richtete. Die durch die schnelle Verdampfung der schwefligen Säure hervorgebrachte große Kälte brachte das Ammoniakgas in die flüssige Gestalt, wo es eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit bildete, die einige Grade über  $-40^{\circ}$  C. ins Kochen kommt, und wieder Gasgestalt annimmt. Das Ammoniakgas selbst ist farblos, riecht sehr stechend, reizend, erweckend, es ist nicht vermögend, das Brennen zu unterhalten, es ist vielmehr selbst brennbar, und verwandelt sich in Wasser, Stickstoff und auch etwas Salpetersäure, die Flamme einer hineingesenkten Kerze wird daher erst größer, ehe sie verlöscht. Thiere sterben darin. Es wirkt nicht äzend; schmeckt scharf alkalisch, röthet auch das vollkommen trockne Korkumepapier, und grünt Weichensaft, welche Farbenveränderungen beim Aussetzen an die Luft verschwinden. Spec. Gew. = 0,5912. Kommt Ammoniakgas mit irgend einer gasförmigen Säure, Kohlensäure, Salzsäure, Essigsäure, in Berührung, so wird es sogleich condensirt und bildet einen schneehähnlichen Niederschlag von kohlensaurem, salzsaurem, eßigsaurem Ammoniak. Diese Reaction ist so bedeutend, daß, wenn es auf keine andere Art bemerkt werden kann, es sogleich dadurch entdeckt wird, wenn man einen mit Salpeter-, Salz- oder Essigsäure befeuchteten Glasstöpsel oder Glasstab nahe über die Substanz bringt, in welcher man Ammoniak vermuthet, wobei sich ein leichter Rauch um den Glasstab erzeugt. Mit den Säuren bildet das Ammoniakgas eigenthümliche Salze. Vom Wasser, selbst im gefrorenen Zustande, wird es begierig eingesogen; legt man ein wenig Eis oder Schnee hinein, so wird das Gas augenblicklich absorbiert, der Schnee schmilzt, und es entsteht Kälte, weil zum Schmelzen des letztern mehr Wärmestoff erfordert wird, als das Gas bei seiner Verdichtung herzieht. Nach Davy absorbiert 1 Maß Wasser bei  $+10^{\circ}$  R. und bei 29,8 Zoll engl. Barometerstand höchstens 670 Maß Ammoniakgas, also beinahe die Hälfte seines Gewichts; das Spec. Gew. der Flüssigkeit beträgt alsdann 0,875. Nach Dalton nimmt das Wasser bei größerer Kälte noch etwas über die Hälfte seines Gewichts auf, so daß das Spec. Gew. bis zu 0,850 sinkt. 6 Maß Wasser geben 10 Maß gesättigtes wäßriges Ammoniak. Ein wäßriges Ammoniak, dessen Spec. Gew. ungefähr 0,91 beträgt, kommt nach Berzelius bei  $+45^{\circ}$  C. ins Kochen und das Gas verfliegt; dieser Siedepunkt steigt höher und höher, je mehr die Luft über der Oberfläche der Flüssigkeit mit Ammoniakgas gesättigt wird, und je weniger das Wasser Ammoniak enthält. Nach Dalton's Versuchen kommt eine beim Frostpunkte mit Ammoniakgas völlig gesättigte Flüssigkeit schon

bei + 10° C. ins Sieden. Flüssiges Ammoniak ist leichter als Wasser, und je leichter es ist, desto mehr enthält es Ammoniak. Es ist schwierig, seinen Gehalt an wasserfreiem Ammoniak zu bestimmen, und die Angaben darüber sind höchst verschieden. Die zuverlässigsten sind folgende von H. Davy (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

| Spec. Gew. Ammoniak<br>der Auflösung |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,8720*                              | 32,50                                | 0,9326                               | 17,52                                | 0,9573                               |
| 0,8875                               | 29,25                                | 0,9385                               | 15,88                                | 0,9597                               |
| 0,9000                               | 26,00                                | 0,9435                               | 14,53                                | 0,9616                               |
| 0,9054*                              | 25,57                                | 0,9476                               | 13,46                                | 0,9692*                              |
| 0,9166                               | 22,07                                | 0,9513                               | 12,40                                | 0,9713                               |
| 0,9255                               | 19,54                                | 0,9545                               | 11,56                                |                                      |

Nach Dalton:

Spec. Gew. Ammoniak	Siedepunkt	Spec. Gew. Ammoniak	Siedepunkt
0,85	35,3	0,92	17,4
0,86	32,6	0,93	15,1
0,87	29,9	0,94	12,8
0,88	27,3	0,95	10,5
0,89	24,7	0,96	8,3
0,90	22,2	0,97	6,2
0,91	19,8	0,98	4,1
		0,99	2

Nach Ure:

Spec. Gew. Ammoniak	Spec. Gew. Ammoniak	Spec. Gew. Ammoniak
0,8914	27,940	0,9227
0,8937	27,635	0,9275
0,8983	26,751	0,9363
0,9000	26,500	0,9410
0,9090	25,850	0,9510
0,9153	22,525	

Die officinelle Ammoniakflüssigkeit zeigt nach Verhältniß der Menge des in ihr enthaltenen Ammoniaks die Eigenschaften desselben, nämlich den eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen scharfen laugenartigen Geschmack, so daß sie auf Zunge und Haut Blasen zieht. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft läßt sie viel Ammoniakgas entweichen, daher sie in gut verstopften Gläsern aufbewahrt werden muß. Einer heftigen Kälte schnell ausgesetzt, erstarrt sie zu einer undurchsichtigen gallertartigen Masse; bei langsamer Abnahme der Temperatur bis zum Gefrierpunkte der Flüssigkeit schießt sie in langen, seidenartig glänzenden Nadeln an. Sie neutralisirt die Säuren und bildet damit die Ammoniaksalze; sie wirkt aber auch auf mehrere Metalloryde auflösend, z. B. Gold, Silber, Kupfer, Zink,

Dulz's preuß. Pharmak. II.

Wismuth; den metallischen Auflösungen im Uebermaße zugesetzt, löst sie das zuerst ausgeschiedene Oxyd wieder auf. Knallgold und Knallsilber sind Verbindungen der Oxyde dieser Metalle mit Ammoniak. Das Ammoniak hat schwächere Verwandtschaften, als die feuerfesten Alkalien. Thierische Stoffe werden vom Ammoniak wenig angegriffen oder verändert, und sehr wenige werden davon aufgelöst.

Eine gut bereitete Aetzammoniakflüssigkeit muß hell, klar und farblos seyn; sie kann nämlich, wenn sie aus dem schwefel-sauren Ammoniak (Stolze im Berl. Jahrb. 1822. S. 217.), das vorher geröstet worden, oder aus dem sogenannten krystallisirten Hutsalmiak, der gleichfalls noch empyreumatisches Del enthält, bereitet worden, empyreumatisches Del enthalten. Kohlen-säuregehalt wird durch die milchige Trübung mit Kalkwasser angezeigt, und durch Aufbrausen beim Hineingießen in Säuren. Mit Alkohol muß sie sich in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen lassen, eine entstehende Trübung zeigt kohlen-saures Ammoniak an. Dieses giebt sich auch dadurch zu erkennen, daß die Auflösung des salz-sauren Baryts getrübt wird, die mit reinem äzendem Ammoniak sich ohne alle Trübung mischen läßt; doch gilt diese sehr empfindliche Prüfung auf Kohlen-säure nur von der Erscheinung des ersten Augenblicks, denn so wie die Flüssigkeit nur einige Minuten lang der Luft ausgesetzt gewesen ist, so muß nothwendig eine Trübung entstehen, weil das Ammoniak Kohlen-säure aus der Luft anzieht. Ein geringer Gehalt von Kohlen-säure macht jedoch nicht das Präparat verwerflich. Wird der mit Salpetersäure übersetzte Salmiakspiritus durch salpeter-saures Silberoxyd niedergeschlagen, so enthält er Salmiak oder salz-sauren Kalk oder Kochsalz, die zum Theil bei der Destillation mit hinübergerissen worden, oder dadurch hineingebracht worden seyn können, daß nicht destillirtes Wasser vorgeschlagen worden; entsteht mit salz- oder salpeter-saurer Baryt-auflösung eine Trübung, so ist auch Schwefel-säure vorhanden. Wenn in dem durch Salzsäure nicht völlig gesättigten Ammoniak durch oralsaures Ammoniak, Kali oder Natron ein Niederschlag hervorgebracht wird, so enthält es Kalk, der bisweilen dadurch hineingebracht wird, daß man dem Ammoniak die Kohlen-säure durch Aetzkalk zu entziehen sucht. Metallische Beimischungen werden durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser nachgewiesen. Von Kupfer erhält die Flüssigkeit eine bläuliche Färbung, und mit Salpetersäure gesättigt, wird sie durch Blutlaugensalz roth gefärbt. Zinnorydul wird bei längerer Aufbewahrung zu Zinnoryd, und setzt sich dann in den Standgläsern ab; ist es noch aufgelöst, so wird es in der neutralisirten Flüssigkeit durch Goldauflösung angezeigt. Sie muß überhaupt sich vollkommen verflüchtigen ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen, und ein spec. Gew. von 0,965 haben.

Das Aetzammoniak wird mit Weingeist vermischt auch innerlich angewendet, häufiger ist jedoch seine äußerliche Anwendung, zur Darstellung des flüchtigen Liniments u. s. w.

## Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi. Brenzlich-ölige kohlensaure Ammoniakflüssigkeit.

(Spiritus Cornu Cervi rectificatus. Rectificirter Hirschhornspiritus. Liquor Carbonatis ammoniaci cum oleo empyreumatico.)

Die ammoniakalische Flüssigkeit, die bei der Bereitung des brenzlich-öligen kohlensauren Ammoniaks zugleich mit dem kohlensauren Ammoniak und dem empyreumatischen Oele erhalten worden, werde von diesen abgesondert und der Destillation unterworfen, bis die Hälfte übergegangen seyn wird.

Sie sey klar, gelblich, völlig sich verflüchtigend. Spec. Gew. = 1,050 bis 1,060.

Um die bei der Destillation der Knochen mit übergehende Flüssigkeit zum medicinischen Gebrauche geeignet zu machen, wird dieselbe, als Spiritus Cornu Cervi crudus im Handel vorkommend, von den öligen Theilen durch Filtration befreit, und in einer Retorte die Hälfte davon abgezogen. Der rohe Hirschhornspiritus enthält (Döbereiner in Schw. J. XVI. S. 20.) mehr oder weniger Blausäure. Bei der Verkohlung thierischer Körper wird schon in der Periode der Ammoniakbildung Blausäure erzeugt, und man überzeugt sich von der Anwesenheit derselben im Hirschhorngeiste nach Döbereiner (Trommsd. J. XXIII. 2. S. 64) durch folgendes Verfahren: In rohen, von allem brenzlichem Oele durch Filtriren gesonderten Hirschhorngeist gieße man so lange eine Auflösung von schwefelsaurem Eisensulfid, bis diese nicht weiter gefällt wird, und wasche den dadurch gebildeten Niederschlag mehreremale mit reinem Wasser aus. Im noch nassen Zustande vermenge man denselben mit etwas Kalkmilch, erhitze das Gemenge bis zum Kochen und filtrire. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird nun aus Auflösungen oxydirter Eisensalze Berlinerblau fällen, folglich enthält sie Blausäure, oder vielmehr blausauren Eisenkalk (Cyaneisencalcium). Rectificirter Hirschhorngeist lieferte auf diese Weise keinen blausauren Eisenkalk, wohl aber gab diesen der Rückstand von der Destillation des rohen, und es findet mithin zwischen rohem und rectificirtem Hirschhorngeiste ein Unterschied statt, welcher in medicinischer Hinsicht wohl zu beachten ist. H. Jost (Berl. Jahrb. XXII. S. 147.) führt als eine zweite Verschiedenheit zwischen rohem und rectificirtem Hirschhorngeiste einen Gehalt von Schwefelwasserstoff an, der sich in dem rohen, nicht aber in dem rectificirten findet.

Der rectificirte Hirschhornspiritus ist eine klare weingelbe Flüssigkeit, die den starken Geruch und Geschmack des Hirschhornsalzes besitzt, mit der Zeit aber sich etwas bräunlich färbt, auch einen stärkeren Geruch nach dem thierischen Oele erhält. In der Wärme verflüchtigt sie sich vollkommen, höchstens darf sie eine Spur von Kohle zurücklassen. Als Probe für die

gehörige Concentration gilt die Bestimmung des specifischen Gewichts, auch daß 8 Th. dieser Flüssigkeit 9 Th. der officinellen verdünnten Schwefelsäure sättigen müssen. Da die bei der trocknen Destillation thierischer Körper übergehende Flüssigkeit wohl nicht stets von gleicher Concentration ist, so hat man vorgeschlagen, um dieselbe stets gleichförmig zu haben, 3 Th. Hirschhornsalz in 16 Th. destillirten Wassers aufzulösen, indeß ist auch die Zusammensetzung des Salzes nicht von einer völlig unabänderlichen Beschaffenheit, und eine geringe Verschiedenheit wird bei diesem Mittel von keinen sehr wichtigen Folgen seyn.

Der Hirschhornspiritus wird innerlich in Tropfen und in Mixturen gegeben.

### Liquor Ammonii succinici. Bernsteinsäure Ammoniakflüssigkeit.

(Liquor Cornu Cervi succinatus. Liquor Succinatis ammonici.)

Nimm: Gereinigte Bernsteinsäure eine Unze.  
Löse sie auf in

dem Achtfachen destillirten Wassers,  
und setze hinzu

trocknes brenzlich-öliges Kohlensaures Ammoniak soviel als zur Neutralisation erfordert wird.

Die filtrirte Flüssigkeit bewahre in gut verstopften Gefäßen auf.

Sie sey klar, gelblich, mit der Zeit bräunlich, durchaus neutral, und unter den Husten erregenden Dämpfen völlig sich verflüchtigend. Spec. Gew. = 1,045 — 1,055.

Ueber den Erfinder dieses Arzneimittels und die Zeit der Erfindung läßt sich nichts Bestimmtes anführen, und es läßt sich nur annehmen, daß es nicht viel vor der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts könne entdeckt worden seyn; denn erst 1546 wurde die Bernsteinsäure von *Georg Agricola* als ein neuer Stoff angeführt. In der Mitte des 17. Jahrhunderts wurde sie von *Ettmüller* und *Michel*, damals berühmten Aerzten, als Arzneimittel gebraucht, und durchs Auflösen gleicher Theile Hirschhornsalz und Bernsteinsalz in Hirschhorngest, durch Digeriren und wiederholtes Ueberdestilliren der Auflösung, behufs einer vermeintlichen recht innigen Vereinigung, bereitet. *Barthusen*, *Jüngken* und *Caspar Neumann*, in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts, empfahlen rectificirten mit Hirschhornsalz gesättigten Hirschhorngest mit Bernsteinsäure zu neutralisiren, und die Flüssigkeit durchs Filter vom überschüssigen Dele zu befreien. Dieses

Verfahren wurde mit geringen Abänderungen fast von allen Pharmakopöen aufgenommen, und auch die in der bisherigen Pharmakopöe gegebene Vorschrift bestand darin, daß 1 Th. trocknes brenzlich-öliges kohlen-saures Ammoniak in dem sechsfachen Gewichte destillirten Wassers aufgelöst und genau mit Bernstein-säure gesättigt werden sollte. Da indessen in dem kohlen-sauren Ammoniak das Verhältniß der Bestandtheile nicht stets gleichbleibend gefunden worden ist, so ist diese Vorschrift in der jetzigen Ausgabe der Pharmakopöe abgeändert worden.

Eine Unze der gereinigten Bernstein-säure wird in dem achtfachen Gewichte destillirten Wassers aufgelöst und mit trockenem brenzlich-öligem kohlen-saurem Ammoniak gesättigt. Da eine reine Bernstein-säure nur darin etwas abweichen kann, daß sie etwas mehr oder weniger brenzliches Del enthält, diese Verschiedenheit aber dem Gewichte nach sehr unbedeutend ist, so wird auch das nach dieser Vorschrift bereite Präparat immer von gleicher Concentration seyn, da eine bestimmte Menge Säure immer eine bestimmte gleiche Menge Ammoniak zur Neutralisation erfordert, und es daher gleichgültig ist, ob das Ammoniak mit viel oder wenig Kohlen-säure verbunden vorkommt, da diese schwächere Säure durch die stärkere Bernstein-säure ausgetrieben wird, und gasförmig entweicht. Zugleich wird aber auch das brenzliche Del der Bernstein-säure und das des kohlen-sauren Ammoniaks, größtentheils wenigstens, ausgeschieden, und sammelt sich in Tropfen auf der neutralisirten Flüssigkeit schwimmend. Man bringt dieselbe daher auf ein vorher angefeuchtetes Filtrum, welches die ausgeschiedenen öligen Theile nicht mit hindurchläßt. Doch bleiben auch ölige Theile in der Flüssigkeit, die sich durch den mehr oder minder starken Geruch zu erkennen geben.

Das bernstein-saure Ammoniak ist als festes Salz im neutralen Zustande unbekannt. Zwar erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit säulenförmige Krystalle oder Rhomboiden, die in Wasser und in Alkohol auflöslich sind, sich an der Luft unveränderlich zeigen, und sich auch unverändert sublimiren lassen, aber sie sind sauer, man kennt daher das neutrale bernstein-saure Ammoniak nur im flüssigen Zustande. Die nach obiger Vorschrift bereite Flüssigkeit ist eine wäßrige Auflösung des bernstein-sauren Ammoniaks, die aber zugleich ätherisch-thierisches Del und Bernstein-öl enthält, daher sie den gemischten Geruch beider Oele mehr oder weniger erkennen läßt. Sie besitzt eine helle weingelbe Farbe, die mit der Zeit durch die Färbung der Oele bräunlich wird; ihr Geschmack ist brenzlich-salzig. Beim Verdampfen im Platinlöffel krystallisirt sie in Nadeln, die bei fortgesetztem Erhitzen unter Dämpfen, die stark zum Husten reizen, sich vollständig verflüchtigen.

Der theure Preis der Bernstein-säure veranlaßt wohl zuweilen eine Verfälschung dieses Präparats, indem wohlfeilere Säure., als Weinsäure, Essig-säure, mit Bernstein-öl angemacht, untergeschoben werden. Die erstere entdeckt man leicht dadurch, wenn man der Flüssigkeit einen Tropfen eines aufgelösten Eisenoxydsalzes und hierauf kausisches Ammoniak zusetzt. Das

bernsteinsaure Eisenoryd wird dadurch mit braunrother Farbe niederschlagen; enthielt die Flüssigkeit aber Weinsäure, so wird das Eisenoryd nicht ausgefällt. Verfest man die Flüssigkeit mit Essigsäure und tröpfelt nun eine concentrirte Kalilauge hinein, so bildet sich Weinslein, wenn Weinsäure in der Flüssigkeit vorhanden war. Man entdeckt diese Verfälschung auch daran, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und erhitzt; das bernsteinsaure Salz verfestet mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligen Rückstandes, die Weinsäure aber schwillt zu einer porösen Kohle auf, und verbreitet dabei den eigenthümlichen Geruch, der beim Verbrennen dieser Säure entsteht. Die Essigsäure giebt sich durch den Geruch zu erkennen, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu der Flüssigkeit mischt, auch bringt zugefügtes essigsaures Bleioryd keinen Niederschlag hervor; entsteht ein Niederschlag, und wird dieser durch einige Tropfen Essigsäure nicht wieder aufgelöst (das bernsteinsaure Bleioryd ist in Essigsäure auflöslich) so war Weinsäure darin enthalten. Schwefel- und Salzsäure werden durch Baryt- und Silberlösung entdeckt. Ist das Präparat zu stark verdünnt, so wird es nicht das verlangte specifische Gewicht haben. Bei der Prüfung auf Neutralität ist eine kaum merkliche alkalische Reaction nachzusehen; die Säure muß aber nicht vorherrschen.

Die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit wird in Tropfen und Mixturen gegeben. Sie wird durch die meisten Säuren und Basen, sowie durch viele Salze, die eine stärkere Säure oder Base enthalten, zerfest. Bei chemischen Analysen bedient man sich derselben zur Abscheidung des Eisenoryds von andern Metalloxyden, es ist aber dabei zu erinnern, daß bei Anwendung des krystallisirten Salzes die Auflösung neutralisirt werden muß, weil man sonst ein bernsteinsaures Eisenoryd erhält, was sich beim Auswaschen wieder auflöst.

**\*Liquor Ammonii sulphurati. Geschwefelte Ammoniakflüssigkeit.**

(Liquor Sulphureti Ammonii.) Vide Reagentia.

Schwefelwasserstoffgas, auf die oben beschriebene Weise entwickelt, werde in Ammoniakflüssigkeit geleitet, so lange es von dieser absorbiert wird. Dann werde die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

Eine Verbindung aus Schwefel und Ammoniak lehrte *Beguin* 1608, durch Destillation eines Gemenges aus 2 Th. Kalk, 4 Th. Schwefel und 1 Th. Salmiak, bereiten, und das gewonnene Präparat erhielt den Namen *Beguin's* rauchender Schwefelgeist (Oleum Sulphuris, Spiritus Sulphuris *Beguni*). *Boyle* handelte 1676 ausführlicher von dieser Flüssigkeit, die daher auch *Boyle's* rauchende Flüssigkeit (Liquor fumans *Boylei*) genannt wurde, doch scheint schon früher *Vasilius Valentinus* diese

Verbindung gefannt zu haben. Später erhielt dieses Präparat den Namen: flüchtige Schwefelleber (*Hepar Sulphuris volatile*). 1736 veränderte Friedrich Hoffmann das von Beugin angegebene Verhältniß der Materialien zur Bereitung der flüchtigen Schwefelleber, und schrieb dazu 3 Th. Kalk, 2 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel mit einander zu destilliren vor, und obgleich dieses Verhältniß von Wiegand und Westrum wieder abgeändert wurde, so wurde es doch von den Herausgebern der preußischen Pharmakopöe aufgenommen, und der noch in der bisherigen Pharmakopöe gegebenen Vorschrift zufolge sollen 3 Unzen gepulverter gebrannter Kalk, 2 Unzen Salmiak und 1 Unze gereinigter Schwefel gemischt und in eine gläserne Retorte gegeben werden, an welche sogleich eine weite Vorlage angefügt wird, die 3 Unzen destillirtes Wasser enthält. Die Destillation geschieht, nach genauer Verschießung der Fugen, bei allmählig verstärktem Feuer bis zur Trockne. Die pomeranzengelbe Flüssigkeit von Schwefelwasserstoffgeruch wird in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Daß dieses bis jetzt officinelle Präparat auch auf einem andern Wege dargestellt werden könne, zeigt Trommsdorff, indem er im Jahr 1814 folgende Vorschrift bekannt machte: Man gebe 6 Unzen Ammoniakflüssigkeit und 1 Unze Schwefel in ein hohes cylindrisches Glas, und leite Schwefelwasserstoffgas in dasselbe. Bei der Berührung der Stoffe entstehen weiße Dämpfe, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und bald löst sich der Schwefel vollkommen auf. Eine Erklärung über die chemische Beschaffenheit dieser Verbindung gab erst im Jahr 1796 Berthollet, nach welcher dieselbe eine Verbindung von Ammoniak, Schwefel und Wasserstoff seyn sollte. Berzelius hat auch hierüber die seiner Theorie entsprechenden Erklärungen gegeben.

Ammoniak kann sich als solches nicht mit Schwefel verbinden; daher greift Ammoniak den Schwefel in der gewöhnlichen Temperatur nicht an, in der Hitze nur dann, wenn ein Theil Ammoniak zersezt und Stickgas ausgeschieden wird. Wenn Ammoniakgas mit der Hälfte seines Volums Schwefelwasserstoffgas sich verbindet, so können wir den Wasserstoff des letztern als mit dem Ammoniak zu Ammonium verbunden betrachten, wodurch also Schwefelammonium entsteht. Da es nach Berzelius überhaupt keine Salze der Wasserstoffsäuren giebt, indem in den gewöhnlichen Fällen der Sauerstoff der oxydirten Base und der Wasserstoff der Säure zu Wasser sich verbinden, worauf die elementaren Stoffe zusammentreten (z. B. Chlorkalium, Schwefelblei u. s. w.); so kann es auch kein hydrothionsaures Ammoniak geben, sondern nur ein Schwefelammonium, nur daß hier in diesem Falle der Wasserstoff der Säure dazu verwandt wird, um das Ammoniak zu metallisiren, d. h. in Ammonium umzuwandeln, welches nun mit dem Schwefel eine Verbindung eingehen kann. Das Ammonium läßt sich, eben so wie das Kalium, mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen verbinden, welche man erhält, wenn man die verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums mit Chlorammonium (Salmiak) mischt und destillirt. Bei dieser

wechselseitigen Zerlegung des Chlorammoniums und des Schwefelkaliums verbindet sich ganz einfach das Kalium mit dem Chlor, und das Ammonium mit dem Schwefel. Die verschiedenen Schwefelungsstufen des Ammoniums sind alle in Wasser und in Alkohol auflöslich.

Wenn Schwefelwasserstoffgas in dem Verhältnisse  $\frac{1}{2}$ : 1 in Ammoniakgas geleitet wird, so wird das Gas aufgenommen, und alles Ammoniak zu Ammonium metallisirt, welches sich mit dem aus dem Schwefelwasserstoffgase ausgeschiedenen Schwefel verbindet, und das erste Schwefelammonium darstellt, welches nach Berzelius besteht aus 54,09 Ammonium und 45,91 Schwefel; es ist daher  $\text{NH}_4\text{S} = 428,118$  (nämlich  $226,953 + 201,165$ ), woraus sich das Verhältniß der Bestandtheile berechnet auf 53 Ammonium und 47 Schwefel. Wenn nach *Beguïn's* u. s. w. Vorschrift gebrannte Kalkerde, Salmiak (Chlorammonium) und Schwefel der Destillation unterworfen werden, so muß ein Theil der Kalkerde zu Calcium reducirt werden, damit dieses sich mit dem Chlor aus dem Chlorammonium verbinden könne; der von der Kalkerde abgetriebene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theile Schwefel, zu Schwefelsäure, damit diese von dem unzersehten Theile Kalkerde aufgenommen werde. Es entstehen demnach 3 neue Verbindungen, zwischen Ammonium und Schwefel, Calcium und Chlor, Kalk und Schwefelsäure; die erstere Verbindung, das Schwefelammonium, ist flüchtig, destillirt also über, Chlorcalcium und schwefelsaurer Kalk sind feuerbeständig, sie bleiben daher im Rückstande. Das überdestillirende Schwefelammonium ist eine höhere Schwefelungsstufe des Ammoniums, es erscheint daher (ähnlich den Auflösungen der höheren Schwefelungsstufe des Kaliums) gelb gefärbt, und je höher die Schwefelungsstufe, desto mehr gefärbt ist sie. Diese Verbindung ist aber noch nicht die höchste Schwefelungsstufe des Ammoniums; das Schwefelammonium im Maximum erhält man, wenn man dieses Destillat mit mehr Schwefel digerirt, wodurch eine bläuliche Flüssigkeit erzeugt wird, die nicht mehr raucht, vermuthlich, weil das Schwefelammonium im Maximum weniger flüchtig ist. Jenes Destillat riecht noch ammoniakalisch, und raucht stark an der Luft. Das Rauchen wird aber nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit, wie bei rauchenden Säuren bedingt, sondern hängt von der Drydation der flüchtigen Verbindung ab, wodurch sie als Staub niedergeschlagen wird, und den sichtbaren Rauch bildet; daher raucht sie nicht in sauerstoffgasfreien Luftarten. Die Schwefelungsstufen des Ammoniums verhalten sich chemisch wie die Schwefelungsstufen des Kaliums, sie werden durch die atmosphärische Luft und durch die Säuren zerlegt, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht, und Schwefel niederfällt. (Vergl. *Gay Lussac* im *Verl. Jahrb.* XXXI. 1. 1829. S. 169.)

In der Heilkunst ist vorzüglich *Beguïn's* rauchender Geist angewendet worden.

Das erste Schwefelammonium kann sich mit Schwefelwasserstoff verbinden, und bildet dann das wasserstoffschweflige Schwefelammonium. Diese

Verbindung kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege erhalten werden. Wenn man gleiche Masse von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas mit einander mischt, so verbindet sich das Ammoniakgas mit der Hälfte Schwefelwasserstoffgas, und das hierdurch gebildete Schwefelammonium vereinigt sich mit der andern Hälfte Schwefelwasserstoff zu wasserstoffschweifigem Schwefelammonium; die Gase condensiren sich daher gänzlich, und setzen sich, nach Lhé nard's Angabe, auf den Wänden des Gefäßes in Form von dünnen, durchsichtigen, farblosen Blättchen ab, welche, wenn man die Flasche zupropft und bei Seite setzt, oft ihren Platz verändern und sich von einer Seite zur andern sublimiren, je nachdem das Glas von ungleichen Luftzügen berührt wird. In der Luft zieht dieser Körper augenblicklich Feuchtigkeit an, und wird gelb, indem er sich zum zweiten Schwefelammonium verändert. Auf dem nassem Wege bereitet man diese Verbindung gewöhnlich zur chemischen Anwendung auf diese Weise, daß man Aetzammoniakflüssigkeit in eine tubulirte Retorte gießt. Die atmosphärische Luft der Retorte wird erst mit einem Strome von Wasserstoffgas verjagt, und dann wird Schwefelwasserstoffgas so lange in die Flüssigkeit hineingeleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Man muß hierbei darauf sehen, daß die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas völlig gesättigt sey.

Dieser Theorie von Berzelius zufolge ist also das nach der Vorschrift der Pharmakopöe bereitete Präparat wasserstoffschweifiges Schwefelammonium, sonst hydrothionsaures Ammoniak genannt, da die Bereitungsweise nur darin abweicht, daß nach Berzelius, um jede Zersetzung des Präparats zu verhüten, die atmosphärische Luft entfernt und durch Wasserstoffgas ersetzt wird. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die jedoch oft eine etwas gelbe Farbe zeigt von etwas eingemengtem zweitem Schwefelammonium, dessen Bildung beinahe unmöglich verhindert werden kann, und auch von keinem schädlichen Einflusse ist. Der Geruch ist durchdringend unangenehm nach Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak, es raucht an der Luft, zersetzt sich, setzt Schwefel ab, und ist dann als Reagens unbrauchbar, indem es nämlich in unterschwefligsaures Ammoniak übergeht, welches auch erfolgt, wenn es in halbgefüllten oder schlecht verstopften Gläsern aufbewahrt wird.

Das erste Schwefelammonium kann sich aber auch mit elektro-negativen Schwefelmetallen verbinden, wodurch eigenthümliche salzartige Verbindungen entstehen, z. B. arsenikschwefliges oder molybdänschwefliges Schwefelammonium, worin das Schwefelammonium die Base, das Schwefelmetall die Säure ist.

### Liquor Ammonii vinosus. Weinige Ammoniakflüssigkeit.

(Spiritus Salis ammoniaci vinosus. Weiniger Salmiakspiritus.)

Nimm: höchst rectificirten Weingeist zwei Theile,  
Aetzammoniakflüssigkeit einen Theil.

Mische.

Sie sey klar, farblos, von fremdartigen Stoffen völlig frei, was auf dieselbe Weise wie in der Ammoniakflüssigkeit erforscht werden kann. Spec. Gew. = 0,900 — 0,910.

Anmerkung. Alle Präparate, welche reines oder kohlen-saures Ammoniak enthalten, müssen in mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Da die weinige Ammoniakflüssigkeit nur eine Mischung ist, so ist bloß zu bemerken, daß die dazu anzuwendenden Substanzen von der gehörigen Güte seyn müssen, und daß das Verhältniß genau beobachtet werde.

**Liquor Ferri muriatici oxydati. Drydirt-salzsäure Eisenauflösung.**

(Liquor Sesquichloreti Ferri.)

Nimm: rothes Eisenoryd vier Unzen.

Koche sie in

sechzehn Unzen Salzsäure

in einem gläsernen Kolben zwei Stunden hindurch. Die filtrirte Flüssigkeit werde im Dampfbade verdunstet, bis das spec. Gew. ist = 1,495 — 1,505.

Bewahre sie in einem gut verstopften Gefäße auf.

Sie sey von rothbrauner Farbe, frei von Kupfer.

Dieser Verbindung des Eisens mit dem Chlor ist schon bei Ferrum muriaticum oxydulatum gedacht worden. Wenn nach der hier gegebenen Vorschrift Eisenoryd mit Chlornwasserstoffsäure gekocht wird, so wird, der ältern Theorie zufolge, das Eisenoryd in der Salzsäure aufgelöst; nach den bekannten neuern Ansichten wird das Eisenoryd durch den Wasserstoff der Säure desorydirt, worauf Eisen und Chlor in einem dem Dryde entsprechenden Verhältnisse zusammentreten, d. h., daß 1 Doppelat. Eisen sich mit 3 At. Chlor verbindet und Eisenchlorid darstellt, nämlich 1 Doppelat. Eisenoryd =  $\text{Fe}$ , tritt an die 3 Doppelat. Wasserstoff in den zur Zersetzung erforderlichen 3 At. Chlornwasserstoffsäure, =  $3 \text{ HCl}$ , die 3 At. Sauerstoff ab, so daß durch diese gegenseitige Zersetzung 3 At. Wasser (=  $3 \text{ H}$ ) und 1 At. Eisenchlorid (=  $\text{FeCl}^3$ ) gebildet werden. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man metallisches Eisen zur Auflösung anwendet, dabei aber auf eine solche Weise verfährt, daß das Eisen in der Auflösung vollkommen oxydirt werde, worauf dasselbe erfolgt, als wenn man, der zweckmäßigeren Vorschrift der Pharmacopöe zufolge, sogleich das oxydirte Eisen anwendet. Man erreicht den obigen Zweck dadurch, daß man die

gefättigte Auflösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit der Hälfte der zur Auflösung verwendeten Salzsäure versetzt, sie in einem sehr geräumigen gläsernen oder porzellanenen Gefäße erhitzt und in kleinen Portionen Salpetersäure zusetzt, so lange Aufbrausen und Entwicklung von rothen Dämpfen entsteht, wozu ungefähr die Hälfte von dem aufgelösten Eisen concentrirte oder  $1\frac{1}{2}$  verdünnte erfordert werden. Häufig entsteht auf einmal heftige gegenseitige Einwirkung, die Flüssigkeit schäumt sehr stark, und läuft nicht selten auch aus geräumigen Gefäßen über. Man muß daher bei dieser Arbeit, bei welcher das Eisen auf Kosten der Salpetersäure vollkommen oxydirt wird, immer ein Gefäß zum Auffangen der übersteigenden Flüssigkeit in Bereitschaft haben. Es ist gut, diesen Moment abzuwarten, weil jetzt bei hinreichender Salpetersäure alles Eisen völlig oxydirt seyn wird. Hat sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Eisenoryd getrübt, welches der Fall seyn wird, wenn zu wenig Salzsäure zugesetzt wurde, so versetzt man sie damit, bis sie sich wieder aufhellt, und dampft sie bei zuletzt anzuwendender sehr gelinder Hitze, unter beständigem Umrühren, so weit ab, bis sie das verlangte specifische Gewicht hat. Diese Verbindung wird auch auf trockenem Wege gebildet, wenn Chlor über gelind erhitztes Eisen geleitet wird, wobei sich ein rothes sehr flüchtiges Salz sublimirt. Wenn man die auf nassem Wege erhaltene Auflösung des Eisenchlorids zur Consistenz von Syrup abdampft, so giebt sie bei der Abkühlung schöne rothe Krystalle, die mit der größten Leichtigkeit aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Wenn man das Eisenchlorid in Destillationsgefäßen bis zum Glühen erhitzt, so giebt es zuerst flüssige Chlorwasserstoffsäure, die etwas Eisenchlorid enthält; dann sublimirt sich ein rothes Salz, welches neutrales, wasserfreies Eisenchlorid ist, und es bleibt ein basisches (d. h. Eisenoryd enthaltendes) Chlorid in breiten, braunen, glänzenden Blättern in der Retorte zurück. Eisenchlorid wird sowohl in Alkohol als in Aether aufgelöst. Die Zusammensetzung des Eisenchlorids als Sesquichloretum Ferri, d. h. als aus 1 At. Eisen mit  $1\frac{1}{2}$  At. Chlor zusammengesetzt, ist bei Ferrum muriaticum oxydulatum angegeben worden.

\*Liquor Ferri muriatici oxydulati. Oxydulirte salzsaure Eisenauflösung.

(Liquor Chloreti Ferri.)

Nimm: oxydulirtes salzsaures Eisen einen Theil.  
Löse es auf in

zwei Theilen destillirten Wassers,  
und filtrire unter möglichster Vermeidung des Luftzutritts.

Sie sey von grüner Farbe, von Kupfer frei. Spec. Gew. =  
1,250 — 1,260.

540 **Liquor Hydrarg. mur. corr. — nitrici oxydati**

Aus den bei *Ferrum muriaticum oxydulatum* angegebenen Gründen muß diese Auflösung des Eisenchlorürs soviel als möglich vor dem Zutritte der Luft geschützt, und daher auch in angefüllten Gläsern aufbewahrt werden.

**Liquor Hydrargyri muriatici corrosivi. Ätzende salzsaure Quecksilberauflösung.**

Nimm: ätzendes salzsaures Quecksilber,  
gereinigtes salzsaures Ammoniak, von jedem  
vier und zwanzig Gran.

Löse sie auf in

zwei Pfunden destillirten Wassers.

Bewahre sie vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Sie sey klar, farblos.

Bei *Hydrargyrum ammoniato - muriaticum* haben wir gesehen, daß, wenn Quecksilberchlorid (Quecksilbersublimat) und Chlorammonium (Salmiak) im flüssigen Zustande zusammenkommen, keinesweges diese Salze als solche neben einander bestehen bleiben, sondern sich vielmehr zu einem neuen Salze, einem Doppelsalze, dem sogenannten Ambrorhsalze, verbinden. In der nach obiger Vorschrift bereiteten Auflösung ist daher nicht mehr Sublimat, sondern das erwähnte Doppelsalz enthalten, dessen einer Bestandtheil der Sublimat ist. Dieses erhellt auch daraus, daß aus dieser Auflösung durch Kaltwasser nicht ein rother, wie aus der reinen Sublimatauflösung, sondern ein weißer Niederschlag gefällt wird, der weißer Präcipitat ist, indem der Kalk hier eben so wirkt, wie dort das Natron. Die Auflösung enthält übrigens in jeder Unze 2 Gran des erwähnten Doppelsalzes, die aus 1 Gran Sublimat und 1 Gran Salmiak bestehen. Sie muß an einem vor den Lichtstrahlen geschützten Orte aufbewahrt werden, da der Sublimat durch das Licht zum Theil zersetzt wird. Sie wird nur äußerlich angewandt.

**Liquor Hydrargyri nitrici oxydati. Drydirte salpetersaure Quecksilberauflösung.**

(*Mercurius nitrosus. Liquor Nitratis hydrargyrici.*)

Nimm: rothes Quecksilberoxyd eine Unze.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure,

und setze hinzu

destillirtes Wasser, soviel,

daß das Gewicht des Ganzen acht Unzen betrage. Die klar abgessene Flüssigkeit bewahre in einem gut verstopften Gefäße an einem dunklen Orte vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati 541

Sie sey klar, ohne Farbe, und frei von Salzsäure und von Quecksilberoxydul. Spec. Gew. = 1,175 — 1,185. Die Salzsäure wird durch hinzugegossene salpetersaure Silberauflösung, das Oxydul durch zugesetztes salzsaures Natron erkannt.

Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati. Oxydulirte salpetersaure Quecksilberauflösung.

(Mercurius nitrosus alior. Liquor Nitratis hydrargyrosi.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber vier Unzen.

Gieße darauf in einem schicklichen Gefäße

Salpetersäure zwei Unzen,

die mit

drei Drachmen destillirten Wassers

verdünnt worden. Das Gefäß werde an einem kalten Orte, und wenn es nöthig ist in ein anderes mit kaltem Wasser angefülltes gesetzt, bei Seite gestellt, so lange als Krystalle entstehen; diese trenne von der Flüssigkeit und dem zurückbleibenden Quecksilber, und trockne sie durch Pressen zwischen weißem Fließpapier ohne Wärme. Zu einer Unze von diesen Krystallen setze unter Reiben hinzu

eine Drachme Salpetersäure,

und darauf

heißes destillirtes Wasser sieben Unzen,

oder soviel als hinreichend ist, daß das spec. Gew. der Auflösung sey = 1,100; diese filtrire, und bewahre sie über gereinigtem Quecksilber in einem gut verschlossenen Gefäße vorsichtig den Vorschriften gemäß auf.

Eine Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure bereitete bereits Lull im 13. Jahrhundert; er wandte sie zur Bereitung des weißen Quecksilberpräcipitats an. Daß aber diese salpetersaure Quecksilberauflösung sich in einem verschiedenen Zustande befinden könne, unterschied man erst, als Lavoisier, Fourcroy, Hildebrand u. A. gezeigt hatten, daß es verschiedene Oxydationszustände des Quecksilbers gebe, ein Quecksilberoxydul und ein Quecksilberoxyd, von denen jedes sich mit Salpetersäure verbinden kann, so daß es ein salpetersaures Quecksilberoxydul und ein salpetersaures Quecksilberoxyd giebt. Die zur Bereitung dieser Salze von unserer Pharmakopöe gegebenen Vorschriften lassen jedes derselben im reinen unvermischten Zustande erhalten.

Wenn metallisches Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt wird, so bildet sich salpetersaures Quecksilberoxydul, doch giebt es zwischen Salpetersäure und Quecksilberoxydul selbst mehrere Verbindungsstufen. Stellt man Quecksilber mit kalter, sehr verdünnter, aber überschüssiger Salpetersäure mehrere Wochen zusammen, so enthält die farblose Flüssigkeit saures salpetersaures Quecksilberoxydul, sie färbt die Haut purpurn und schwarz, und es schießt aus ihr neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul an. Auf Zusatz von Zinnchlorür oder beim Kochen mit Zucker läßt sie metallisches Quecksilber fallen, wird aber an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff zu Drydsalz. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul, welches aus der sauren Auflösung, wie erwähnt, sich herauskrystallisirt hat, bildet nach Mitscherlich d. J. (Voggendorff's Annalen IX. S. 387. und Buchn. Repert. XXVII. S. 48.) farblose durchsichtige Säulen. Dieses Salz löst sich in wenig Wasser vollständig auf, in mehr Wasser nur theilweise als saures Salz, wobei ein basisches Salz zurückbleibt; in salpetersäurehaltigem Wasser löst es sich völlig als saures Salz auf. In der Hitze zerfällt es in salpetrige Säure und zurückbleibendes Quecksilberoxyd. Es besteht nach Mitscherlich's d. J. Analyse im krystallisirten Zustande aus: Quecksilberoxydul 73,78; Salpetersäure 19,57; Wasser 6,65. Sehen wir dasselbe als zusammengesetzt an, als aus 1 At. Quecksilberoxydul (= 2631,845), 1 At. Salpetersäure (= 677,056) und 2 At. Wasser (= 224,958), so erhält es die Formel  $\text{Hg}\ddot{\text{N}} + 2\text{H} = 3533,659$ , und giebt bei der Berechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Quecksilberoxydul 74,47; Salpetersäure 19,16; Wasser 6,37.

Wenn überschüssiges metallisches Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so bildet sich, so lange noch Säure im Ueberschusse vorhanden ist, das erwähnte neutrale Salz; bei längerer Einwirkung des regulinischen Quecksilbers nehmen aber die Krystalle nach und nach eine andere Form an, und bilden große farblose durchsichtige Säulen. Dieses Salz ist nach Mitscherlich d. J. basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und verhält sich gegen Wasser ähnlich wie das neutrale Salz; in wenig Wasser ist es bei dem Erwärmen ohne Zersetzung auflöslich, mit mehr zersetzt es sich, und es entsteht eine saure auflösliche und eine basische unauflösliche Verbindung. Nach Mitscherlich's Analyse besteht es aus: Quecksilberoxydul 82,09; Salpetersäure 14,21; Wasser 3,70. Sehen wir dasselbe als zusammengesetzt an aus 3 At. Quecksilberoxydul (= 7894,935), 2 At. Salpetersäure (= 1354,072) und 3 At. Wasser (= 337,437), so erhält es die Formel  $3\text{Hg}2\ddot{\text{N}} + 3\text{H} = 9586,444$ , und das hiernach berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist: Quecksilberoxydul 82,35; Salpetersäure 14,12; Wasser 3,53. Die Sauerstoffmenge der Base verhält sich zu der der Säure wie 1 :  $3\frac{1}{2}$ .

Anderer basische Verbindungen, die man durch Behandlung der Krystalle mit Wasser oder durch geringen Zusatz von Alkalien zur Auflösung dieser

Salze erhält, sind nach Mitscherlich d. J. Gemenge von verschiedenen Sättigungskufen mit einander und mit Drydul, und es kann auf diese Art mit Sicherheit keine bestimmte Verbindung erhalten werden. Bei Behandlung mit Wasser oder Alkalien entsteht zuerst ein weißer Niederschlag, der dann eine hellgraue und zuletzt eine dunkelgraue Farbe annimmt. Bei überschüssig zugesetztem Alkali wird reines Drydul abgetrennt. Nach Grouvelle jedoch besteht das durch Zerziehung der neutralen Salzauflösung durch kaltes Wasser sich niederschlagende basische salpetersaure Quecksilberoxydul aus 88,6 Drydul und 11,4 Säure, d. h. es ist zusammengesetzt aus 2 At. Quecksilberoxydul (= 5263,290) und 1 At. Salpetersäure (= 677,036), erhält also die Formel  $\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{H}}\text{g}^{\text{O}}\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{N}} = 5940,326$ . Wird das neutrale Salz statt des kalten Wassers durch heißes Wasser zerlegt, so erhält man als Niederschlag ein gelbes basisches Salz, welches wahrscheinlich noch weniger Salpetersäure enthält, dessen chemische Constitution aber nicht ermittelt ist.

Bei Befolgung der Vorschrift der Pharmacopöe, nach welcher überschüssiges regulinisches Quecksilber mit Salpetersäure in Berührung kommt, wird, dem Obigen zufolge, in Krystallen sich ausscheidendes basisch salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet, welches in der vorgeschriebenen Menge Wasser sich nicht anders als durch einen Zusatz von Salpetersäure auflösen läßt, daher dieser Zusatz auch vorgeschrieben worden ist. Da auch das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul nur in wenig Wasser auflöslich ist, so kann die bis auf ein spec. Gew. von 1,100 verdünnte Auflösung das salpetersaure Quecksilberoxydul nur als saures Salz enthalten.

Dieser officinelle Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati ist eine farblose Flüssigkeit von dem angegebenen specifischen Gewichte. Sie ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, und läßt auf hinreichenden Zusatz von Kochsalzauflösung oder Salzsäure alles Quecksilber als Kalomel ausscheiden, so daß in der abfiltrirten Flüssigkeit weder fixe Alkalien, noch Schwefelwasserstoff, noch Zinnchlorür einen Niederschlag hervorbringen. Alkalisches Ammoniak erzeugt darin einen grünlichschwarzen, Kaliumwasser einen graulichschwarzen, Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Die Haut wird schwarzbraun gefärbt. Die Flüssigkeit muß in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel, und, nach der Vorschrift der Pharmacopöe, über lauwarmem Quecksilber aufbewahrt werden, damit nämlich jeder Entstehung von Quecksilberoxyd in dieser Flüssigkeit durch den Sauerstoff der Luft vorgebeugt werde.

Eine Verunreinigung dieses Präparats kann durch Bildung von Quecksilberoxyd entstehen. In diesem Falle wird durch Kochsalzauflösung und Salzsäure Sublimat gebildet, welcher in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und in derselben nach dem Abfiltriren durch fixe Alkalien rothgelb, durch Schwefelwasserstoff schwarz und durch Zinnchlorür mit grauer Farbe niederschlagen wird. Sublimat kann auch dadurch gebildet worden seyn, daß

eine unreine, Salzsäure enthaltende Salpetersäure zur Auflösung des Quecksilbers angewandt worden, oder auch wenn die Verdünnung der Auflösung nicht mit destillirtem, sondern mit gemeinem Wasser geschehen seyn sollte; in welchem Falle auch schwefelsaures Quecksilberoxyd entstanden seyn könnte; die Schwefelsäure würde dann durch salpetersauren Baryt angezeigt.

Diese Quecksilberauflösung wird bisweilen als Tropfen innerlich gegeben; sie darf nur mit destillirtem Wasser genommen werden.

Die salpetersaure Quecksilberoxydauflösung wird erhalten, wenn Quecksilber mit überschüssiger kochender Salpetersäure so lange behandelt wird, bis ein Tropfen davon in Salzsäure haltendem Wasser nichts (kein Kalomel) niederschlägt, oder noch sicherer, wie unsere Pharmacopöe vorschreibt, durch unmittelbare Auflösung des Quecksilberoxyds in Salpetersäure. Die Auflösung kann nach *Proust* durch Abdampfen bis zu dem spec. Gew. von 3,47 gebracht werden; wird sie noch weiter concentrirt, so schießt ein Salz in durchsichtigen farblosen Säulen und Nadeln an, welches aber nicht neutrales, denn nach *Mitscherlich d. J.* erstirt kein neutrales salpetersaures Drydsalz in fester Form, sondern ein basisches Salz ist, welches nach *Mitscherlich's d. J.* Analyse in 100 enthält: Quecksilberoxyd 75,88; Salpetersäure 18,90; Wasser 5,22. Dieser Analyse zufolge ist dieses Salz als zusammengesetzt anzusehen aus 2 At. Quecksilberoxyd (= 2731,644), 1 At. Salpetersäure (= 677,036) und 2 At. Wasser (= 224,958); es erhält also die Formel  $\text{Hg}^{\circ} \overset{\circ}{\text{N}} + 2 \text{H} = 3633,638$ , woraus sich durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile findet: Quecksilberoxyd 75,18; Salpetersäure 18,63; Wasser 6,19. Der Sauerstoff des Wassers ist dem im Dryde gleich, und der Sauerstoff der Base verhält sich zu dem der Säure, wie 1:2}. Dieses Salz wird an der Luft feucht, und durch Wasser zerfällt in ein im Wasser auflösliches saures Salz, und in ein zurückbleibendes noch mehr basisches Salz; in Salpetersäure haltigem Wasser löst es sich vollständig auf. Ist das beim Zersetzen der Krystalle durch Wasser sich erzeugende unauflösliche basische Salz eine Verbindung nach stöchiometrischen Gesetzen, so muß es aus 3 At. Quecksilberoxyd (4097,466) und 1 At. Salpetersäure (= 677,036) zusammengesetzt seyn, und hiernach die Formel erhalten:  $\text{Hg}^{\circ} \overset{\circ}{\text{N}} = 4774,502$ , woraus sich 85,82 Quecksilberoxyd und 14,18 Salpetersäure als Bestandtheile in 100 berechnen. Nach *Braconcamp* und *Siqueira-Diiva* besteht es aus 88 Dryd und 12 Säure, nach *Grouvelle*, wenn es nicht mit zuviel Wasser ausgewaschen worden ist, 88,97 Dryd und 11,03 Säure. Durch vieles Auswaschen wird immer mehr Säure entzogen, und die Farbe verdunkelt, so daß sie bei längerem Auskochen mit Wasser in Rothbraun übergeht. So leicht nun auch dieses basische Salz einen Theil seiner Säure in das Wasser abtritt, so läßt sich doch nach *Murray* nicht alle Säure durch Auskochen entziehen; nach *Mitscherlich d. J.* wird, was schon *Brugnatelli* früher behauptet hat, zuletzt reines Quecksilberoxyd ausgeschieden. Das unauflösliche basische

salpetersaure Quecksilberoxyd von gelber Farbe führte sonst, dieser Farbe wegen, den Namen Salpeterurpeth.

Der nach Vorschrift der Pharmacopöe bereitete Liquor Hydrargyri nitrici oxydati ist eine helle und ungefärbte Flüssigkeit, von scharfem metallischem Geschmache und von 1,175 — 1,185 specifischem Gewichte. Sie ist saure salpetersaure Quecksilberoxydauslösung. Ueberschüssiges Wasser fällt aus ihr um so mehr basisches Salz, je concentrirter sie ist, und je weniger die Säure vorwaltet. Sie färbt die Haut schwarzroth, und wird weder durch Kochsalzauslösung noch Salzsäure gefällt. Ihre Alkalien bringen einen rothgelben Niederschlag hervor.

Wenn dieses Präparat Quecksilberoxydul enthält, so wird durch Kochsalzauslösung oder Salzsäure Kalomel gefällt. Sollte unreine, Salzsäure haltende Salpetersäure zur Auflösung des Quecksilberoxyds angewandt worden seyn, so wird durch salpetersaure Silberauflösung Chlor Silber als ein käseartiger Niederschlag ausgeschieden. Schwefelsäure wird durch salpetersauren Baryt angezeigt.

Auch dieses Präparat darf bei der Anwendung nur mit destillirtem Wasser gegeben werden; es ist weit ährender als die Oxydauflösung.

### Liquor Kali acetici. Essigsäure Kalilösung.

(Liquor Terrae solatae Tartari. Liquor Acetatis kalici.)

Nimm: höchst trocknes essigsaures Kali ein Pfund.

Löse es auf in

zwei Pfunden destillirten Wassers,  
und filtrire.

Sie sey klar, ohne Farbe, oder wenig gelblich. Spec. Gew.

= 1,140 — 1,150.

Es ist schon bei Kali aceticum erinnert worden, daß sich dieses Salz in der Auflösung zersetzt; die Menge der anzufertigenden Auflösung muß demnach durch den Verbrauch bestimmt werden, so daß dieselbe etwa nach Monatsfrist, besonders im Sommer, frisch bereitet werde. Ob sie die vorgeschriebene Menge Salz wirklich enthält, giebt das specifische Gewicht an. Die sonstigen Prüfungen auf die Reinheit sind bei Kali aceticum angegeben. Sie muß also neutral seyn, oder doch nur sehr wenig alkalisch reagieren, und mit viermal soviel Alkohol vermischt nicht trübe werden.

### Liquor Kali carbonici. Kohlensäure Kalilösung.

(Oleum Tartari per deliquium. Liquor Carbonatis kalici.)

Nimm: höchst trocknes kohlensaures Kali aus dem  
Weinstein ein Pfund.

Dulß's preuß. Pharmak. II.

Esse es auf in  
zwei Pfunden destillirten Wassers,  
und filtrire.

Sie sey klar, ohne Farbe. Spec. Gew. = 1,325 — 1,355.

Anmerkung. Zum pharmaceutischen Gebrauche ist es erlaubt, sie aus dem Potaschentali zu bereiten.

Ehemals hing man die gewöhnliche Potasche in einem leinenen Säckchen im Keller auf, woselbst sie Feuchtigkeit anzog, und als eine dickliche alkalische Auflösung in ein untergestelltes Glas abtröpfelte. Diese Auflösung nannte man sonst zerflößenes Weinsteinöl (Oleum Tartari per deliquium). Durch Auflösung des gereinigten Kalis in destillirtem Wasser wird ein viel reineres Präparat erhalten, doch ist nicht zu übersehen, daß die Potasche während des Zerfließens auch zugleich mehr oder weniger Kohlensäure anzog, und das Kali sich zum Theil dadurch in zweifach kohlensaures Salz verwandelte, daher denn auch das nach der alten Methode bereitete Oleum Tartari per deliquium einen milderen Geschmack hatte.

### Liquor Kali caustici. Aetzende Kalilauge.

(Lixivium causticum. Aetzlaug. Liquor Hydratis kalici.)

Nimm: kohlensaures Kali aus der Potasche zwei  
und ein halbes Pfund.

In ein eisernes Geschirr geschüttet gieße auf  
das Zehnfache heißen gemeinen Wassers.

Dann trage nach und nach hinein  
gepulverten gebrannten Kalk drei Pfund.

Koche, unter Umrühren mit einem eisernen Spatel eine Viertelstunde hindurch. So lange eine herausgenommene kleine Portion Flüssigkeit, mit Kalkwasser gemischt, einen Niederschlag hervorbringt, ist gebrannter Kalk hinzuzusetzen. Die Flüssigkeit werde in gut abgeseht gläserne Flaschen gebracht, nach dem sie sich abgeseht hat, klar abgegossen und verdampft, bis sie das gehörige spezifische Gewicht erlangt hat. Bewahre sie in gläsernen gut verstopften Flaschen vorsichtig auf.

Sie muß klar, farblos oder wenig gelblich, und von Kohlensäure soviel als möglich frei seyn. Spec. Gew. = 1,330 — 1,340.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

Liquor Natri caustici. *Ätzende Natronlauge.*

(Liquor Hydratis natri.)

Nur daß zwei Theile kohlensaures Natron auf drei Theile gebrannten Kalk zu nehmen sind.

Die nach der Vorschrift der Pharmacopöe mit 10 Th. Wasser bereitete Kalilauge bringt man in einem blanken eisernen Geschirre zum Kochen, und setzt während des Kochens in kleinen Portionen ätzenden Kalk hinzu, nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe, nach Trommsdorff u. A. in gepulvertem Zustande, nach Berzelius im Zustande des Hydrats oder vielmehr zu einem dünnen Breie angerührt. Man richtet es so ein, daß das Kochen nicht aufhört, und mit jeder Portion Kalk läßt man die Lauge einige Minuten lang kochen, ehe eine neue zugefegt wird. Wenn über die Hälfte der vorgeschriebenen Menge Ätzkalk zugefegt ist, so nimmt man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe von der kochenden Flüssigkeit, etwa einen Theelöffel voll, heraus, filtrirt sie, und mischt sie mit Kaltwasser; wird dieses durch den gebildeten kohlenfauren Kalk noch getrübt, so muß mit dem Zusetzen des Ätzkalkes so lange fortgefahren werden, bis sich die Probe mit Kaltwasser ohne alle Trübung mischen läßt. Man kann auch den Versuch auf die Weise anstellen, daß man die filtrirte Probe in eine Säure gießt; entsteht dann beim Umrühren der Flüssigkeit kein Aufbrausen, d. h. wird keine Kohlenensäure entwickelt, so ist die Lauge hinreichend kaustisch, im entgegengesetzten Falle muß die Operation so lange fortgesetzt werden, bis bei neuen Proben kein Aufbrausen mehr entsteht. Man muß bei der Probe immer das Alkali zur Säure setzen, weil auf diese Weise sogleich Aufbrausen entsteht, statt daß, wenn man umgekehrt verfährt, das kaustische Kali zuerst ohne Aufbrausen gefättigt wird, welches erst dann bemerkbar wird, wenn man das Alkali mit Säure übersättigt.

Das Kochen muß bei dieser Operation aus zwei Gründen beständig unterhalten werden, theils nämlich, weil der sich während des Kochens bildende kohlenfaure Kalk körnig und schwer wird und leicht zu Boden sinkt, und theils weil die Masse zusammenbackt, wenn das Kochen, d. h. die durchs Kochen verursachte Bewegung, nachläßt, indem dann dasselbe schwer und stoßweise geschieht. Setzt man allen Kalk auf einmal zu, und erhitzt dann zum Kochen, so erhält man den kohlenfauren Kalk in Form einer aufgequollenen Masse, welche die Lauge wie ein Schwamm eingefogen hat, und welche sich nur schwierig von der Lauge trennen läßt. Wenn die Probe zeigt, daß die Lauge kaustisch oder von Kohlenensäure frei ist, so läßt man den meisten Kalk sich beim Erkalten in ein Gefäß absetzen, welches, zur Vermeidung von Luftwechsel, wohl bedeckt wird, worauf man dann die Flüssigkeit in eine Flasche gießt, worin man sie sich vollkommen klären läßt. Der Hals der Flasche wird wohl gereinigt und dann verschlossen. Der rück-

ständige Kalk wird noch ausgewaschen, und die Lauge durch einen leinenen mit heißem Wasser ausgebrüheten Spitzbeutel filtrirt.

Bei diesem Verfahren verbindet sich die gebrannte, d. h. von Kohlen- säure freie, reine Kalkerde mit der Kohlen- säure des Kalis, und bildet damit eine im Wasser unauflöbliche Verbindung, das Kali bleibt aber in der Auflösung rein, frei von Kohlen- säure und ähend, aber im Zustande eines Hydrats zurück. Da indessen eine größere Menge Kalk dazu angewendet werden muß, als zur Sättigung der Kohlen- säure des Kalis erforderlich ist, so wird ein Theil des überschüssig zugesetzten ähen- den Kalks in der Kalilauge mit aufgelöst. Doch nimmt dieselbe keine größere Menge davon auf, als das Wasser für sich aufnimmt und die Lauge wird davon gereinigt, wenn man eine Auflösung von kohlen- saurem Kali so lange zutröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei kann es zwar geschehen, daß man etwas zuviel kohlen- saures Kali zusetzt, allein diese Verunreinigung bringt keinen Nachtheil. Hat sich die Lauge abge- klärt, so wird sie abgeseigt und in einem Silbergefäße oder in einer Pfanne von polirtem Gußeisen bis zur Trockenheit, oder bis zu dem specifischen Gewichte von 1,330 bis 1,340 schnell abgedunstet, in welchem Falle es dann den officinellen Liquor Kali caustici darstellt, der sehr viel stärker ist, als der nach der bisherigen Pharmakopöe bereitete.

Eine concentrirte Alkalilauge darf nicht in Glasgefäßen abgedampft werden, weil sie das Glas angreift, und von der Kieselsäure desselben verunreinigt wird. Diese Eigenschaft geht soweit, daß, wenn man in Glasflaschen mit eingeschliflenen Stöpseln Auflösungen von Kalihydrat in Wasser verwahrt, und etwas von der Auflösung zwischen den Stöpsel und die matt geschliffene Fläche des Halses der Flasche kommt, das Glas hier angegriffen wird, obgleich das Kalihydrat in der Flasche selbst, wo das Glas seine durchs Schmelzen glatte Oberfläche noch hat, keine Wir- kung äußert; es wird dabei zwischen dem Stöpsel und der Flasche eine neue feste Verbindung gebildet, welche in ganz kurzer Zeit so große Festigkeit erlangt, daß der Stöpsel nicht wieder herausgebracht werden kann, und daß der Hals der Flasche abgesprengt werden muß, wenn man die darin enthaltene Auflösung gebrauchen will. Bei Aufbewahrung der Lauge muß daher, nachdem die Lauge eingeseigt ist, der Stöpsel und der Hals der Flasche wohl abgetrocknet, und hierauf mit etwas Talg bestrichen werden, so daß sie dicht schließen. Wenn durch lange Aufbewahrung von Kalilauge eine Flasche angegriffen zu werden anfängt, so wird das Glas gewöhnlich voll von kleinen kurzen Sprüngen. Wird dann die Lauge ausgegessen, so findet man die innere Fläche der Flasche matt geworden.

Zur Bestimmung des Gehalts von Kali in seinen Auflösungen hat man über das specifische Gewicht dieser verschiedenen Lösungen besondere Tabellen verfertigt, von welchen folgende von Dalton, nach Berze- lius's Urtheile, der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint.

Spec. Gew. der Lösung,	Kaligehalt nach Proc.	Spec. Gew. der Lösung,	Kaligehalt nach Proc.
1,68	51,2	1,33	26,3
1,60	46,7	1,33	23,4
1,52	42,9	1,25	19,5
1,47	39,6	1,19	16,2
1,44	36,8	1,15	13,0
1,42	34,4	1,11	9,5
1,39	32,4	1,06	4,7
1,36	29,4		

Ueber das Chemische des ägenden Kalis ist bereits bei Kali causticum gehandelt worden.

Von der Bereitung der Aegnatronlauge gelten dieselben Grundsätze, wie von der Aegkalilauge; die chemischen Erörterungen darüber findet man bei Natrum carbonicum depuratum.

Eine gut bereitete Aegkali- und Aegnatronflüssigkeit darf nur eine gelbliche Farbe haben, und muß möglichst frei von Kohlensäure seyn. Mit Kaltwasser darf (durch den erzeugten kohlensuren Kalk) nur eine leichte Trübung entstehen; denn daß die Mischung völlig klar bleiben solle, ist beinahe unmöglich zu verlangen, da die Aegkalilauge mit außerordentlicher Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht. Entsteht aber mit Schwefelsäure ein Aufbrausen, so enthält sie zu viel Kohlensäure. Sie muß aber auch nicht durch kohlensaure Kalklösung getrübt werden, sonst enthält sie Aegkalk. Wird die Flüssigkeit durch Salmiak getrübt, so enthält sie Kiesel- oder Alaunerde. Salzsäure und schwefelsäure Salze werden in der mit Salpetersäure neutralisirten Lauge durch salpetersaures Silberoxyd und salzsauren Baryt angezeigt.

### \*Liquor Myrrhae. Myrrhenlösung.

(Loco Liquaminis Myrrhae.)

Nimm: Myrrhenextract eine Unze.

Löse es auf in

fünf Unzen destillirten Wassers.

Die Flüssigkeit seihe nach dem Klarabgießen durch.

Sie sey von braungelber Farbe und trübe.

Nach der bisherigen Pharmacopöe wurde diese Flüssigkeit durch Digeriren im Sandbade von 1 Th. Myrrhe mit 4 Th. destillirten Wassers bereitet, die jetzige Vorschrift gewährt aber noch mehr Sicherheit für die Gleichförmigkeit des Präparats. Das Myrrhenextract enthält außer den im Wasser löslichen auch etwas von den harzigen Bestandtheilen der Myrrhe, die Auflösung ist daher auch trübe und dicklich, hat eine braungelbe Farbe und den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Myrrhe. Die

Auflösung hält sich nicht lange, sondern schimmelt bald und verdirbt, sie muß daher nicht in zu großer Menge vorrätzig gehalten werden.

### Liquor pyro-tartaricus. Brenzliche Weinsteinflüssigkeit.

(Spiritus Tartari. Weinsteinspiritus.)

Nimm: rohen Weinstein soviel als du willst.

Aus einer zur Hälfte angefüllten Retorte geschehe die Destillation bei allmählig verstärktem Feuer, in eine hinreichend geräumige Vorlage, die mit einer kleinen Röhre, durch welche das stürmisch hervorbrechende Gas hindurchgehen kann, versehen ist. Nach geendigter Destillation befreie die übergegangene Flüssigkeit von dem empyreumatischen Oele durch wiederholte Filtration, und bewahre sie gut auf.

Sie sey klar und rothbraun. Spec. Gew. = 0,995 - 1,005.

Diese bei der trocknen Destillation des Weinsteins übergehende Flüssigkeit enthält eine eigenthümliche Säure (vergl. Acidum tartaricum 2. Th. S. 194.), deren Eigenthümlichkeit zuerst von Val. Rose erkannt und dann von Fourcroy und Vauquelin bestätigt wurde. Diese Säure kann aus dem Destillat rein dargestellt werden dadurch, daß man sie mit Kali sättigt und sodann das Salz mit Schwefelsäure destillirt, wobei die Säure sublimirt wird, und ein brenzliches säuerliches Wasser übergeht, aus welchem durch Verdunsten noch Krystalle derselben Säure erhalten werden können. Die sublimirte Säure ist scharf sauer, schmilzt in erhöhter Temperatur, sublimirt sich ohne Rückstand, und fällt weder die Blei- noch die Silbersalze, wohl aber die Quecksilbersalze. Aus einem Gemische derselben mit Bleisolutionen setzen sich nach einiger Zeit kleine nadelförmige, übereinandergehäufte Krystalle ab. Die Säure löst sich leicht in heißem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Kali; sie giebt nämlich damit ein neutrales, aber kein saures Salz. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol löslich und zerfließt leicht. Es fällt weder Baryt- noch Kalksalze, wohl aber die neutralen Bleisalze. Von der Essigsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie sich aus der wäßrigen Auflösung durch Abzuehen krystallisiren läßt. Nach Göbel besteht die brenzliche Weinsäure aus 5 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff, wäre also  $C^5H^3O^4 = 819,625$ , woraus sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile berechnet: Kohlenstoff 46,63; Wasserstoff 4,57; Sauerstoff 48,80. Nach Göbel's Untersuchungen (Brandes's Archiv XII. 1825. S. 74.) enthält das Destillat auch Ameisensäure.

Die brenzliche Weinsteinflüssigkeit hat eine gelbbräunliche Farbe, brenzlichen Geruch und Geschmack, und krystallisirt beim vorsichtigen Verdunsten

in Blättchen, die sich in Wasser leicht auflösen; stärker erhitzt verzehren sie sich vollkommen, ohne eine Asche zu hinterlassen. Sollte brenzliche Essigsäure (Holzessig) untergeschoben seyn, so verflüchtigt sich dieselbe, ohne vor dem stärkeren Erhitzen einen trockenen krystallinischen Rückstand zu geben.

**Liquor Saponis stibiati.** Spießglanzseifenauflösung.  
(Sulphur auratum liquidum. Tinctura Antimonii Jacobi.)  
Nimm: pomeranzenfarbigen Spießglanzschwefel  
eine Unze.

Löse ihn durch Digeriren auf in  
einer hinreichenden Menge Aetzkalilauge.

Setze hinzu  
geschabte medicinische Seife drei Unzen,  
höchst rectificirten Weingeist,  
destillirtes Wasser, von jedem sechs Unzen.

Sie werden bei gelinder Wärme unter öfterm Umschütteln digerirt. Die Flüssigkeit filtrire durch weißes Fliesspapier, und bewahre sie in gut verstopften Gefäßen auf.

Sie sey klar, von braungelber Farbe, welche durch zugegossene Schwefelsäure, mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Trübung der Flüssigkeit in die pomeranzengelbe Farbe übergeht. Spec. Gew. = 1,100 — 1,110.

Nach vielen vergeblichen Versuchen verschiedener Chemiker, einen flüssigen Spießglanzgoldschwefel darzustellen, machte Dr. Jacobi, nach Ausmittelung seiner Spießglanzseife im Jahr 1757, ein Verfahren bekannt, welches ein günstigeres Resultat gewährte und darin bestand, daß seine Spießglanzseife in 3 Th. scharfer Spießglanztinctur, von welcher zuvor die Hälfte Weingeist abgezogen worden, aufgelöst wurde. Dollfuß zeigte 1787, daß die Spießglanzseife nur von schwachem Weingeiste aufgelöst und daß von starkem Weingeiste bloß die Seife aus der Spießglanzseife aufgenommen werde, der Spießglanzschwefel aber zurückbleibe. In demselben Jahre mittelte Klaproth sein in mehreren berliner Apotheken befolgtes Verfahren aus, welches jedoch erst 1795 öffentlich bekannt wurde, und darin bestand, daß 3 Th. der nach seiner Vorschrift bereiteten Spießglanzseife in 4 Th. Kalitinctur und eben soviel destillirtem Wasser gelöst, und die Auflösung klar filtrirt aufbewahrt wurde. Auch Hermbstädt und Piepenring theilten ähnliche Vorschriften mit. In der preussischen Pharmacopoe von 1799 wurde hierauf folgendes Verfahren vorgeschrieben: Man nehme ganz frisch bereitete Spießglanzseife 8 Th., Aetzkalitinctur oder Aetzkali enthaltenden Alkohol und destillirtes Wasser, von jedem 12 Th., die durch gelinde Wärme und unter öfterm Umschütteln erhaltene Auflösung

werde filtrirt und aufbewahrt. Im Jahr 1804 rieth G e h l e n, die flüssige Spießglanzseife folgendermaßen zu bereiten: eine halbe Unze pomeranzfarbenen Spießglanzschwefel löse man in hinreichender Menge Aetzkalilauge auf, verdünne die Lösung mit 6 Unzen destillirten Wassers, vermische sie filtrirt mit 3 Unzen in 6 Unzen Franzbranntwein gelöster medicinischer Seife, und thue ein Gemisch aus gleichviel Weingeist und Wasser hinzu, bis das Ganze 18 Unzen wiegt. Diese Vorschrift ging dann später in die preussische Pharmacopöe mit der Abänderung über, daß die Menge des Goldschwefels verdoppelt wurde.

Mit Recht ist denn auch in der jetzigen Ausgabe der Pharmacopöe dieser Bereitungsweise der Vorzug vor der ältern, die Spießglanzseife anzuwenden, eingeräumt worden, da diese Seife selbst ein sehr unvollkommenes und verschiedenartiges Präparat ist, weshalb die aus derselben bereitete Tinctur ebenfalls sehr verschiedenartig ausfallen muß.

Wenn Goldschwefel nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe mit Aetzkalilauge digerirt wird, so erfolgt eine völlige Auflösung des Goldschwefels; auf welche Weise diese aber erfolgt, kann auf verschiedene Art erklärt werden, je nachdem man diese oder jene Ansichten für die der Wahrheit am nächsten kommenden hält. Der Ansicht zufolge, daß der Goldschwefel hydrothionsaures Antimonoryd sey, entsteht schwefelwasserstoffsaures Kali, und das Spießglanzoryd wird theils durch das vorhandene freie Kali, theils durch das schwefelwasserstoffsaure Kali zerlegt. Wenn aber der Goldschwefel eine Verbindung von metallischem Antimon mit Schwefel ist, und es nach B e r z e l i u s überhaupt keine wasserstoffsauren Salze giebt, so kann diese Erklärung des Vorgangs nicht mit diesen Ansichten als übereinstimmend angenommen werden, und wir müssen uns den Erfolg auf die Weise erklären, daß ein Theil Kali seinen Sauerstoff abgiebt, zu Kalium reducirt wird, als solches sich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelkalium von einer höheren Schwefelungsstufe verbindet, welches mit dem unzerlegten Schwefelantimon ein in Wasser auflösliches Doppelsulphuretum bildet. Der Sauerstoff von dem zu Kalium reducirten Kali geht an das Antimon, dessen Schwefel mit dem Kalium Schwefelkalium gebildet hat, wandelt dasselbe in Antimonoryd um, welches sich, die Rolle einer Säure übernehmend, mit dem unzerlegten Kali verbindet. Die Auflösung, durch Digestion des Goldschwefels mit Aetzkalilauge erhalten, bestände dieser Annahme zufolge aus dem erwähnten Doppelsulphuretum, aus Schwefelantimon und Schwefelkalium zusammengesetzt, und aus der Verbindung von Antimonoryd mit Kali. Letztere Verbindung ist aber schwerauflöslich, sie wird daher bei dem Zusatz der vorgeschriebenen Menge wässrigen Weingeistes größtentheils ausgeschieden, und die Auflösung muß von dem entstandenen Niederschlage durch Filtriren befreit werden. Die medicinische Seife, welche in dieses Präparat eingeht, äußert keine chemische Einwirkung darauf. Sehen wir nun zu dem fertigen Präparate Chlornasserstoffsäure, so verbindet sich das Chlor mit dem Kalium aus dem Schwefelkalium, der Wasserstoff mit einem Theil

Schwefel, daher Schwefelwasserstoff gasförmig entweicht; hierdurch ist das Doppelsulphuretum zerstört, und der zweite Bestandtheil desselben, das Schwefelantimon, scheidet mit dem übrigen Antheil Schwefel aus dem Schwefelkalium verbunden als Niederschlag aus; zugleich wird aber auch die Verbindung aus Antimonoryd und Kali, soviel von denselben noch in der Flüssigkeit vorhanden war, zersetzt, der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure reducirt das Kali zu Kalium, welches sich mit dem Chlor vereinigt, und das Antimonoryd von grauweißer Farbe fällt zu Boden, daher die zuerst ausscheidenden Niederschläge mehr hellgelb gefärbt sind. Wird zu dem flüssigen Goldschwefel eine Sauerstoffsäure hinzugesetzt, so erfolgt die Zersetzung des Schwefelkaliums dadurch, daß ein Antheil Wasser in seine Bestandtheile zerfällt, indem der Sauerstoff desselben das Kalium oxydirt, welches nun als Kali mit der Säure sich verbindet, wogegen der Wasserstoff mit dem Schwefel gasförmig entweicht. Da nun bekanntlich das Schwefelkalium auch durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zersetzt wird, so geht hieraus die Nothwendigkeit hervor, dieses Präparat in kleinen vollgefüllten Gläschen, aufs beste vor dem Zutritte der Luft geschützt, aufzubewahren, weil mit der Zersetzung des Schwefelkaliums das Schwefelantimon, als für sich in Wasser unauf löslich, allmählig ausscheidet, so daß dann zugesetzte Säuren wenig oder gar nicht Schwefelwasserstoffgas entwickeln, und wenig oder gar nicht Goldschwefel zu Boden fällt. Dieses Präparat muß daher auch nur in kleiner Menge bereitet werden, da auch mit der größten Sorgfalt bei jahrelanger Aufbewahrung das Verderben desselben kaum verhütet werden kann, so daß es wünschenswerth ist, daß dieses Präparat entbehrlich würde.

Wenn dieses Präparat nicht mehr eine röthlich gelbbraune Farbe zeigt, und mit Säuren, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, nicht mehr einen reichlichen Niederschlag von Goldschwefel giebt, so ist es verwerflich.

### Liquor Stibii muriatici. Salzsäure Spießglanzauflösung.

(Butyrum Antimonii. Spießglanzbutter. Liquor Chloreti Stibii.)

Nimm: graues Spießglanzoryd zwei Unzen,  
Salzsäure sechs Unzen.

Koche sie bei gelinder Wärme in einem gläsernen Kolben, bis zwei Unzen verdampft sind. Der mittelst eines Filtrums von dem zurückbleibenden Pulver geschiedenen Flüssigkeit setze, wenn es nöthig seyn sollte, hinzu

destillirtes Wasser soviel als genug,

damit das specifische Gewicht sey = 1,345 — 1,355. Bewahre

sie vorsichtig in einem mit einem gläsernen Stöpsel gut verstopften Gefäße auf.

Sie sey klar, gelblich und gebe mit einer großen Menge destillirten Wassers gemischt einen reichlichen weißen Niederschlag.

Der Erfinder dieses Präparats scheint *Vasilius Valentinus* im 15. Jahrhundert gewesen zu seyn. Er gewann es sowohl durch trockne Destillation gleicher Theile ägenden Quecksilbersublimats und Schwefelspießglanzes, wobei durch Austausch der Bestandtheile dieses Präparat (*Ehlorstibium*) und Zinnober (*Schwefelquecksilber*) entstand, als auch durch Destillation des Schwefelspießglanzes mit Kochsalz, Löpferthon, oder durch Auflösung des Spießglanzglases in Salzsäure; er nannte es Spießglanzöl (*Oleum Antimonii*). *Glauber*, der dieses Präparat 1651 gleichfalls aus dem Quecksilbersublimat und Schwefelspießglanze zu bereiten wußte, stellte dasselbe auch durch Destillation von Spießglanzglas, Kochsalz und Vitriol dar. Auch *Becher* befolgte 1682 diese von *Glauber* angegebene Methode. Sehr viele ältere und neuere Chemiker und auch Pharmakopöen befolgten jedoch die erste Vorschrift des *Vasilius Valentinus*, Quecksilbersublimat und Schwefelspießglanz der Destillation zu unterwerfen, wobei jedoch das Mischungsverhältniß dieser Substanzen mannigfaltigen Abänderungen unterworfen war. Diese Bereitungsweise war jedoch nicht ohne Schwierigkeiten, da man das Präparat ganz dickflüssig erhielt, so daß es nicht selten die Gefäße verstopfte. *Baume* und *Stahl* empfahlen daher wieder, Schwefelspießglanz, Kochsalz und Vitriol zu destilliren. *Gmelin* schrieb 1781 vor, 1 Unze Schwefelspießglanz, 2 Unzen Kochsalz und 9¼ Drachmen mit 1½ Unzen Wasser verdünntes Vitriolöl mit einander zu destilliren. *Dollfus* und *Göttling* schlugen statt des Schwefelspießglanzes die Spießglanzasche vor; ein damit übereinstimmendes Verfahren wurde denn auch in die *Pharmacopoea Borussica* von 1799 aufgenommen. Die bisherige Pharmakopöe schrieb vor, 2 Unzen des durch Verpuffen von gleichen Theilen Schwefelspießglanz und Salpeter bereiteten *Sibium oxydulatum fuscum* mit 6 Unzen getrocknetem Kochsalz und 4 Unzen Schwefelsäure, die mit 2 Unzen Wasser vorher verdünnt worden, zu destilliren. Doch auch diese Bereitungsweise ist in der jetzigen Ausgabe nicht beibehalten worden.

*Chlor* und *Antimon* verbinden sich unmittelbar mit einander, es giebt aber, nach Untersuchungen von *Heinrich Rose* (*Poggendorff's Annalen* III. 1825. S. 441.) zweierlei Verbindungen, von denen die eine im wasserleeren Zustande fest, die andere tropfbarflüssig ist.

Die erstere Verbindung erhält man, wenn gepulvertes *Antimon* oder auch *Schwefelantimon* mit einem Ueberschusse von *Quecksilbersublimat* (*Quecksilberchlorid*) destillirt wird, wobei *Antimonchlorid* bei einer gelinden Hitze überdestillirt, und im ersten Falle reines *Quecksilber*, im zweiten *Schwefelquecksilber* in der Retorte zurückbleibt. Da das *Quecksilbersalz*

kein Krystallwasser enthält, so erhält man auch ein wasserfreies Antimon-  
salz. Es fließt in der Wärme wie ein Del, gesteht aber bei dem Er-  
kalten strahlig krystallinisch. Seiner butterähnlichen Consistenz wegen wurde  
es vormals Butyrum Antimonii genannt. Wenn es sich bei der Destil-  
lation im Halse der Retorte verdickt, so muß dieser, damit er nicht ver-  
stopft werde, durch untergehaltene glühende Kohlen erwärmt werden. Die  
in der Retorte zurückgebliebene Quecksilberverbindung giebt bei der Subli-  
mation Zinnober, welcher von ältern Chemikern Cinnabaris Antimonii  
genannt wurde, sonst aber nicht verschieden ist. Leitet man trocknes Chlor-  
gas über erhitztes Schwefelantimon, so bildet sich gleichfalls nur dieses feste  
Chlorantimon (Antimonchlorid) und Chlorschwefel, welche beide abdestillirt  
werden. Erhitzt man das Destillat in einem Glase mit enger Mündung  
bei ganz gelinder Wärme, so kann man den flüchtigern Chlorschwefel voll-  
ständig verjagen, während festes Chlorantimon zurückbleibt. Auf eine  
weniger kostbare Weise, jedoch nicht völlig wasserfrei, wird das Antimon-  
chlorid auf folgende Weise bereitet: man mischt durch Reiben 2 Th. decrepi-  
tirtes Kochsalz mit 1 Th. Crocus Antimonii (Stibium oxydulatum fuscum  
der ältern Pharmacopöe), und destillirt dieses Gemenge darauf in einer  
Retorte mit 1 Th. stark concentrirter Schwefelsäure. Das Natrium des  
Kochsalzes entzieht dem Antimonoryd im Crocus Antimonii den Sauerstoff,  
um als Natron mit der Schwefelsäure sich verbinden zu können; das redu-  
cirte Antimon vereinigt sich mit dem Chlor aus dem Kochsalze (Chlorna-  
trium), und diese flüchtige Verbindung destillirt über; schwefelsaures Natron  
und Schwefelantimon dagegen bleiben in der Retorte zurück. Sehr vortheil-  
haft ist auch die Bereitungsart, daß man Antimon oder dessen Dryd in  
Schwefelsäure auflöst, die Masse zur Trockne abdampft, sie mit doppelt so-  
viel, dem Gewichte nach, oder etwas mehr Kochsalz vermischt, und das Ge-  
menge destillirt, wobei auf dieselbe Weise, wie vorhin, Antimonchlorid in  
die Vorlage übergeht, und schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt.

Das Antimonchlorid ist leicht schmelzbar, sehr flüchtig, stößt, besonders  
gehind erwärmt, an der Luft dicke weiße Nebel aus, zieht Feuchtigkeit  
an, und trübt sich. Es riecht unangenehm scharf, und ist ein scharfes  
Aezmittel. Nach einer Analyse von H. Rose besteht es aus 53,27 An-  
timon und 46,73 Chlor, ist demnach zusammengesetzt anzusehen aus 1 At.  
Antimon (= 806,452) und 3 At. Chlor (= 663,975), erhält also die  
stöchiometrische Zahl  $SbCl_3 = 1470,427$ , woraus durch Rechnung 54,91  
Antimon und 45,19 Chlor als Bestandtheile in 100 gefunden werden.

Wenn das Antimonchlorid mit Wasser gemischt wird, so trennt sich  
dasselbe in ein saures auflösliches Salz und in ein basisches sehr schwer  
auflösliches Salz, welches vormals Algarothpulver (Pulvis Algarothi)  
genannt wurde. Dasselbe wurde fast gleichzeitig von Algarothi und  
Paracelsus im 16. Jahrh. entdeckt und in den medicinischen Gebrauch  
gezogen. Jener nannte es englisches Pulver (Pulvis anglicus), dieser Le-  
bensmercur (Mercurius vitae), und erst in der Folge wurde es Algaroth-

pulver genannt. Beim Verdünnen der Spießglanzbutter mit Wasser fiel dieses Präparat nieder. Der Niederschlag erscheint anfangs in voluminösen Flocken und bildet ein weißes Pulver; bleibt derselbe einige Tage mit der sauren Flüssigkeit in Berührung, so verwandelt er sich in weiße silberglänzende Blättchen und Nadeln. Wird dieses basische Salz getrocknet und in einer Retorte erhitzt, so giebt es neutrales Salz (Antimonchlorid), welches überdestillirt, und Dryd, das in der Retorte zurückbleibt. Es wird von den kohlenfauren Alkalien zersezt, welche das Chlor als Chlornwasserstoffsäure ausziehen, und das Antimon als kohlenfaures freies Dryd zurücklassen. Die Flüssigkeit, aus der das basische Salz sich niedergeschlagen hat, ist sauer, indem nämlich durch Zerlegung des Wassers Antimonoryd, welches mit einem Theile Antimonchlorid sich zu dem niederfallenden Algarothpulver verbindet, und Chlornwasserstoffsäure, welche sich mit einem andern Theile Antimonchlorid zu einem leicht auflöselichen Salze vereinigt, gebildet werden. Nach andern Chemikern wird das Antimonchlorid durch Wasser völlig in Antimonoryd und Chlornwasserstoffsäure umgewandelt, welche nun ein saures und ein basisches Salz bilden.

Der officinelle Liquor Stibii muriatici, nach der Vorschrift der bisherigen Pharmakopöe bereitet, ist nicht das Butyrum Antimonii der Alten, denn dieses kann nicht in flüssiger Form ohne Zersezung bestehen, sondern er ist eine Auflösung der Spießglanzbutter in Salzsäure, und bei dem oben angegebenen Verhältnisse der Bestandtheile zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird viel freie Salzsäure überdestillirt. Aber auch die nach der Vorschrift unserer jezigen Pharmakopöe bereitete Flüssigkeit ist chemisch dieselbe; denn, wenn Antimonoryd in Chlornwasserstoffsäure aufgelöst, und ersteres auch in großem Uebermaße angewendet wird, so kann sich doch keine neutrale Verbindung bilden, und die Auflösung ist in demselben Zustande, wie ein mit etwas Wasser verdünntes und niedergeschlagenes Antimonchlorid. Hierbei können wir annehmen, daß das Antimonoryd in überschüssiger Chlornwasserstoffsäure aufgelöst werde, und die Verbindung also ein saures Chlornwasserstoffsaures Antimonoryd sey, oder nach Berzelius's Theorie, daß der Sauerstoff des Antimonoryds mit dem Wasserstoffe der Chlornwasserstoffsäure zu Wasser, Antimon und Chlor aber zu Antimonchlorid zusammentreten, welches letztere mit der unzersehten Chlornwasserstoffsäure eine auflöseliche Verbindung darstellt, zu deren Bildung schon gelinde Hitze hinreichend ist, und wobei stärkere Hitze vermieden werden muß, weil bei höheren Wärmegraden die entstandene Verbindung selbst flüchtig ist. Es muß aber dieses Präparat, um es stets gleichförmig zu erhalten, genau nach der Pharmakopöe bereitet werden.

Der gehörig bereitete Liquor Stibii muriatici ist eine klare, etwas von Eisengehalte gelblich gefärbte Flüssigkeit von 1,345 — 1,355 specifischem Gewicht. Sie stößt an der Luft erstickende weißgraue Dämpfe aus, und läßt beim Verdünnen mit Wasser Algarothpulver fallen, und die Menge desselben muß so groß seyn, daß bei ungefähr 6 Th. Wasser das Gemenge sich brei-

artig verdirkt. Läßt sie nur wenig Algarothpulver fallen, welches auch von einem zu großen Gehalte an freier Salzsäure herrühren kann, so ist sie verwerflich.

Die zweite Verbindung zwischen Chlor und Antimon, die wir durch H. Rose kennen gelernt haben, ist das Antimonhyperchlorid. Es wird gebildet, wenn Pulver von metallischem Antimon gelind in Chlorgas erhitzt wird. Das Antimon verbrennt mit Funkenprühen und es destillirt eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über. Sie raucht stark an der Luft, riecht höchst unangenehm, zieht Feuchtigkeit an, und wird unklar, wobei sich Krystalle bilden, die aus Hyperchlorid mit Krystallwasser bestehen. Diese Krystalle zerfließen hernach, und die Flüssigkeit wird dann klar. Wird das Hyperchlorid mit viel Wasser auf einmaß vermischt, so erhitzt sich das Gemische, trübt sich und zersetzt sich in wasserhaltige, niederfallende Antimonensäure und in aufgelöst bleibende Chlorwasserstoffsäure. War das zur Darstellung des Hyperchlorids angewendete Antimon eisenhaltig, so wird das Destillat gelber, und der größte Theil des zugleich gebildeten Eisenchlorids bleibt im Destillate unaufgelöst, und setzt sich auf dem Boden ab. Das Antimonhyperchlorid besteht nach der Analyse von H. Rose aus 40,56 Antimon und 59,44 Chlor, und ist als zusammengesetzt anzusehen aus 1 At. Antimon (= 806,452) und 5 At. Chlor (= 1106,625), erhält also die stöchiometrische Zahl  $SbCl^3 = 1913,077$ , woraus durch Rechnung 42,15 Antimon und 57,85 Chlor als Bestandtheile in 100 gefunden werden.

### Magnesia carbonica. Kohlensäure Magnesia.

(Magnesia Salis amari. Carbonas magnesicus cum Aqua et Hydrate magnesico.)

Nimm: gereinigte schwefelsaure Magnesia,

Kohlensaures Kali aus der Potasche, von Kieselerde frei, von jedem eine gleiche Menge.

Sie werden besonders aufgelöst, jene in dem Sechsfachen, dieses in dem Vierfachen heißen gemeinen Wassers. Die filtrirten Auflösungen werden zusammengemischt und mit einem hölzernen Spatel umgerührt, dann werden sie eine halbe Stunde hindurch gekocht, mit heißem gemeinen Wasser verdünnt, und durch Leinwand colirt. Was auf der Leinwand zurückbleibt, werde ausgefüßt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Zu Anfange des 18. Jahrhunderts war unter dem Namen Magnesia alba von einem Domherrn zu Rom ein weißes Pulver, das alle Krankheiten heilen sollte, verkauft worden, dessen Bereitungsart durchs Eindicken

der Salpetermutterlauge, Ausglühen und Auslaugen des trocknen Rückstandes, der damalige kaiserliche Leibarzt *C o s e r l e* zuerst in Deutschland bekannt machte. *S l e v o g t* fand 1709, daß sich jene sogenannte Magnesia auch durch Potaschentali aus der Mutterlauge des Salpeters abscheiden lasse. *F r i e d r i c h H o f f m a n n* machte 1722 Versuche über diese weiße Magnesia bekannt, that auch den Vorschlag, der jedoch nicht benutzt wurde, die Mutterlauge des Kochsalzes zur Gewinnung der Magnesia anzuwenden. Die noch immer allein aus der Mutterlauge des Salpeters gewonnene unreine Magnesia, aus Magnesia, Kalk und Gyps bestehend, führte den Namen *Magnesia nitri*, und wurde für Kalkerde gehalten. Im Jahr 1755 beschrieb *W l a c k* sein Verfahren, die Magnesia nach *F r i e d r i c h H o f f m a n n*'s Vorschlage aus der Mutterlauge des Kochsalzes und des Meerwassers, aber auch aus dem Epsomersalze (englisches Salz) darzustellen; er bewies aber auch zugleich, daß sie eine eigene Erdart sey, welches durch *M a r g g a r f*, *B e r g m a n* u. A. bestätigt wurde. Die Magnesia wurde bald in England von großer Leichtigkeit und von stets gleicher Beschaffenheit gewonnen, daher sie vor der in andern Ländern bereiteten den Vorzug erhielt, so daß hierdurch mehrere deutsche Chemiker veranlaßt wurden, auf die Ausmittelung der Handgriffe zur Erreichung desselben Zweckes ihr Augenmerk zu richten, worüber auch *B u c h o l z* 1808 mehrere Versuche anstellte; und es geschieht jetzt die Bereitung der kohlenfauren Magnesia in deutschen Fabriken mit so glücklichem Erfolge, daß der Vorzug der englischen Magnesia als der leichtesten längst verschwunden ist.

Die kohlenfaure Magnesia kommt in der Natur vor als eine weiße, gelblichgrane oder gelblichweiße und mit Flecken besetzte Masse, mit erdigem Bruche, unter dem Namen *Magnesit*, seltener in rhomboëdrischen, der kohlenfauren Kalkerde ähnlichen Krystallen, und noch seltener mit Krystallwasser und krystallisirt. Der derbe *Magnesit* besteht nach *B u c h o l z* aus 46 Magnesia, 51 Kohlen säure, 1 Thonerde, 0,25 eisenschüssigem Mangan, 0,16 Kalk, 1 Wasser; nach *S t r o m e y e r* aus 47,6 Bittererde, 50,8 Kohlen säure, 1,4 Wasser und 0,2 Manganoxydul.

Zum officinellen Gebrauche wird die kohlenfaure Magnesia aus dem Bittersalze durch Zersetzung desselben gewonnen. Die Magnesia kann sich dabei mit der Kohlen säure in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden, nämlich zu der einfach kohlenfauren und zu der zweifach kohlenfauren Magnesia. Wenn man eine Auflösung schwefelsaurer Kalkerde mit einer Auflösung von zweifach kohlenfaurem Kali oder Natron versetzt, so erfolgt zwar eine gegenseitige Zersetzung beider Salze, aber kein Niederschlag, indem beide neugebildete Salze, das schwefelsaure Kali oder Natron und die zweifach kohlenfaure Magnesia in Wasser auflöslich sind. Das Salz erhält man rein, wenn man ein Salz der Magnesia im Kochen mit kohlenfaurem Kali fällt, den Niederschlag wohl auswäscht, ihn mit Wasser vermischt, und hierauf dieses mit Kohlen säure imprägnirt, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Man erhält auf diese Weise eine klare Auflösung von zweifach kohlen-

saurer Magnesia, welche, wie alle Magnesia-salze, einen bitteren Geschmack hat. In fester Form kann indeß dieses Salz nicht erhalten werden; denn überläßt man die Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so verfliehet mit dem Wasser die Hälfte der Kohlen-säure und es schießt das Salz als einfach kohlen-saure Magnesia in kleinen sechsseitigen Prismen mit gerade angelegten Endflächen an. Diese Krystalle sind nach Berzelius das neutrale Salz, und sie bestehen nach Berzelius aus 29,6 Magnesia, 31,5 Kohlen-säure und 38,9 Wasser, d. h. sie sind zusammengesetzt aus 1 Mt. Magnesia (= 258,353), 1 Mt. Kohlen-säure (= 276,437) und 3 Mt. Wasser (= 337,437), erhalten also die stöchiometrische Zahl  $Mg\ddot{C} + 3H = 872,227$ . Der Sauerstoff des Krystallwassers verhält sich zu der Magnesia wie 3 : 1. In trockener Luft verlieren die Krystalle bei gelinder Wärme ihr Wasser, werden milchweiß, undurchsichtig, behalten aber ihre Form und ihre Kohlen-säure, sind dann  $Mg\ddot{C} = 534,790$ , und bestehen, hiernach berechnet, in 100 aus 48,3 Magnesia und 51,7 Kohlen-säure, womit die Resultate der mit dem natürlichen Magnesit veranstalteten chemischen Analysen, die oben angegeben worden, sehr gut übereinstimmen.

Diese Krystalle werden durch kaltes Wasser zerlegt auf die Weise, daß es zweifach kohlen-saure Talkerde auflöst, und ein weniger kohlen-säure-reichtliches Salz zurückläßt; kochendes Wasser erzeugt dieselbe Verbindung unter Entwicklung von kohlen-saurem Gase, und ohne etwas aufzulösen. Dieses an Kohlen-säure ärmere Salz ist die gewöhnliche Magnesia alba, und diese besteht aus einer chemischen Verbindung von kohlen-saurer Talkerde mit Talkerdehydrat. Fällt man eine Auflösung eines Talkerdesalzes mit kohlen-saurem Alkali, so sollte eigentlich das neutrale Salz gebildet werden, da dieses aber von Wasser zerlegt wird, so folgt daraus, daß das Alkali die Talkerde unvollkommen fällt, und daß in der Auflösung zweifach kohlen-saure Talkerde zurückbleibt. Daher muß die Talkerde im Kochen mit kohlen-saurem Alkali gefällt, und es muß das Kochen ziemlich lange fortgesetzt werden, wobei der Niederschlag zuletzt in eine feine und durch fortgesetztes Kochen unveränderliche Verbindung übergeht, welche die Magnesia alba ist. Wird das Talkerdesalz durch das kohlen-saure Alkali ohne Anwendung von Wärme gefällt, so bleibt, wie bereits erwähnt, ein Theil Magnesia als zweifach kohlen-saure Talkerde aufgelöst, der andere niederfallende Theil ist sehr locker und zeigt auch nach Bucholz eine andere Zusammensetzung, nämlich in 100 Th.: Talkerde 33; Kohlen-säure 32; Wasser 35, wogegen Bucholz die heiß gefällte Magnesia zusammengesetzt fand aus: Talkerde 42; Kohlen-säure 35; Wasser 23. Wird Hitze angewendet, aber nicht die gehörige Zeit hindurch, so ist der Niederschlag ein Gemenge von beiden erwähnten Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen, und nur wenn das Sieden eine gehörige Zeit fortgesetzt worden ist, so daß alle zweifach kohlen-saure Talkerde zerlegt ist, besteht der Niederschlag aus einer unabänderlichen Verbindung.

Die auf diese Weise bereitete Magnesia alba kann hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht mit gewöhnlichen basischen Salzen verglichen werden, sondern sie besteht nach Berzelius aus Talkerdehydrat, chemisch verbunden mit einer Quantität neutraler (d. h. einfach) kohlensaurer Talkerde mit Krystallwasser (in welcher letzteren der Sauerstoff des Wassers mit dem der Talkerde gleich ist) in einem solchen Verhältnisse, daß die kohlensaure Talkerde 3mal soviel Talkerde wie das Hydrat enthält, so daß die krystallisirte wasserhaltige kohlensaure Talkerde bei ihrer Zersetzung mit kochendem Wasser  $\frac{1}{3}$  ihrer Kohlensäure und  $\frac{2}{3}$  ihres Wassergehaltes verliert. Diesem zufolge können wir die Magnesia alba als zusammengesetzt ansehen aus 3 At. Krystallwasser enthaltender einfach kohlensaurer Talkerde und 1 At. Talkerdehydrat. Jedes der 3 Atome des ersteren Salzes besteht aus 1 At. Talkerde ( $\text{Mg} = 258,353$ ), 1 At. Kohlensäure ( $\text{C} = 276,437$ ) und 1 At. Wasser ( $\text{H} = 112,479$ ), so daß 1 At. dieses Salzes folgende stöchiometrische Formel und Zahl erhält:  $\text{MgC}\ddot{\text{H}} = 647,269$ . Das Talkerdehydrat besteht aus 1 At. Talkerde ( $\text{Mg} = 258,353$ ) und 1 At. Wasser ( $\text{H} = 112,479$ ), erhält also die Zahl  $\text{MgH} = 370,832$ . Die Magnesia alba müssen wir demnach folgendermaßen bezeichnen:  $3(\text{MgC}\ddot{\text{H}} + \text{H}) + (\text{MgH} = 2512,639)$  (nämlich  $647,269 \cdot 3 = 1941,807 + 370,832$ ). Berechnen wir nach dieser Formel das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Th. Magnesia alba, so finden wir 44,68 Talkerde; 35,86 Kohlensäure; 19,46 Wasser, welches Verhältniß nicht sehr abweicht von dem von Bucholz bei Zerlegung der heißgefällten Magnesia gefundenen, noch mehr aber übereinstimmt mit dem Resultate einer von Berzelius ausgeführten Analyse, welche folgendes Verhältniß ergab: Talkerde 43,2; Kohlensäure 36,4; Wasser 20,4.

Mehrere Chemiker betrachten die Magnesia als ein basisches Salz, worin sich die Base um  $1\frac{1}{2}$  vermehrt, Berzelius bemerkt aber dagegen, daß dieses Multiplum bei kohlensauern Salzen nicht stattfindet, und daß sich auch noch mehrere solche Verbindungen eines kohlensauern Salzes mit einem Hydrate finden, wie z. B. bei dem Kupfer und Zink, wovon keines die beiden Salze in demselben Verhältnisse unter sich oder die Base zur Kohlensäure enthält, wie hier. Da außerdem die Classe von Salzen, welche wir Hydrate nennen, wirklich existirt, so kann es auf keine Weise gegen eine consequente Ansicht der innern Constitution der Verbindungen seyn, anzunehmen, daß sie sich mit den Salzen der schwächsten Säuren zu Doppelsalzen verbinden können, zumal wenn andere Verhältnisse dafür sprechen.

Die Magnesia wird selten in den Apotheken bereitet, sondern die meiste wird fabrikmäßig gewonnen in England und Böhmen aus Mineralwässern, welche schwefelsaure Talkerde enthalten, als Saidschüßer-, Seidlitzer-, Epfomerwasser; auch aus der Mutterlauge mehrerer Salzsolen und des Meerwassers wird viel Magnesia gewonnen. Zur Niederschlagung werden Kali

oder Natron, z. B. kohlensaures Natron enthaltende Mineralwässer, wenn diese in der Nähe der Salzquellen sind, wie in Böhmen, angewandt. Bei der Anwendung von Kali muß darauf gesehen werden, daß dieses nicht Kieselsäure enthalte, denn diese wird ausgeschieden, fällt mit der Magnesia zugleich nieder, und verunreinigt dieselbe. Um die Magnesia leicht und voluminös zu erhalten, ist es nöthig, daß die Fällung kochend und aus sehr verdünnten Auflösungen geschehe, weil sie sonst körnig, wiewohl auch dann noch ziemlich leicht, erhalten wird. Wird zur Fällung kohlensaures Natron gebraucht, so muß die Flüssigkeit schwefelsaure Bittererde etwas im Ueberschusse enthalten; bei Fällung mit kohlensaurem Kali kann dieses im Ueberschusse zugesetzt werden.

Eine gut bereitete Magnesia alba stellt eine blendend weiße und lockere Masse dar, die sich leicht zerreiben läßt, und sanft anfühlt. Die in den Fabriken bereitete kommt gewöhnlich in länglichviereckigen Stücken vor. Fyfe giebt an, daß sich die Magnesia bei  $+ 18^{\circ}$  C. in 2500 Th. Wassers auflöse, daß sie aber von kochendem Wasser 9000 Th. erfordere, weshalb sie nur mit kochend heißem Wasser ausgewaschen werden müsse. Andere Chemiker haben nicht dasselbe wie Fyfe gefunden. Daß die Magnesia in einem gewissen geringen Grade in Wasser auflöslich ist, kann nicht bestritten werden; es kommt aber hierbei viel darauf an, wie gut die Magnesia, welche zum Versuche angewandt wurde, ausgewaschen war, denn enthielt sie noch unzersetztes neutrales Salz, so mußte das Resultat ganz verschieden ausfallen. Sowohl das neutrale Salz, als die Magnesia alba verlieren ihre Kohlenäure bei sehr gelindem Glühen.

Bei der Prüfung der officinellen Magnesia hat man darauf zu sehen, daß sie gehörig ausgewaschen sey, daß sie also zwischen Kurkumepapier im feuchten Zustande gelegt dasselbe nicht (vermöge eines Rückhaltes an Kali oder Natron) bräune, auch dem damit digerirten Wasser keinen merklichen Geschmack ertheile, dieses auch nicht die Eigenschaft erlangt habe, durch Baryt- und Silberauflösung gefällt zu werden, vermöge der aus der Magnesia ausgezogenen schwefel- und salzsauren Salze. In verdünnter Salpetersäure muß sie sich unter Aufbrausen vollkommen auflösen, und auch diese Auflösung darf durch Baryt- und Silberauflösung nicht getrübt werden. Kieselerde bleibt bei der Auflösung der geglühten Magnesia in Salpetersäure und auch in verdünnter Schwefelsäure zurück, welche letztere Säure auch mit der etwa sich vorfindenden Kalkerde den schwerauflöslichen Gyps bildet, der einen Niederschlag giebt. Sicherer wird der Gehalt an Kalkerde erkannt, wenn die salpetersaure Auflösung mit oralsauerm Kali versetzt wird, in welchem Falle dann unauflöslicher oralsaurer Kalk entsteht; leichte Trübungen können durch etwas Mutterlauge der Sole veranlaßt werden, entstehen aber bedeutende Trübungen, so ist absichtlich Kalk untergemischt. Thonerde wird dadurch erkannt, daß die schwefelsaure Auflösung einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack annimmt, und mit etwas Kali versetzt Alaunkrystalle ausscheiden läßt. Eisengehalt offenbart sich, wenn die Auflösung der

Magnesia in Salzsäure mit Gallustinctur versetzt wird; auch nimmt eine solche Magnesia beim Glühen eine gelbe Farbe an. Beigemengtes Stärkemehl giebt mit kochendem Wasser Kleister. In einer Magnesia, die von einem Droguisten zu Köln verkauft wurde, fand Horst Selen. Diese Magnesia wurde beim Glühen roth, und 2 Drachmen davon hinterließen beim Auflösen 5 Gran in Salzsäure unauf löslichen Rückstand, der beim Verbrennen rettigartig roch, sich in Königswasser auflöste, durch schwefligsaures Ammoniak gefällt wurde u. s. w., und also alle Charaktere von Selen hatte. Man weiß noch nicht, woher diese ungewöhnliche Verunreinigung herrührte, man könnte aber mit Berzelius (dessen Jahresbericht 1828. S. 127.) die Ursache vermuthen. Das Bittersalz wird nämlich an einigen Orten in Europa durch Rösten von schwefelkieshaltigem Talkstiefer gewonnen (vergl. 1. Th. S. 660.). Enthält dieser Selen, so kann das daraus bereitete Salz selenhaltig werden, denn die selen-saure Talkerde ist in Wasser, zumal saurem, nicht auflöslich. Wird dann dieses Salz zur Bereitung von Magnesia gebraucht, so muß diese basisch-selen-saure Talkerde enthalten, die durch die geringste bemerkbare Einmischung beim Glühen roth wird. Auch Guibourt hat bisweilen an der aus den Bittersalzen niedergeschlagenen Magnesia eine rosenrothe Farbe bemerkt, und er leitet diese von Eisengehalte her. Die davon herrührende Farbe ist aber, wie die Erfahrung lehrt, mehr rostfarben, und man könnte die rosenrothe Farbe vielleicht einem Mangangehalte zuschreiben, um so mehr, als dieses schon im englischen Bittersalze nachgewiesen worden ist, es auch Berzelius in den Karlsbader Quellen nachgewiesen hat.

Zur Gewinnung einer chemisch reinen Talkerde hat Berzelius in Schweigg. Jahrb. I. S. 258. Anleitung gegeben.

Die Magnesia wird in Pulverform gegeben, bisweilen auch Mixturen und Säftchen beigemischt.

### Magnesia sulphurica depurata. Gereinigte schwefelsaure Magnesia.

(Sal amarum depuratum. Gereinigtes Bittersalz. Sulphas magneticus cum Aqua depuratus.)

Rohe schwefelsaure Magnesia werde in einem gleichen Gewichte heißen gemeinen Wassers aufgelöst. Die Auflösung werde filtrirt und nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht, welche getrocknet aufbewahrt werden.

Das im Handel vorkommende Bittersalz ist bereits im 1. Th. S. 660. abgehandelt worden. Es ist dieses Salz mehr oder weniger mit fremdartigen Theilen verunreinigt, und wird, wenn es salzsaure Bittererde (Chlor-magnesium) enthält, an der Luft feucht; schädlicher sind die Beimengungen von Eisen und Kupfer, wenn dieses Salz durch Rösten schwefelkieshaltiger

Talkschiefer gewonnen worden. Um es von diesen Unreinigkeiten zu befreien, ist es nicht hinreichend, dasselbe aufzulösen und umzukristallisiren, sondern es muß das mineralische Beimischungen enthaltende Salz lange gelind geglüht und dem Zutritte der Luft ausgesetzt werden, wobei die Eisen- und Kupfersalze mit einem unbedeutenden Antheile des Talksatzes zersetzt werden. Auch kann man die Mineralsalze dadurch zersetzen, daß man die Auflösung des Salzes mit einem Zusatze von Magnesia kocht. Das Salz ist rein, wenn Galläpfelaufguß die filtrirte Auflösung nicht purpurroth noch schwarz färbt.

Das in seinem gleichen Gewichte aufgelöste Bittersalz scheidet aus der filtrirten Auflösung gewöhnlich in kleinen nadelförmigen Krystallen aus; bei langsamer Krystallisation bildet es rechtwinklige vierseitige Prismen. Es hat einen sehr bitteren, schwach salzigen Geschmack. Die Krystalle verwittern in trockner Luft langsam, und zerfallen in ein weißes Pulver, indem sie das Krystallwasser verlieren. In Wasser ist das Bittersalz sehr auflöslich; bei mittlerer Temperatur bedarf es nur sein gleiches Gewicht, in der Siedehitze nur den vierten Theil seines Gewichts Wasser — 100 Th. Wasser lösen bei 0° C. 25,76 Th. des krystallisirten Salzes auf, und für jeden Grad C. darüber 0,47816 Th. mehr — in Alkohol ist es völlig unauflöslich. Im Feuer zerfließt es erst in seinem Krystallwasser und trocknet sodann ein. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt es zu einem Email. Nach einer Analyse von Gay-Lussac besteht das krystallisirte Bittersalz aus: Bittererde 16,04; Schwefelsäure 32,55; Wasser 51,45, ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Bittererde ( $Mg = 258,555$ ), 1 At. Schwefelsäure ( $\ddot{S} = 501,165$ ) und 7 At. Wasser ( $H = 112,479 \cdot 7 = 787,353$ ), erhält also die Zahl  $Mg\ddot{S} + 7H = 1546,871$ . Berechnen wir hieraus das Verhältniß der Bestandtheile, so finden wir: Bittererde 16,70; Schwefelsäure 32,40; Wasser 50,90. Etwas abweichend sind die Resultate der von andern Chemikern ausgeführten Analysen, so fand:

	Bittererde	Schwefelsäure	Wasser
Wenzel	16,86	30,61	52,50
Kirwan	17,00	20,55	53,65
Dalton	19,00	37,00	44,00
Berzelius	19,07	38,15	42,78

Doch sieht Berzelius die angegebene chemische Constitution des Salzes als die richtige an, wonach der Sauerstoff des Wassers sich zu dem der Base verhält, wie 7 : 1. Das wasserleere Bittersalz ist  $Mg\ddot{S} = 759,518$ , und besteht hieraus berechnet aus 54 Bittererde und 66 Schwefelsäure, welches mit der von Berzelius ausgeführten Analyse genau übereinstimmt; auch Gay-Lussac fand 33,1 Bittererde und 66,9 Schwefelsäure. Dieses wasserleere Salz löst sich nur sehr langsam wieder in Wasser auf.

Kali, Natron und Ammoniak schlagen aus der Auflösung des Bittersalzes Talkerde nieder, doch sind sie auch vermögend Doppelsalze zu bilden.

Wird eine Auflösung von 2 Th. schwefelsaurem Kali und von 1 Th. schwefelsaurer Talkerde zusammengemischt, und das Ganze durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht, so wird ein Doppelsalz erhalten, dessen Krystalle eine sehr zusammengesetzte Form haben, die sich nicht in der Luft verändern, und die 26,7 Procent Wasser enthalten, dessen Sauerstoff sich zu dem der Basen wie 6 : 1 verhält. Die Säure ist zwischen den Basen gleich getheilt. Das Doppelsalz aus schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Bittererde schießt in rhomboëdrischen Krystallen an, verändert sich nicht in der Luft, zerknistert bei dem Erhitzen, schmilzt aber nicht. Dieses Salz enthält 29 Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff sich zu dem einer jeden der Basen verhält, wie 6 : 1. Es ist in 5 Th. kalten Wassers auflöslich. Eine ausgezeichnete Neigung hat die Talkerde mit dem Ammoniak Doppelsalze zu bilden. Mischt man eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, so wird ein Salz in kleinen Krystallen gefällt. Werden die Salze in mehr verdünnter Auflösung vermischt, so bleibt das Doppelsalz aufgelöst, und kann durch Abdampfung in Krystallen erhalten werden, der Form nach ganz gleich denen des Kalidoppelsalzes. Die Säure ist zwischen die Basen gleich vertheilt, und das Salz enthält 35,15 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Talkerde verhält wie 8 : 1. Wird eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit kautistischem Ammoniak in großem Ueberschusse versetzt, so fällt ein körniges Hydrat nieder, welches 4,6 Proc. Schwefelsäure enthält, die nicht ausgewaschen werden kann.

Dieses Vermögen der Talkerde, mit den Alkalien Doppelsalze zu bilden, steht der chemischen Zerlegung und Prüfung des Bittersalzes Schwierigkeiten entgegen. Guibourt hatte, auf die Versuche von W e s t r u m b gestützt, in seiner Waarenkunde (übersetzt von B i s c h o f 1823. I. S. 198.) angeführt, daß die Bittererde aus ihren Auflösungen in Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure durch das einfach kohlen saure Ammoniak vollständig gefällt werde, und hatte hierauf ein Verfahren gegründet, das Bittersalz des Handels auf beigemengtes klein krystallisirtes Glaubersalz zu prüfen, indem die Auflösung des zu prüfenden Salzes mit kohlen saurem Ammoniak völlig niedergeschlagen, die jetzt schwefel saures Ammoniak enthaltende Flüssigkeit von der niedergeschlagenen Talkerde abfiltrirt, und in einem Silber- oder Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt werden sollte, bei welcher Hitze das schwefelsaure Ammoniak völlig verflüchtigt wird, das schwefelsaure Natron aber, wenn es nämlich dem Bittersalze beigemengt war, da dieses durch das Ammoniak nicht zersetzt werden konnte, als feuerbeständig im Rückstande bleibt. L o n g a m p machte hingegen Versuche bekannt, nach welchen aus der Auflösung des Bittersalzes durch kohlen saures Ammoniak auch selbst durch lange fortgesetztes Kochen nicht alle Talkerde abgeschieden wurde, sondern noch eine beträchtliche Menge davon (als Doppelsalz) in der Auflösung blieb. Hierdurch wurde Guibourt (Geiger's Magazin 1826. April. S. 46.) zu Anstellung mehrerer Versuche veranlaßt, aus denen er folgerte, daß

das Ammoniak mit der Bittererde Tripelsalze bilden könne, kohlensaure Ammoniakbittererde, und zwar ein mit überschüssiger Kohlensäure in Wasser lösliches, und ein mit weniger Kohlensäure unlösliches Salz; daß das schwefelsaure Ammoniak im Sieden auflösend auf den erhaltenen Niederschlag zu wirken scheine, so daß der Niederschlag, aus kohlensaurer Ammoniakbittererde bestehend, und in Wasser so auflöslich, daß er bei dem Auswaschen auf dem Filter wieder gelöst durch das Filtrum geht, bei gelinder Wärme — durch Verflüchtigung der Kohlensäure — sich zwar vermehre, beim Sieden der Flüssigkeit aber — vermöge der auflösenden Kraft des in der Flüssigkeit enthaltenen schwefelsauren Ammoniaks — wieder vermindert werde. Die kohlensaure Ammoniakbittererde sey demnach in einer gewissen Menge kalten Wassers löslich, werde aber durch ein größeres Quantum zersezt, und hier sowohl als in der gelinden Wärme des Wasserbades entstehe ein Niederschlag von kohlensaurer Ammoniakbittererde (mit einem geringern Gehalte an Kohlensäure).

Eine reine schwefelsaure Magnesia muß völlig weiß, trocken und neutral seyn. Eine gewöhnliche Verunreinigung ist mit anhängender salzsaurer Kalk- oder Talkerde (Chlorcalcium oder Chlormagnesium). Alkohol nimmt diese auf, und die geistige Auflösung zur Trockne verdunstet läßt das Chlormagnesium als eine zerfließliche Masse zurück, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure übergossen, salzsaure Dämpfe ausgiebt. Bisweilen soll klein krystallisirtes Glaubersalz untergeschoben oder wenigstens untergemengt vorkommen. Dieser gewiß nur seltene Betrug giebt sich von selbst dadurch zu erkennen, daß das Glaubersalz sehr leicht an der Luft zerfällt. Wird ein solches Salz mit ägendem Kalk und Wasser gekocht, die Flüssigkeit von der niedergeschlagenen Talkerde und dem entstandenen Gyps abfiltrirt, und zur Krystallisation abgedampft, so wird schwefelsaures Natron anschießen. Nach Guibourt kann man auch die Auflösung des Salzes mit Ammoniak niederschlagen, und wenn gleich, den obigen Versuchen zufolge, eine kleine Menge Bittersalz nicht zersezt werde, so glaubt er doch, daß durch folgendes Verfahren der Zweck erreicht werde: man löst 10 Th. Bittersalz in 20 Th. Wasser auf und gießt zu dieser Auflösung eine andere von 20 Th. einfach kohlensaurem Ammoniak in 80 Th. Wasser. Die vermischte Flüssigkeit läßt man 24 Stunden, oder, wenn es Eile hat, auch kürzere Zeit stehen, bringt sie nebst dem Niederschlage aufs Filter, und wäscht den Niederschlag, wenn man will, mit einer concentrirten Lösung des einfach kohlensauren Ammoniaks aus, um die noch im Niederschlage befindliche schwefelsaure Talkerde zu zersetzen. Die abgelaufene Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht. War das Bittersalz rein, so wird nur ein unbedeutender Rückstand im Tiegel bleiben, enthält es aber Glaubersalz, so bleibt dieses zurück, und kann durch Auflösen und Krystallisiren dargestellt werden. Auch auf einem andern Wege kann man die Vermengung mit Glaubersalz entdecken. Man versetzt eine gegebene Menge des verdächtigen Salzes, nachdem man es sorgfältig ausgetrocknet und gepulvert hat,

mit der Hälfte seines Gewichts Kohlenpulver und etwas Fett, formt daraus eine Kugel, und setzt diese in einem Tiegel, leicht bedeckt, so lange einer starken Rothglühhitze aus, bis man aus derselben keine Schwefeldämpfe mehr aufsteigen sieht. Dann wird die Masse herausgenommen und in kochendes Wasser getragen, welches, wenn das Bittersalz mit Glaubersalz vermischt war, daraus eine Natronschwefelleber auszuziehen wird. War aber das Bittersalz rein und unvermischt, so wird, da Talkerde und Schwefel beim Zusammenglühen keine Schwefelleber bilden, das Wasser aus der geglühten Masse nichts auflösen. Wird eine Auflösung des Bittersalzes mit Barytwasser gefällt, oder mit kohlen-saurem Baryt geschüttelt, so scheidet die Talkerde und zugleich der entstandene Schwer-spath aus, war aber schwefel-saures Natron in der Auflösung, so wird auch diesem durch den Baryt die Schwefelsäure entzogen, das Natron bleibt aber aufgelöst, und zeigt alkalische Reaction; hat man durch Barytwasser gefällt, so muß dieses nicht im Ueberschusse zugesetzt worden seyn, da auch das Barytwasser alkalisch reagirt. Das Verfahren, eine bestimmte Menge Bittersalz in Wasser aufzulösen, mit kohlen-saurem Kali in der Siedehitze niederzuschlagen, den Niederschlag zu sammeln, auszuwaschen, zu glühen, und aus dem Gewichte desselben die Menge des Bittersalzes zu berechnen, erfordert schon einen gewandten Arbeiter, auch muß aus den Abwaschwässern die in denselben aufgelöste Talkerde durch Phosphorsäure und Ammoniak, letzteres im Ueberschusse, als basisch-phosphor-saure Ammoniak-talkerde ausge-schieden werden; für 100 Th. dieses Salzes nach dem Glühen kann man 40 Th. Talkerde annehmen. Metallische Beimischungen werden durch Galläpfeltinctur und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser oder besser durch wasserstoff-schwefel-liges Schwefelammonium (hydrothion-saures Ammoniak) entdeckt. Eine Spur von Eisen findet sich bei dem künstlichen Bittersalze fast immer, ist unschädlich, und kann durch Kochen mit Magnesia entfernt werden. Zweifach kohlen-saure Alkalien bringen in dem reinen Bittersalze keine Trübung hervor.

Nach Geiger kommt jetzt in Deutschland von einigen Salinen zuweilen ein Salz im Handel vor, unter dem Namen Bittersalz, welches aber keine reine schwefel-saure Magnesia ist. Dieses Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen mit abgestumpften Seiten- und stumpfen Randkanten, sowie die spitzen Ecken abgestumpft sind. Es sind ansehnliche, oft zoll-dicke Krystalle, sie verwittern nicht an der Luft, bestehen nach einer vorläufigen Untersuchung von Geiger aus Schwefel-säure, Magnesia und Kali, und enthalten viel weniger Krystallwasser als die schwefel-saure Bittererde. (Das oben erwähnte Doppelsalz aus schwefel-saurer Bittererde und schwefel-saurem Kali? D.)

Die schwefel-saure Magnesia wird in der Auflösung gegeben, muß aber nicht mit Kali-, Natron-, Kalksalzen zusammengebracht werden, wodurch eine gegenseitige Zersetzung beider Salze herbeigeführt werden würde.

Künstliches Bitterwasser bereitet man nach Döbereiner durch Lösen von 275 Gran schwefel-saurer und 5 Gran kohlen-saurer Magnesia in 16

Unzen kohlensaurem oder Selterswasser und schnelles Durchseihen der Flüssigkeit durch Leinwand.

### Magnesia usta. Gebrannte Magnesia.

(Magnesia. Magnesia.)

Kohlensaure Magnesia werde in einem bedeckten Tiegel bei etwas starkem Feuer gebrannt, bis ein kleiner Theil, mit Wasser gemischt, auf den Zusatz irgend einer Säure kein Aufbrausen hervorbringt. Erkalte werde sie in einem gut verstopften Glase aufbewahrt.

Black, welcher zuerst 1755 die Eigenthümlichkeit der Bittererde dargethan hatte, stellte auch zuerst diese Erde im reinen, von Kohlensäure freien Zustande durchs Glühen dar. Durch Davy's glänzende Entdeckung der Alkalimetalle im Jahr 1807 wurde auch die Bittererde als ein Metalloryd erkannt, dessen Radical von Davy Magnium, von einigen deutschen Chemikern Calcium, von Berzelius u. A. Magnesium genannt worden ist.

Das Magnesium wird wie das Kalium durch Einwirkung der Electricität in Verbindung mit Quecksilber erhalten. Man muß zu diesem Endzwecke ein Gemenge von einem Talksalze mit Talkerdehydrat bereiten, weil dieses mit dem Wasser, womit es angerührt wird, für sich beinahe ganz unauflöslich ist. Magnesium kann weit schwerer als die vorigen Metalle vom Quecksilber befreit werden, weil es das Glas zu reduciren anfängt, ehe noch alles Quecksilber verjagt worden ist. Das quecksilberhaltige Metall sinkt im Wasser unter, und oxydirt sich auf Kosten desselben zu Talkerde. Diese Drydation geht jedoch nur langsam vor sich, weil die Erde in Wasser unauflöslich ist, sie wird aber durch einen Zusatz von Säure beschleunigt. Auch in der Luft zerfällt es schnell zu einem weißen Pulver, dieses ist Talkerde, welche das einzige Dryd des Magnesiums ist, das wir kennen.

Das Magnesiumoryd, die reine, gebrannte Magnesia, Magnesia, auch Talkerde genannt, weil sie einen Bestandtheil eines sich fett anfühlenden, perlmutterglänzenden Minerals, des Talks (Kieselerde 62; Talkerde 27; Thonerde 1,5; Eisenoryd 3,5; Wasser 6. Vauquelin.) ausmacht, häufiger mit dem Namen Bittererde bezeichnet, von der Eigenschaft, bittere, widerlich schmeckende Salze mit den Säuren zu bilden, kommt weniger häufig als die Talkerde, aber doch in allen drei Naturreichen vor. Sie wird rein erhalten, wenn die kohlensaure Bittererde zum Glühen erhitzt wird, wobei sie die Kohlensäure fahren läßt, und einen Gewichtsverlust von etwa 55 Proc. erleidet. Außerdem wird wirklich ein Theil der reinen Erde durch die entweichenden Wasserdämpfe mit fortgerissen, wovon man sich überzeugen kann, wenn man den Tiegel einige Zeit unbedeckt läßt, wo man

sehr deutlich aufsteigende Erdtheilchen bemerkt. Zum Glühen sollte man sich eigentlich eines Platintiegels bedienen, doch ist auch ein irdener anwendbar, nur muß man recht gute Hitze geben, damit die Kohlen- säure völlig entfernt werde.

Die Magnesia bildet ein weißes, sehr leichtes und lockeres Pulver von 2,3 spec. Gew. Sie ist für sich gänzlich unerschmelzbar, selbst im Brennpunkte des Brennsiegels, und vermindert die Leichtschmelzbarkeit anderer Erdgemenge. Mit Wasser zu einer Kugel geformt, und darauf hart und lange gebrannt, wird sie leuchtend, wenn man sie im Dunkeln gegen eine warme Eisenplatte streicht. Die ätzende Talkerde erhitzt sich nicht mit Wasser, verbindet sich aber damit in fester Gestalt. Das Hydrat der Talkerde kommt in der Natur in weißen glänzenden Schuppen krystallisiert vor; man hat es in Nordamerika bei Hoboken in New-Jersey in kleinen Adern des Serpentin, und in Europa auf den Orkneyinseln, ebenfalls in Serpentin gefunden. Es ist weich, klebt schwach an der Zunge, hat ein spec. Gew. von 2,13, ist in Säuren auflöslich, zieht aber keine Kohlen- säure aus der Luft, was indeß mit dem künstlichen Hydrate der Fall ist, weil es pulverförmig ist. Die reine Talkerde besteht nach Gay-Lussac aus 59,5 Magnesium und 40,5 Sauerstoff, nach Hisinger aus 61,7 Magnesium und 38,3 Sauerstoff, ist also zusammengesetzt aus 1 At. Magnesium ( $Mg = 158,353$ ) und 1 Sauerstoff ( $O = 100$ ), und erhält die Zahl  $Mg = 258,353$ , woraus durch die Rechnung folgendes Verhältnis der Bestandtheile gefunden wird: Magnesium 61,29; Sauerstoff 38,71. Das Hydrat der Bittererde, wie es in der Natur vorkommt, besteht nach einer Analyse von Stromeyer aus 68,35 Bittererde, 50,90 Wasser und 0,75 Eisen- und Manganorydul; nach Fyfe aus 69,75 Bittererde und 30,25 Wasser. Das künstliche Bittererdehydrat besteht nach Berzelius aus 69,4 bis 70,2 Bittererde und 30,6 bis 29,8 Wasser. Hiernach ist das Hydrat der Bittererde zusammengesetzt aus 1 At. Bittererde ( $Mg = 258,353$ ) und 1 At. Wasser ( $H = 112,479$ ), ist also  $MgH = 370,832$  und besteht hiernach berechnet aus 69,69 Bitter- erde und 50,52 Wasser.

Die Talkerde ist, wie die Kalkerde, in kaltem Wasser leichter auflöslich, als in kochendem. Nach Fyfe werden 36.000 Th. kochenden Wassers erfordert, um 1 Th. kausische Talkerde aufzulösen, da sie sich hingegen in 5142 Th. + 15° C. warmen Wassers auflösen läßt. Ihre alkalische Reaction ist schwach, aber deutlich. Mit den Säuren bildet sie eigenthümliche Salze, die sich durch einen eigenen bittern und unangenehmen, von dem anderer Salze durchaus verschiedenen Geschmack auszeichnen, die von den zweifach kohlen-sauren Alkalien gar nicht, und von den einfach kohlen-sauren bei der gewöhnlichen Temperatur nur unvollständig gefällt werden. Das zuverlässigste Reagens für Talkerde ist das basisch phosphor-saure Ammoniak (oder phosphor-saures Natron mit kausischem oder kohlen-saurem Ammoniak vermischt), wodurch in den Auflösungen eines Talkerde-salzes phosphor-saure

Ammoniakalkerde erzeugt wird, welche sich nach einigen Augenblicken niederschlägt und einige Zeit fortfährt, sich abzusetzen, aber nicht eher vollständig, als bis ein Ueberschuß des Fällungsmittels hinzugekommen ist; es bildet ein krystallinisches Mehl, das sich auch auf die innere Fläche des Glases absetzt. Die Talkerde wird hierdurch vollkommen ausgefällt. Talkerdeesalze vor dem Löthrohre mit etwas salpetersaurem Kobaltoryde geglüht, werden schwach rosenroth, wenn sie nicht zugleich eine fremde Basis enthalten. Von andern Erden zeichnet sich die Talkerde hauptsächlich durch die Eigenschaft aus, daß sie mit Schwefelsäure ein leicht lösliches, neutrales, bitteres Salz giebt, wogegen die andern alkalischen Erden schwer lösliche, und die eigentlichen Erden süße oder zusammenziehende Salze mit dieser Säure geben. Von verdünnter Schwefelsäure wird die geglühte Bittererde nur langsam aufgelöst. Wird 1 Th. frisch geglühter Magnesia mit 4 Th. rauchender (Nordhäuser) Schwefelsäure übergossen, so erfolgt das chemische Auseinanderwirken dieser Stoffe (die Ausgleichung des elektrischen Gegensatzes zwischen diesen beiden Stoffen) mit solcher Heftigkeit, daß die Masse zum Glühen kommt. Mit den Salzbildern geht die Talkerde nur unter Ausgabe von Sauerstoff Verbindungen ein. Wird sie in Berührung mit 2 Volum Chlorgas stark erhitzt, so wird dieses Gas absorbiert und 1 Volum Sauerstoffgas entbunden. Das entstandene Salz ist also eine Verbindung des Magnesiums mit Chlor, Magnesiumchlorid (salzsaure Talkerde). In den Graden der chemischen Verwandtschaft zu den Säuren steht sie dem Kali, Natron, Lithion, Baryt, Strontian und der Kalkerde (oder zu den Salzbildern den metallischen Radicalen der genannten Alkalien und alkalischen Erden) nach; mit dem Ammoniak wetteifert sie, indem dieses von ihr bisweilen ausgetrieben wird, wogegen auch umgekehrt das Ammoniak zum Theil die Talkerde niederschlägt. Ammoniak und Talkerde bilden überdem mit den meisten Säuren häufig Doppelsalze.

Mit dem Schwefel kann die kausische Magnesia durch Schmelzen nicht vereinigt, und auf diesem Wege kein Schwefelmagnesium dargestellt werden, denn der Schwefel geht bei einer Hitze, die zu seiner Verflüchtigung nöthig ist, fort, und die Talkerde bleibt rein zurück. Kocht man kausische Talkerde mit Wasser und Schwefel, so löst sich nach und nach etwas Schwefelmagnesium auf, die Auflösung geht aber nur mit Schwierigkeit und in kleiner Menge vor sich. Durch Vermischung einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde mit Auflösungen von andern Schwefelmetal- len, z. B. von Schwefelbaryum, bekommt man Auflösungen von Schwefelmagnesium, indem das Baryum sich mit dem Sauerstoffe und der Schwefelsäure der Talkerde verbindet und zu Boden fällt.

Wenn die gebrannte Magnesia von der gehörigen Beschaffenheit ist, so stellt sie ein blendend weißes, sehr lockeres und geschmackloses Pulver dar; mit Säuren übergossen muß sie sich, ohne im mindesten zu brausen, leicht und vollkommen auflösen. Dem damit gekochten Wasser muß sie kaum die Eigenschaft ertheilen, auf das Kurkumepapier zu reagiren, sonst enthält sie

Kali oder Natron. Bleibt bei dem Auflösen in Salpetersäure ein Rückstand, so ist dieser Kieselerde; zeigt sich bei dem Auflösen in verdünnter Schwefelsäure ein Bodensatz, so enthält die Magnesia Kalkerde, die mit der Schwefelsäure den schwer auflöselichen Gyps bildete. Ein Kalkgehalt giebt sich schon durch den Kalkgeschmack und die deutliche alkalische Reaction des mit der Magnesia geschüttelten Wassers (Kalkwassers) zu erkennen; auch wird in der salpetersauren Auflösung durch oralsaures Kali oralsaurer Kalk niedergeschlagen. Schwefelsaure und salzsaure Salze werden von dem mit der Magnesia geschüttelten Wasser aufgenommen und durch Baryt- und Silberauflösung nachgewiesen.

Die gebrannte Magnesia wird in Pulverform gegeben.

**\*Massa Pilularum e Cynoglosso. Pillenmasse aus der Hundszunge.**

Nimm: Hundszungenwurzel,  
 Bilsenkrautsaamen,  
 Opium, sämmtlich pulverisirt, und von jedem eine  
 halbe Unze,  
 gepulverte Myrrhe sechs Drachmen,  
 gepulverten Weihrauch fünf Drachmen,  
 Storax,  
 Gewürznelken,  
 Zimtcassia, sämmtlich gepulvert, und von jedem  
 zwei Drachmen.

Mische und dispensire mit Vorsicht.

Anmerkung. Sieben Gran von diesem Pulver enthalten ungefähr einen Gran gepulvertes Opium.

Diese Mischung, in welcher die Hundszungenwurzel gewiß nicht der vorzüglich wirksame Bestandtheil ist, sollte mit Märzveilchensyrup und Hundszungenfist zur Pillenmasse vereinigt werden, wurde jedoch auch häufig in Pulverform verordnet. Wegen der narkotisch wirkenden Bilsenkrautsaamen und wegen des Opiums, von welchen beiden Bestandtheilen diese Mischung eine bedeutende Menge enthält, erfordert ihre Verabreichung Vorsicht.

**\*\*Massa Pilularum polychrestarum balsamicarum.**

Balsamische Polychrestpillenmasse.

Nimm: Aloëextract,  
 Wermuthextract,

Massa Pilularum hydragogarum Janini 571

Tausendguldenfrautextract, von jedem eine  
halbe Unze,

Schwarznieswurzelextract zwei Drachmen,  
gepulverte Myrrhe,

— Mastix,

— Benzoe, von jedem eine Drachme,  
venetischen Terpenthin zwei Drachmen.

Mische, daß es eine Pillenmasse werde.

Aus dieser Masse wurden die in früheren Zeiten berühmten und viel  
gebrauchten balsamischen Polychrestpillen, zu einem Gran und mit Sil-  
ber überzogen, bereitet.

\*\***Massa Pilularum hydragogarum Janini.** Janin's  
wasserabführende Pillenmasse.

Nimm: gepulverte Aloë,

— Salapenwurzel, von jedem sechs Unzen,  
eröffnenden Eisensafran (Ferrum oxydatum  
fuscum),

gepulverten Salpeter, von jedem vier Unzen,  
Lerchenschwamm,

Scammonium,

weiße Mechoacannawurzel,

Rhabarber,

Zaunrübe,

Hermodakten (Wurzel der syrischen Zeitlose (Col-  
chicum Illyricum), sämtlich pulveri-  
sirt und von jedem drei Unzen.

Turpethwurzel (von Convolvulus Turpethum),

Gummigutt,

präparirte Koloquinten,

Kalomel und

Brechweinstein, von jedem eine Unze.

Gut gemischt werden sie mit einer gelinden Abkochung aus

Senneblätter sechs Unzen,

Weinsteinsalz eine Unze,

die zur Extractconsistenz verdampft worden, zur Pillenmasse gemacht.

Aus dieser Masse werden Zweigranpillen formirt.

572 **Massa Pilul. contra obstr. Halens. — scilliticar.**

**\*\* Massa Pilularum contra obstructiones Halensis.**  
Hallische Obstructionspillenmasse.

Nimm: zusammengesetztes Rhabarberextract eine  
halbe Unze,  
Succotrinaleö zwei Drachmen,  
gepulverte Eisenfeile eine Drachme.

Mische es zur Pillenmasse.

**\*\* Massa Pilularum resolventium Schmuckeri.**  
Schmucker's auflösende Pillenmasse.

Nimm: gereinigtes Mutterharz,  
— Sagapen,  
medizinische Seife, von jedem anderthalb  
Drachmen,  
pulverisirte Rhabarber anderthalb Drachmen,  
Brechweinstein, in destillirtem Wasser auf-  
gelöst, sechzehn Gran.

Mische zur Pillenmasse, aus welcher Pillen von drei Gran for-  
mirt werden.

**\*\* Massa Pilularum Ruffii.** Ruff's Pillenmasse.

Nimm: Succotrinaleö,  
gereinigtes Ammoniakgummi, von jedem eine Unze,  
Myrrhe, eine halbe Unze.

Bereite daraus mit Limoniensaft (und etwas Weingeist) eine  
Pillenmasse.

**\*\* Massa Pilularum scilliticarum.** Meerzwiebelpillen-  
masse.

Nimm: frisch gepulverte Meerzwiebel,  
gereinigtes Ammoniakgummi,  
Kellerwürmer (Millepedes), von jedem eine halbe  
Unze,  
gereinigtes Sagapen eine Unze,  
Kopaivabalsam eine Drachme.

Mische es zur Pillenmasse.

Die Pharmacopoea Borussica castrensis giebt zur Bereitung der Pi-  
lulae e Scilla folgende Vorschrift: Meerzwiebelwurzel zwölf Gran;

Massa Pilular. Schmidtii — de Succino Cratonis 575

gepulverten Ingwer zwei Scrupel; reine Seife und Ammoniakgummi, von jedem zwei Drachmen. Mache mit Weingeist eine Pillenmasse daraus.

\*\* Massa Pilularum Schmidtii contra Taeniam.

Schmidt's Pillenmasse gegen den Bandwurm.

Nimm: Stinkasand,

Queckextract, von jedem drei Drachmen,

Gummigutt,

gepulverte Rhabarberwurzel,

— Jalapenwurzel, von jedem zwei Drachmen,

— Brechwurzel,

— Fingerhutskraut,

Goldschwefel, von jedem zehn Gran,

Mildes salzsaures Quecksilber zwei Scrupel,

ätherisches Rainfaaröl,

— — Anisöl, von jedem fünfzehn Tropfen.

Mische es zur Pillenmasse, aus welcher Zweigranpillen bereitet und in ein wohl verstopftes Glas gegeben werden.

Zur Vorbereitung der Cur wird folgende Mixtur genommen:

Nimm: zerschnittene Baldrianwurzel sechs Drachmen,

Sennesblätter zwei Drachmen.

Bereite ein Infusum zur Colatur von sechs Unzen.

Setze hinzu:

schwefelsaures Natron drei Drachmen,

Mannasyrup zwei Unzen,

Rainfaarölsucker zwei Drachmen.

Mische.

\*\* Massa Pilularum de Succino Cratonis. Craton's

Pillenmasse aus dem Bernsteine.

Nimm: Lerchenschwamm anderthalb Drachmen,

Succotrinaleö fünf Drachmen,

runde Osterluzeiwurzel eine halbe Drachme,

Mastix,

574 **Massa Pilularum visceral. Mel despumatum**

präparirten Bernstein, von jedem zwei Drachmen.

Es werde nach den Regeln der Kunst zur Pillenmasse gemacht.

**\*\* Massa Pilularum visceralium Kaempfli. Kämpf's Bisceralpillenmasse.**

Nimm: Löwenzahnertract, eine halbe Unze,  
Schafgarbenextract,  
Cardobenedictenextract,  
Wohlverleihextract, von jedem drei Drachmen,  
gereinigtes Ammoniakgummi,  
(gereinigten Stinkasand),  
essigsaures Kali,  
Ephiegummi (Gummi Hederae), von jedem eine halbe Unze,  
gepulverte Rhabarber zwei Drachmen.

Mische es und bereite aus der Masse Pillen von zwei Gran.

**Mel despumatum. Abgeschäumter Honig.**

Nimm: gemeinen Honig sechzehn Pfund.

gemeines Wasser acht bis sechzehn Pfund.

Sie werden in einem zinnernen Gefäße gekocht, und der auf der Oberfläche entstandene Schaum werde mit einem mit kleinen Löchern versehenen Löffel abgenommen. Die Flüssigkeit werde durch einen aus Flanell gemachten Spitzbeutel colirt, und zur Dicke eines Syrups eingedickt. Bewahre sie an einem kalten Orte auf.

Er sey klar, gelbbraun, weder von brenzlichem oder saurem Geruche noch Geschmache.

Der gemeine, fremdartige Stoffe enthaltende und dadurch getrübtte Honig geht, eben dieser Unreinigkeiten wegen, besonders im verdünnten Zustande, leicht in Gährung über, er muß also, wenn er in dem Zustande eines Syrups zum medicinischen Gebrauche angewendet werden soll, von den ihn trübenden fremdartigen Stoffen befreit werden. Dieses geschieht nun dadurch, daß man den Honig in der Hälfte seines Gewichts Wasser auflöst, und die Auflösung in einem zinnernen Kessel eine Zeitlang kochen läßt. Hierdurch coaguliren sich die den Honig trübenden Theile, erheben sich auf die Oberfläche der kochenden Flüssigkeit, und der dadurch entstehende Schaum

kann mit einem gewöhnlichen Schaumlöffel abgenommen werden. War der Honig von gehörig guter Beschaffenheit, so ist ein Zusatz von Eiweiß, um ihn zu klären, nicht nöthig, sondern man erreicht den Zweck durch anhaltendes gelindes Kochen. Doch darf das Kochen nicht gar zu lange und auch nicht über zu starkem Feuer fortgesetzt werden, damit nicht die riechbaren Theile des Honigs gänzlich verloren gehen, und er brenzlich werde. Ist der Honig klar, und hat er die Consistenz eines gewöhnlichen Zuckersyrups, so bringt man ihn noch heiß auf einen wollenen Spitzbeutel, und bewahrt die durchgelaufene Flüssigkeit nach dem Erkalten in steinernen Krufen oder Töpfen an einem kühlen Orte auf, damit sie nicht in Gährung übergehe, und einen sauren Geruch und Geschmack annehme. Den hierbei und auch bei der Bereitung der Zuckersäfte abfallenden Schaum sammelt man zweckmäßig und hebt ihn an einem kühlen Orte auf. Ist davon ein Vorrath gesammelt, so verdünnt man das Ganze mit heißem Wasser, setzt, wenn die Flüssigkeit abgekühlt und nur noch lauwarm ist, eine hinlängliche Menge guter Bierhefe hinzu, und läßt alles im Keller auf einem Fasse so lange liegen, bis es in die Weingährung übergegangen ist, und einen recht geistigen Geruch angenommen hat; dann bringt man es auf eine Destillirblase und zieht den Weingeist durch Destillation ab.

Ein gut bereiteter abgeschäumter Honig ist klar, von gelbbrauner Farbe, von angenehm süßem Geschmacke, und zeigt den eigenthümlichen, jedoch schwächern Honiggeruch.

### Mel rosatum. Rosenhonig.

Nimm: fleischfarbene Rosenblumenblätter acht Unzen.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser vier Pfund.

Sie werden über Nacht hingestellt, dann drücke aus und colire. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit werde mit

acht Pfunden abgeschäumten Honigs

gemischt, und bei gelindem Feuer zur Dicke eines Syrups verdampft. Bewahre sie an einem kalten Orte auf.

Er sey klar, von brauner Farbe, und ohne brenzlichen oder sauren Geruch und Geschmack.

Der Rosenhonig hat eine dunklere Farbe als der vorige, und einen schwachen Rosengeruch. Er enthält die riechbaren, zugleich aber auch die adstringirenden Theile der Rosenblumenblätter, deren Wirksamkeit bei der Anwendung in Betracht kommt; daher der Nutzen desselben in Schwämmchen.

576 Mel sanitatis Mixtura camphorata

\*\* Mel sanitatis. Gesundheitshonig.

Nimm: ausgepreßten Bingelkrautsaft (Herba mercurialis) acht Pfund,

— Ochsenzungen saft (Herba Buglossae),

— Boretschsaft (Herba Boraginis), von jedem zwei Pfund.

Löse darin auf

gemeinen Honig zwölf Pfund,  
und koche bei gelindem Feuer, unter Abnehmen des auf der Oberfläche entstandenen Schaumes mit einem Schaumlöffel, bis zur Dicke eines Syrops.

Vorher übergieße

zerschnittene rothe Enzianwurzel vier Unzen,

— florentinische Veilchenwurzel acht Unzen,

mit

vier und ein halb Pfund weißem Franzweine,  
und digerire bei gelinder Wärme vier und zwanzig Stunden hindurch. Die Flüssigkeit werde hierauf ausgepreßt, klar geseiht, und dann dem obigen Honigsafte zugemischt, worauf das Ganze über gelindem Feuer zu gewöhnlichen Syropsconsistenz eingekocht, und auf einen wollenen Spitzbeutel gegeben wird. Der durchgelaufene Saft wird nach dem Erkalten in Bouteillen gefüllt, und in denselben, vor dem Zutritte der Luft geschützt, aufbewahrt.

\* Mixtura camphorata. Camphermixtur.

(Julep e Camphora.)

Nimm: Campher, mittelst höchst rectificirten Weingeistes pulverisirt, eine Drachme.

Reibe ihn mit

einer halben Unze weißem Zucker.

Gieße allmählig hinzu

heißes destillirtes Wasser zehn Unzen.

Die Mischung filtrire nach dem Erkalten in ein sogleich zu verstopfendes Gefäß, daß sie klar sey und von stark campherartigem Geruche.

Mixtura pyro-tartarica — oleoso-balsamica 577

Der Campher ist an sich in Wasser sehr wenig auflöslich, es muß also, wenn er im Wasser aufgelöst bleiben soll, ein die Auflösung beförderndes Mittel, als Gummi, Zucker, zugesetzt werden, durch welchen letzteren Zusatz die Camphermirtur gebildet wird. Da die heiße Mischung leichter den Campher auflöst, so muß sie, damit sie nicht durch den beim Erkalten etwa ausscheidenden Campher getrübt werde, erst nachdem sie erkaltet ist, filtrirt werden.

\*Mixtura pyro-tartarica. Brenzlich-weinsteinsäure Mirtur.

(Mixtura simplex.)

Nimm: zusammengesetzten Angelikspiritus zwölf Unzen,

brenzliche Weinsteinflüssigkeit acht Unzen.

Wenn sie gemischt sind, so mische allmählig hinzu

fäulliche rectificirte Schwefelsäure eine Unze.

Sie sey klar, von bräunlicher Farbe.

Diese Mischung hat einen geistig-säuerlichen Geruch, der mit der Zeit etwas ätherisch wird, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Weingeist. Der Geschmack ist säuerlich, den Bestandtheilen der Mischung entsprechend. Sie ist fast ganz außer Gebrauch.

Mixtura oleoso-balsamica. Delig-balsamische Mischung.  
(Balsamus Vitae Hoffmanni. Hoffmann's Lebensbalsam.)

Nimm: Lavendelöl,

Nelkenöl,

Zimmtöl,

Citronenöl,

Muskatenblüthenöl,

Majoranöl,

Rautenöl,

Pomeranzenblüthenöl, von jedem einen Scrupel,

schwarzen peruvianischen Balsam eine Drachme,

Sprit zehn Unzen.

Sie werden unter bisweiligem Umschütteln einige Tage hindurch an einem kalten Orte bei Seite gestellt. Dann filtrire durch Baumwolle, und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefaße auf.

Dul's preuß. Pharmac. II.

Es sey eine klare, gelbliche Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruche. Spec. Gew. = 0,850 — 0,860.

Diese Mischung ersetzt den Hoffmann'schen Lebensbalsam, der zusammengefeht war, Moschus und Ambra enthielt, und röthlich gefärbt war. Es ist eine Auflösung ätherischer Oele und des peruvianischen Balsams in starkem Weingeiste. Damit dieser letztere nicht noch etwas Fuselöl enthalte, welches beim Verreiben der Mischung zuletzt den eigenthümlichen widerlichen Geruch verbreiten würde, ist die Anwendung des Spirits vorgeschrieben; soll dieser also durch Alkohol ersetzt werden, so muß dieser völlig rein und geruchlos seyn.

Die ölig-balsamische Mischung hat eine hellgelbliche Farbe, ist nach dem Filtriren, welches man jedoch auch nur bei dem letzten Antheile der Flüssigkeit, wenn man den obern völlig klaren Theil nach dem Absetzen lassen vorsichtig abgossen hat, anwenden darf, durchaus klar, und von durchbringendem angenehm gewürzhaftem Geruche und Geschmacke. Mit Wasser vermischt wird sie weißlich und trübe. Ihre Aufbewahrung geschieht am besten in einem mit einem eingetriebenen Glasstöpsel versehenen Glase.

### Mixtura sulphurico-acida. Saure Mischung aus Schwefelsäure.

(Elixir acidum Halleri. Haller's saures Elixir.)

Nimm: höchst rectificirten Weingeist drei Unzen.

Nach und nach werde eingetröpfelt

kaufliche rectificirte Schwefelsäure eine Unze.

Bewahre es auf in einem mit einem gläsernen Stöpsel gut verwahrten Gefäße.

Es sey eine klare Flüssigkeit, ohne Farbe, von nicht schwefeligem Geruche. Spec. Gew. = 0,935 — 0,945.

Mischungen aus Weingeist und Schwefelsäure wurden von Haller, Nabel und Dippel als Arzneimittel angeführt; die Verhältnisse aber waren sehr verschieden. Haller's saures Elixir (Elixir acidum Halleri) bestand aus gleichen Theilen Weingeist und Schwefelsäure und war bräunlich gefärbt; Nabel's Wasser (Aqua Rabeliana) enthielt auf 5 Th. Weingeist 1 Th. Schwefelsäure; Dippel's saures Elixir (Elixir acidum Dippelii) wurde aus 3 Th. Weingeist und 1 Th. Vitriolöl gemischt; das in unserer Pharmacopöe vorgeschriebene Verhältniß stimmt demnach mit der letzteren Vorschrift überein.

Wenn Schwefelsäure und Weingeist in gegenseitige Berührung kommen, so erfolgt unter Mitwirkung der Wärme, dem Verhältnisse beider Stoffe entsprechend, eine theilweise Zersetzung des Weingeistes, aus dessen elementaren Bestandtheilen neue Körper gebildet werden, nämlich Wasser und

Aether, welcher letztere sich mit einem Theile Schwefelsäure verbindet, und eine neue Verbindung von saurer Beschaffenheit, die sogenannte Schwefelweinsäure, darstellt, wie dieses bei Aether erklärt worden ist. Es muß also auch ein ähnlicher Erfolg eintreten, wenn Schwefelsäure und Weingeist zur Bereitung der Mixtura sulphurico-acida zusammen- gemischt werden, und die entstandene Mischung enthält neben unverän- derteter Schwefelsäure und unverändertem Weingeiste auch Schwefelwein- säure, wie durch die von Buchner angestellten Versuche (dessen Repert. XIX. S. 198.) bestätigt ist, und zwar wird sie von dieser neu gebildeten Säure desto mehr enthalten, je schneller die Vermischung der Schwefelsäure mit dem Weingeiste geschah, je mehr Wärme hierbei entwickelt wurde. Es ist demnach nicht gleichgültig, ob die Vermischung beider Substanzen schnell oder langsam geschieht, weil im letztern Falle mehr Schwefelsäure unverän- dert bleibt, im erstern aber mehr Schwefelweinsäure erzeugt und mehr Alkohol zerfetzt wird, dessen ausgeschiedener Kohlenstoff der Mischung dann eine mehr oder weniger braune Farbe giebt. Hat man nun Grund anzunehmen, daß die eigenthümliche Wirkung dieser Mischung von der Menge der erzeugten Schwefelweinsäure abhänge, so wird man nicht dahin stre- ben, bei der Vermischung der Schwefelsäure mit dem Weingeiste alle Erhitzung zu vermeiden, sondern vielmehr die Mischung schnell bewirken.

Die Mixtura sulphurico acida ist weiß, kann aber auch etwas ge- färbt vorkommen, sie hat einen schwach ätherartigen Geruch und einen geistigen sauren Geschmack. Sie muß in einem Glase mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt werden.

**Mixtura vulneraria acida. Saure Wundmischung.**

(Aqua vulneraria Thedeni. Theden's Wundwasser.)

Nimm: Essig drei Pfund,

rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,  
verdünnte Schwefelsäure sechs Unzen,  
abgeschäumten Honig ein Pfund.

Gemischt filtrire und bewahre es gut auf.

Sie sey eine klare und gelbliche Flüssigkeit. Spec. Gew. =

1,050 — 1,060.

Auch diese Mischung nimmt nach einiger Zeit einen schwach äther- artigen Geruch an, und zwar nach Essigäther, indem, wie bei Aether aceticus angeführt worden ist, die Essigsäure unter Mitwirkung der mächtigeren Schwefelsäure sehr geneigt ist, sich mit dem Aether zu Essig- naphtha zu verbinden. Bei dem sehr verdünnten Zustande, in welchem sich die wirkenden Stoffe in dieser Mischung befinden, kann auch der Er- folg nur ein geringer seyn, es kann sich nur mit der Zeit ein schwacher Geruch nach Essigäther entwickeln, der jedoch deutlich zu erkennen ist.

**Morphium seu Morphinum. Morphium od. Morphin.**

Nimm: gepulvertes Opium vier Unzen.

Digerire bei gelinder Wärme mit  
zwei und dreißig Unzen destillirten Wassers,  
die mit

einer Unze Salzsäure

gemischt worden sind, sechs Stunden hindurch, unter öfterm  
Umschütteln, und gieße klar ab. Der Rückstand werde auf ähnli-  
che Weise dreimal digerirt. Den erhaltenen Flüssigkeiten setze hinzu  
salzsaures Natron sechzehn Unzen.

Sie werden bis zur Auflösung des Salzes geschüttelt und bei  
Seite gestellt, bis die dadurch niedergeschlagenen Stoffe vollkom-  
men abgefondert seyn werden. Dann filtrire und mische hinzu  
Ammoniakflüssigkeit,

so lange als dadurch ein Niederschlag bewirkt wird, und stelle  
das Gemisch zwei Tage hindurch bei Seite. Den Nieder-  
schlag, wenn er mit Hülfe eines Filtrums abgefondert, mit  
kaltem destillirtem Wasser abgewaschen und getrocknet  
worden ist, digerire mit

zehn Theilen alkoholisirten Weingeistes,

so oft dieser von jenem noch etwas auflöst. Hierauf werden  
die siedend heiß filtrirten Tincturen durch Beiseitestellen und  
Destillation in Krystalle gebracht. Diese wasche mit kaltem  
höchst rectificirtem Weingeiste ab, und löse sie bei  
gelinder Wärme auf in

einer hinreichenden Menge mit vier Theilen destil-  
lirten Wassers verdünnter Salzsäure.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in eine krystallinische  
Masse übergehen. Diese drücke in Leinwand eingeschlossen aus,  
daß sie von den fremdartigen Stoffen gereinigt werde. Der  
Rückstand werde aufgelöst in

einer hinreichenden Menge heißen destillirten Was-  
fers,

und die erkaltete Flüssigkeit mische mit

Ammoniakflüssigkeit

bis zur vollständigen Niederschlagung des Morphins. Den Nie-  
derschlag löse auf in

einer hinreichenden Menge alkoholisirten Weingeistes, und bringe ihn nach den Regeln der Kunst in Krystalle, welche vorsichtig aufbewahre.

Es müssen farblose, durchscheinende, fast unschmackhafte und geruchlose Krystalle seyn, in Wasser fast unauslöslich, in vierzig Theilen Alkohol auflöslich, frei von Narkotin oder Opian, was daran erkannt wird, wenn die Auflösung in Salzsäure durch Verdampfung in eine krystallinische Masse übergeht, und nicht eine schleimige Masse giebt, oder besser, wenn die in sehr vorwaltender Salzsäure gemachte Auflösung durch Galläpfeltinctur nicht gefällt wird.

**\*Morphium aceticum. Essigsaures Morphinum.**

(Acetas morphicus.)

Nimm: Morphinum, soviel als du willst.

Löse es auf in einer hinreichenden Menge concentrirten Essigs, der mit einer gleichen Quantität des stillirten Wassers verdünnt worden, daß die Flüssigkeit vollkommen neutral erscheine. Diese werde filtrirt und bei gelindem Feuer zur Trockne verdampft. Den Rückstand bewahre in Pulver gebracht vorsichtig auf.

Es sey ein weißliches Pulver, von sehr bitterm Geschmacke, in Wasser leicht auflöslich, wenn nicht bei zu großer Hitze die Essigsäure zum Theil davon geflogen ist, in welchem Falle einige Tropfen concentrirten Essigs zugesetzt werden müssen, von Narkotin oder Opian soviel als möglich frei, was wie beim Morphinum ermittelt werden kann.

Auf ähnliche Weise kann das schwefelsaure Morphinum bereitet werden.

Daß die Ehre der Entdeckung des Morphins Sertürner'n gebühre, sowie daß dieser Chemiker zuerst aus dem wäßrigen Opiumauszuge durch Niederschlagung mit Ammoniak diesen Stoff darstellte, ist bereits im 1. Th. S. 743. angeführt worden. Später setzte Sertürner dem zur Ausziehung des Opiums bestimmten Wasser Essigsäure zu.

Robiquet empfiehlt, den wäßrigen Auszug von 100 Th. Opium mit 2 Th. reiner Magnesia 1 Stunde hindurch zu kochen, den graulichen Niederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen, ihn mit schwachem Alkohol (gewöhnlichem Spiritus vini rectificatus) einige Zeit ganz gelind bei 50 —

60° C. zu digeriren, wodurch viel Farbestoff und nur äußerst wenig Morphin aufgelöst wird, und den dann noch mit wenigem kaltem Wein- geiste ausgewaschenen Rückstand mit einer größeren Menge des stärksten Alkohols in der Siedehitze zu behandeln. Aus der siedend heiß filtrirten Flüssigkeit scheidet das Morphin in Krystallen aus, und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese Anwendung von Magnesia hat indessen vor andern Alkalien keinen andern bestimmten Vorzug, als daß ein Ueber- schuß davon für die übrigen in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe un- schädlich ist, was jedoch auch mit Ammoniak der Fall ist, dessen Anwen- dung aber *Robinet* vermeiden wollte, um sich überzeugen zu können, daß die alkalischen Eigenschaften des Niederschlages nicht davon herrührten.

*Thomson* behandelte das aus der wäßrigen Auflösung durch Am- moniak gefällte Morphin mit kaltem Alkohol, und löste den Rückstand in Essigsäure auf. Diese Auflösung wurde mit thierischer Kohle unter öfterm Umrühren digerirt, die dadurch entfärbte Lauge wieder mit Am- moniak niedergeschlagen, und der Niederschlag in heißem Alkohol aufgelöst, aus welcher Auflösung es in weißen Krystallen gewonnen wird. Statt der Essigsäure kann auch Salzsäure angewandt werden.

*Bucholz*, *Brandes*, *Pfendler* empfehlen, das Opium mit con- centrirter Essigsäure (auf 8 Unzen Opium 3 Unzen Säure) zu einem Breie zusammenzureiben, das Reiben einige Zeit fortzusetzen, dann mit Wasser zu verdünnen und übrigens wie vorhin zu verfahren. Um das Morphinium von der dasselbe verunreinigenden färbenden fetten Substanz abzusondern, setzt *Hotot* dem wäßrigen Opiumsauszuge etwas Aezammoniak zu, soviel als zur Neutralisirung der freien Säure in der Auflösung erforderlich ist, so daß sie kaum alkalisch reagirt, wodurch neben etwas Narkotin die fette Materie gefällt wird. Aus der klar abgegossenen Flüssigkeit wird dann durch einen größern Zusatz von Aezammoniak das Morphinium gewonnen.

Nach *Duflös* werden zwei Pfund Opium mit Wasser und einer Unze Essigsäure heiß ausgezogen, und dieses noch zweimal wiederholt. Man siedet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Hälfte ein, und versetzt sie so lange mit Bleiessig, als noch ein Niederschlag entsteht. Fast sämtliche indifferente Stoffe sowie die Mekonsäure fallen mit dem Bleioryd nieder, und die Al- kaloide bleiben mit einem Antheil Extractivstoff und mit Essigsäure verbun- den in der Auflösung. Diese trennt man sorgfältig von dem Niederschlage, süßt den letztern noch gut aus, und versetzt die klare Flüssigkeit so lange mit Aezammoniak, als noch ein grauer flockiger Niederschlag entsteht, der sich bald zu einer weichen harzigen Masse vereint, die sich leicht an den Spatel anhängt und so entfernen läßt. Sobald dieses geschehen ist, setzt man Ammoniak bis zum merklichen Ueberschusse hinzu, und überläßt dann das Ganze 24 Stunden der Ruhe. Der Niederschlag wird durch Auflösen in Weingeist und Krystallisiren, oder auch wenn es nöthig ist, mit Schwefel- säure verbunden, durch thierische Kohle gereinigt. Aus der weichen harzigen Masse erhält man noch durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und

thierischer Kohle Morphin. Duflos (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 206.) benutzte auch den Opiumrückstand von den Tincturen, und beobachtete dabei folgendes Verfahren: 4 Pfund Opiumrückstand wurden mit 12 Pfund Wasser, welchen 2 Unzen concentrirter Essigsäure beigemischt waren, ausgezogen und der Rückstand nochmals digerirt. Jetzt wird mit Bleiessig präcipitirt, die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt, bis zur Hälfte verdunstet, über thierische Kohle filtrirt, und endlich mit soviel Natriumalkalilauge versetzt, daß diese sehr wenig vorwaltet. Die Flüssigkeit wird vom Niederschlage, welcher sich gleich gebildet hat, abfiltrirt und 24–36 Stunden in Ruhe gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit sorgfältig abgeseigt; das sämmtlich darin aufgelöst gewesene Morphin (das Morphin ist nämlich, wie Robinet gefunden hat, in den ähnen Alkalien, selbst Kalk und Baryt, auflöslich) hat sich in Gestalt kleiner gefärbter körniger Krystalle an die Wände des Gefäßes abgelagert. Es wird gesammelt, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Auflösung mit thierischer Kohle digerirt, die jetzt sehr wenig gefärbte Flüssigkeit mit der Hälfte gewöhnlichen Weingeistes vermischt, und mit etwas überschüssigem Ammoniak versetzt. Augenblicklich entsteht kein Niederschlag, aber nach sehr kurzer Zeit schlägt sich das Morphin in Gestalt kleiner weißer seidenartig glänzender Federchen nieder; es wird auf einem Filter gesammelt, wohl ausgewaschen und getrocknet. Duflos erhielt gegen eine Unze reines Morphin. Der Zusatz von Weingeist zu der zu fallenden Flüssigkeit dient dazu, die etwanigen noch in derselben enthaltenen resinösen Theile bei der Fällung des Morphins aufgelöst zu halten. (Vergl. hierüber die Bemerkung von Merck im 1. Th. S. 749.)

Robinet wandte, wie beim Opium bereits erwähnt worden ist, concentrirte Lösungen leicht löslicher Salze, als des salzsauren oder schwefelsauren Natrons an, welches Verfahren er auch zur Gewinnung anderer Alkaloide, als des Chinins u. s. w. empfahl. Die concentrirten Salzlösungen nehmen nach ihm die leichtlöslichen Bildungstheile auf, lassen dagegen das Harz als unlöslich zurück. Die concentrirten Aufgüsse werden mit Alkohol digerirt, welcher die Pflanzensalze aufnimmt, und beim Verdunsten krystallinisch zurückläßt. Robinet hat dieses Verfahren geprüft und gefunden, daß die Salzlösungen nicht bloß mechanisch wirken, sondern Zersetzen veranlassen. Denn der mit einer gesättigten Kochsalzauslösung gemachte Opiumauszug gab salzsaures Morphin, welches mit dem von Robinet beschriebenen kohlensauren Morphin ganz übereinstimmte (1. Th. S. 748.); auch Pelletier erkannte dieses für salzsaures Morphin, durch Austausch der Säuren zugleich mit kohlensaurem Natron entstanden. Duflos, der diese Ausziehungsmethode Robinet's anwandte, erhielt ebenfalls keine günstigen Resultate (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 195.).

Merck (Geiger's Magazin 1826. August S. 159.) giebt folgendes Verfahren zur Gewinnung des Morphins als das beste an: 16 Unzen mäßig trocknes Opium werden in Scheiben zerschnitten, mit kochendem Wasser und

8 Unzen kläulichem concentrirten Essig (gereinigtem Holzessig) angerührt, das Flüssige ausgepreßt, und diese Operation noch zweimal mit 6 und 4 Unzen Säure wiederholt. Sämmtliche saure Flüssigkeiten werden vereinigt, zur Trockne verdunstet, mit kaltem Wasser wieder aufgeweicht, wodurch der Extractivstoff ausgeschieden wird. Eine zweite Verdunstung hinterließ eine mehr pulverige lockere Masse, welche in kochendem Alkohol sich löste, und nach dem Erkalten drei Quentchen Narkotin gab. Die wieder verdunstete Masse wurde zum dritten Male aufgelöst und die Flüssigkeit abgedampft, wodurch noch etwas Narkotin und Extractivstoff erhalten wurde. Aus der nur sehr gering sauer reagirenden Auflösung, die durch das wiederholte Verdampfen und Wiederauflösen von Narkotin und Extractivstoff befreit worden, wurde nun durch Ammoniak das Morphin als ein körniges Pulver ausgeschieden, welches durch zweimaliges Auflösen in siedendem Alkohol 7 Quentchen schön weiß krystallisirtes Morphin gab. (Die freiwillige Ausscheidung des Narkotins bei dem Verdampfen und Wiederauflösen beruht auf der geringeren Affinität desselben zu der Essigsäure; jedoch läßt auch das essigsäure Morphin, wie die übrigen essigsäuren Salze, in der Wärme leicht einen Theil seiner Säure fahren, und das dadurch entstandene basische essigsäure Morphin ist äußerst wenig in Wasser auflöslich, so daß sich neben dem Narkotin sehr leicht auch dieses Salz ausscheiden kann, wenn nicht noch Säure im Ueberschusse vorhanden war.)

Winkler empfiehlt, dem Niederschlage aus dem Opiumauszuge die färbende Materie und das Narkotin durch Schwefelätherweingeist, der durchaus frei von Schwefelsäure seyn muß, in der Kälte zu entziehen (da dieser nämlich vom Morphin nur äußerst wenig auflöst), den Rückstand in siedendem Weingeiste aufzulösen und zu krystallisiren.

Darstellung des reinen Morphins vermitteltst Salzsäure nach Henry und Plisson in Buchner's Repert. XXIX. S. 205. Guillemond (ebend. S. 210.) empfiehlt, sich des Alkohols zur Ausziehung des Opiums zu bedienen, und den geistigen Tincturen etwas Ammoniak zuzusetzen, worauf man nach 2—3 Tagen die innern Wände des Gefäßes mit Morphinkrystallen überzogen findet.

Diese Methode ist sehr praktisch.

Berzelius (Lehrb. der Chemie III. 1827. S. 245.) giebt folgendes Verfahren an, wodurch Morphin und Narkotin am besten von einander getrennt zu werden scheinen: Das Opium wird mit Wasser ausgezogen, worauf man zur Extractdicke abdampft. 3 Th. von diesem Extracte werden mit 1½ Th. Wasser angerührt, und hierauf in einer Retorte mit 20 Th. Aether vermischt. Die Retorte wird mit einer Vorlage versehen, die Masse ins Kochen versetzt, und nachdem 5 Th. Aether überdesillirt sind, hat der in der Retorte bleibende Aether das Narkotinsalz aus dem Extracte ausgezogen, wo man dann die Operation unterbricht, den Aether, so heiß er ist, in ein besonderes Gefäß ausgießt, und den Theil der Aetherauflösung, der nicht vollkommen von der Extractauflösung abgegoßen werden kann, mit den

5 Th. überdestillirten Aethers abspült. Das übrige dünne Extract wird nach dem Erkalten mit sehr wenig Wasser verdünnt, und nach einer Weile von einem krystallinischen Niederschlage abgegossen, welcher ebenfalls hauptsächlich aus Narkotinsalz besteht. — Hierauf verdünnt man es mit noch mehr Wasser und schlägt mit kauslischem Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird aufs Filter genommen; aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erwärmen (durch Versüchtigung des dem Morphin als Auflösungs- mittel dienenden Ammoniaks) noch eine kleine Portion Morphin ab, das man sammelt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, und dann mit 3mal soviel Spiritus von 0,840, als man Opium angewendet hat, und 6 Proc. vom Gewichte des angewandten Opiums Blutlaugenkohle gekocht; die hierauf kochend heiß filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten Morphin in farblosen Krystallen ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von neuem mit dem Rückstande gekocht, so lange sich noch beim Erkalten Krystalle absetzen, worauf man den Alkohol bis auf  $\frac{3}{4}$  abdestillirt, und das darin noch aufgelöste Morphin sich absetzen läßt. — Man kann auch das durch Ammoniak niedergeschlagene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, mit Blutlaugenkohle kochen, und dann das reine Morphin durch kauslisches Ammoniak ausfällen, und es ist klar, daß, wenn man Morphinsalze bereiten will, man die Behandlung mit Alkohol nicht nöthig hat, sondern daß man das Morphin in der Säure auflöst, die Auflösung mit Kohle reinigt, und zur Krystallisation abdampft.

Der nach der Ausziehung mit Wasser übrig bleibende Theil von Opium enthält noch sowohl Morphin als Narkotin, die man durch Digestion mit verdünnter Essigsäure auszieht, worauf man die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abdampft, zur Abscheidung der Basen mit Aether behandelt, und das im Aether unauflöslche Morphinsalz auf die erwähnte Art durch Ammoniak zersetzt. — Man hat auch vorgeschlagen, den ausgewaschenen Rückstand vom Opium zuerst mit kauslischem Ammoniak auszuziehen, das, außer Harz und Farbstoff, die Säuren aufnimmt, dann mit kaltem Spiritus auszuwaschen, und zuletzt den Rückstand mit Alkohol zu kochen, welcher die Basen auflöst.

Wittstock in Berlin hat folgendes Verfahren angegeben: Man zieht das Opiumpulver mehrmals mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser, der man etwas Hydrochloresäure zugesetzt hat, in der Wärme vollständig aus, und dunstet sämmtliche Flüssigkeiten bis auf 8 Theile ein. Auf 1 Pfund Opium nimmt man 4 bis 6 Unzen Hydrochloresäure. Um nun einen großen Theil Farbstoff zu präcipitiren, setzt man (auf 1 Pfund Opium 6 Drachmen bis 1 Unze) frisch bereitetes einfaches Chlorzinn (salzsaures Zinnorydul) hinzu, wodurch die färbenden Theile größtentheils geschieden werden, filtrirt dann die Flüssigkeit, und schlägt das Morphin mit ätzender Ammoniakflüssigkeit nieder. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von Morphin, Narkotin und färbenden Theilen, und wird durch Behandeln mit concentrirter Essigsäure, wobei das essigsäure Narkotin in ziemlich großen Krystallen anschießt, und

beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser in Pulvergestalt niederfällt, welche Operation nach vorgängigem Abdampfen so lange wiederholt werden muß, bis selbst Morphin niederfällt, oder auf die weiter unten anzugebende Weise gereinigt.

Wittstock bemerkte an dem Narkotin die Eigenschaft, von Kochsalzauslösung niedergeschlagen zu werden, und hierauf gründete er die Bereitungsart eines narkotinfreien Morphins, welche von unserer Pharmacopöe aufgenommen worden ist, und die in Folgendem besteht: 1 Th. gepulvertes Opium wird mit 8 Th. Wasser, dem  $\frac{1}{2}$  Th. concentrirter Chlornasserstoffsäure zugefetzt ist, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Extraction abgesehen, und die ganze Operation noch zweimal wiederholt. In den vermischten Extraktionen werden hierauf 4 Th. Kochsalz aufgelöst. Die milchig gewordene Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, indem sich ein brauner käseartiger Niederschlag absondert; die davon abgesehene Flüssigkeit hat die Farbe von Franzwein. Sie wird nun mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf man die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt, diesen mit ein wenig kaltem destillirtem Wasser auswäscht und trocknet. Die Menge desselben beträgt gewöhnlich  $\frac{1}{2}$  vom Gewichte des Opiums. Er wird hierauf mit 2 Th. alkoholisirtem Weingeiste vollständig ausgezogen, wobei  $\frac{1}{2}$  vom Niederschlage zurückbleibt, der aus mekonsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und Farbstoffe besteht. Die Tincturen werden heiß filtrirt, und lassen beim Erkalten Krystalle ausscheiden. Von diesen abgesehen werden sie der Destillation unterworfen, und geben nach Abziehung des Alkohols noch mehr krystallinisches wenig gefärbtes Morphin, von dem  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  von dem angewandten Opiumpulver erhalten wird. Es kann dasselbe indessen noch etwas Narkotin enthalten, zumal wenn man anfangs den Opiumauszug nicht völlig mit Kochsalz gesättigt hatte. Man löst daher das erhaltene Morphin in mit 4 Th. destillirten Wassers verdünnter Chlornasserstoffsäure auf, und läßt die filtrirte Auflösung erkalten, wobei das Ganze zu einer federartigen Salzmasse gerinnt, welche man zwischen Leinwand und Löschpapier stark auspreßt, wobei das mit der Säure nicht krystallisirende Narkotin mit der Lauge abfließt. Sollte die Auflösung zu verdünnt seyn und nicht gerinnen, so muß sie etwas abgedampft werden. Das krystallisirt zurückbleibende chlornasserstoffsäure Morphin kann durch Umkrystallisiren als ein silberweißes Salz erhalten werden, dessen Auflösung in Wasser durch Nehammoniak zersetzt wird, indem das Morphin ausgeschieden wird und zu Boden fällt. Dieser Niederschlag wird in alkoholisirtem Weingeiste aufgelöst und daraus frei von Narkotin und krystallisirt erhalten.

Ein nach andern Methoden gewonnenes narkotinhaltiges Morphin kann man nach Wittstock auf folgende Art reinigen: Man löst ein solches Gemenge in verdünnter Chlornasserstoffsäure auf, dampft zur Krystallisation ab, wobei nur Morphinsalz krystallisirt, welches man durch starkes Aus-

pressen von der narkotinbaltigen nicht krystallisirenden Mutterlauge befreit. Oder man sättigt die Auflösung des Gemenges in Chlorwasserstoffsäure mit Kochsalz, wobei die Flüssigkeit milchig wird, und das Narkotin nach einigen Tagen in warzenförmigen krystallinischen Zusammenhäufungen abscheidet, worauf man das Morphin durch Ammoniak fällt. Oder endlich, man setzt zu der Auflösung des Gemenges in verdünnter Chlorwasserstoffsäure verdünnte kausische Kalilauge; ein kleiner Ueberschuß davon löst augenblicklich das ausgeschiedene Morphin auf, während sich das Narkotin käseartig abscheidet. Ein großer Ueberschuß von Lauge würde, wenn sie längere Zeit mit dem Narkotin in Berührung bleibt, noch etwas von diesem auflösen, weshalb es auf jeden Fall gut ist, gleich nach Behandlung mit der Lauge die alkalische Morphinauflösung abzufiltriren. Aus der das Morphin enthaltenden Kalilauge wird das Alkaloid dadurch erhalten, daß man die ganze Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, und dann mit Ammoniak niederschlägt.

Nach Henry und Plisson kann man auch Morphin und Narkotin dadurch von einander scheiden, daß man das Gemenge in destillirtes Wasser bringt, und mit Vorsicht sehr verdünnte Salzsäure zusetzt, welche alles Morphin auflöst, das Opian aber nicht merklich angreift.

Das Morphin im reinen Zustande bildet, aus der Auflösung eines seiner Salze durch kausisches Ammoniak niedergeschlagen, weiße, käseartige Flocten, die bisweilen, indem sie sich ansammeln, krystallinisch werden; aus der Auflösung in Alkohol angeschossen, bildet es kleine, farblose, glänzende Krystalle, die durchscheinend, fast durchsichtig sind, und vierseitige rechtwinklige Säulen bilden. Robinet erhielt es in seidenartigen Nadeln. Es ist mäßig hart und spröde, in Pulver locker und fein; es ist geruchlos, im feinzertheilten Zustande entwickelt es einen bitteren Geschmack. Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, kochendes nimmt etwas mehr als  $\frac{1}{70}$  seines Gewichts auf, das beim Erkalten wieder anschießt. Die warme Auflösung stellt nicht allein die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, sondern färbt auch die gelbe Kurkum- und Nhabarberfarbe braun. Es wird von 40 Th. kalten und von 30 Th. kochenden wasserfreien Alkohols aufgelöst. In Aether ist es wenig oder nicht auflöslich, wodurch es ziemlich gut vom Narkotin getrennt werden kann, welches sich darin ziemlich leicht auflöst. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen auf, und kann mit Campher zusammengeschmolzen werden. Aetzende Alkalien lösen es ziemlich leicht auf; sowie die Alkalien Kohlenensäure aus der Luft anziehen, scheidet das Morphin in Krystallen aus. Im Kreise der Volta'schen Säule macht es das Quecksilber anschwellen, wenn dieses die negative Electricität zuführt. Behutsam erhitzt, schmilzt das Morphin ohne Zersetzung und bildet eine gelbe, geschmolzenem Schwefel nicht unähnliche Flüssigkeit, die beim Erstarren weiß und krystallinisch wird. An offener Luft stärker erhitzt, riecht es wie Harz, raucht und entzündet sich mit einer lebhaften, rothen und rufenden Flamme, mit Hinterlassung unverbrannter Kohle.

Durch concentrirte Salpetersäure wird es erst schön roth gefärbt, dann gelb, und zuletzt in Dralsäure umgewandelt. Eisenchlorid färbt es nach Robinet dunkelblau. Ueber die Zusammensetzung des Morphins haben wir mehrere Angaben:

	Bussy	Dumas u. Pelletier	Brande
	(Berl. Jahrb. XXVI. 1. S. 125.)		
Kohlenstoff	69,0	72,02	72,0
Wasserstoff	6,5	7,61	5,5
Sauerstoff	20,0	14,84	17,0
Stickstoff	4,5	5,53	5,5

Von diesen giebt Bussy's Analyse folgende Anzahl von Atomen: 36 At. Kohlenstoff, 40 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 8 At. Sauerstoff; die Analyse von Dumas und Pelletier giebt: 38 At. Kohlenstoff, 49 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 6 At. Sauerstoff. Nach der ersten Angabe erhält das Atom Morphin die Zahl 3934 und nach der letzteren 3987,54. Berechnen wir aber das Atomgewicht nach der Quantität von Schwefelsäure, welche davon genau neutralisirt wird, so wird es 4020,6, was sich mehr dem analytischen Resultate der beiden letzteren nähert. Dagegen aber verhält sich im schwefelsauren Morphin der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base, nach Bussy = 3 : 8, nach Dumas und Pelletier aber = 3 : 6, ersteres hat keine Wahrscheinlichkeit für sich, letzteres ist also wahrscheinlich das richtigere.

Zu den Säuren hat das Morphin eine geringere Affinität als die Alkalien, daher es aus den salzartigen Verbindungen, welche es mit den verdünnten Säuren eingeht, durch diese abgeschieden wird. Dagegen zerfällt das Morphin durch Aneignung der Säure einige Blei-, Eisen-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Nach Robinet sind unter den Metallsalzen das salzsaure Platin und das basische essigsaure Blei die einzigen, welche Niederschläge damit bilden, es hat aber die Eigenschaft, die Eisenorydsalze blau zu färben.

Lindbergson (Schw. N. J. XII. 1824. S. 308.) spricht dem Morphin jede alkalische Eigenschaft ab, indem diese, wo sie sich zeige, nur dem Ammoniak zukomme. Wenn reines krystallisirtes Morphin in Weingeist aufgelöst alkalisch reagirte, so zeigte auch ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab die Gegenwart von Ammoniak an. Lindbergson vermuthet also, daß das Morphin, als eine stickstoffhaltige Materie, bei seiner Auflösung unter gewissen Umständen zum Theil zerfällt werde und Ammoniak entwickle. Das bei Behandlung des Morphins mit kochendem Alkohol zurückbleibende schwärzliche Pulver, auf welches Alkohol keine Einwirkung mehr äußert, sey nichts anderes, als zerfestes Morphin, welches durch Kochen eines Theils seines Wasserstoffs und Stickstoffs beraubt mit überwiegendem Kohlenstoffe zurückbleibe. Meißner hat mit Recht dagegen erinnert, daß das verschiedene Verhalten des erhaltenen Stoffes in Lindbergson's Versuchen hinsichts der Alkalität zeige, daß er es bald mit Morphin, bald mit

Narkotin, welches letztere nicht alkalische Eigenschaften besitzt, zu thun gehabt habe. Auch Berzelius bemerkt, daß auch von den Hydraten der Alaunerde, Yttererde und Beryllerde keines alkalisch reagire, auch daß ihre Salze sauer reagiren, sie wären aber deswegen doch Salzbasen, und andere dem Morphin analoge Körper, z. B. Strychnin, reagirten nicht allein beständig alkalisch, sondern schlugen auch Metallorpyde aus ihren Auflösungen in Säuren nieder.

Die Morphinsalze erhält man durch Auflösung des Morphins in verdünnten Säuren bis zur Sättigung und Abdampfung der Auflösung. Sie sind farblos und die meisten krystallisiren. Sie haben einen sehr scharfen und unangenehm bitteren Geschmack. Ihre Auflösung wird von Alkalien gefällt; werden sie in sehr verdünntem Zustande mit Ammoniak im Ueberschusse vermischt, so entsteht kein Niederschlag oder er löst sich wieder auf, aber beim Erwärmen fest er sich ab. Nach Wittstock ist reines Morphin in kauftischem Kali oder Natron leicht auflöslich, sie dürfen daher nicht als Fällungsmittel angewandt werden. Wittstock widerspricht auch der allgemeinen Annahme, daß nämlich die Morphinsalze durch Galläpfelinfusion gefällt werden (und zwar durch Gerbestoff, nicht durch die Gallussäure), deren Reaction so empfindlich angegeben wird, daß eine Flüssigkeit, welche nur  $\frac{1}{1500}$  ihres Gewichts Morphinsalz aufgelöst enthält, deutlich dadurch getrübt werde, indem nach Wittstock narkotinsfreie Morphinsalze von diesem Reagens nicht gefällt, und nur bei starker Concentration ein wenig getrübt werden, was beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser wieder verschwinde; dagegen entsiehe bei der geringsten Beimengung von Narkotin ein Niederschlag. Da indessen die Salze mehrerer anderer vegetabilischer Salzbasen auch durch Galläpfelinfusion und Galläpfelinctur getrübt und gefällt werden, so ist dieses Verhalten, selbst wenn die bisherige allgemeine Angabe die richtige wäre, doch kein das Morphin charakterisirendes Kennzeichen. So theilt auch das Morphin und seine Salze die Eigenschaft, beim Uebergießen mit gewöhnlichem Scheidewasser roth gefärbt zu werden, was nachher in Gelb übergeht, mit dem Strychnin, Brucin und ihren Salzen. Als charakteristisches Kennzeichen möchte das von Robinet angegebene Verhalten anzusehen seyn, daß Morphin und seine neutralen Salze mit einer Auflösung von neutralem Eisenchlorid, oder im Allgemeinen mit einem aufgelösten neutralen Eisenorpydsalze vermischt, dem Gemische eine schöne und nach ungleicher Verdünnung mehr oder weniger tief blaue Farbe erteilten, welche durch zugesetzte überschüssige Säure verschwindet, aber wieder zum Vorschein kommt, wenn diese mit Alkali gesättigt wird. Die Farbe wird durch Erhitzen, durch Alkohol und durch Essigäurthe, aber nicht durch Aether zerstört. Was eigentlich die blaue Farbe sey, ist noch nicht untersucht.

Die neutralen Morphinsalze bestehen aus 1 At. Basis und 1 At. Säure; da aber das Atom der Base bedeutend mehr wiegt, als das der Säure, so bedarf es zur Neutralisation nur einer sehr geringen Menge Säure. Bei

den unorganischen Basen kann man ihr Vermögen, die Säuren zu sättigen, durch die Kenntniß ihres Sauerstoffgehalts vergleichen, weil ersteres absolut auf letzterem beruht. Da dieses nicht mit den organischen Salzbasen der Fall zu seyn scheint, so kann man gleichwohl einen allgemeinen Ausdruck für ihr Sättigungsvermögen bekommen, wenn man den procentischen Gehalt von Sauerstoff berechnet, welchen man bei ihnen voraussetzen würde, aus der Quantität von Säure, die zu ihrer Sättigung erfordert wird, im Fall sie unorganische Basen wären. Berzelius nennt dies ihre Sättigungscapacität. Diese ist für Morphin 2,49, und will sagen, daß 100 Th. Morphin eine Quantität Schwefelsäure sättigen, deren Sauerstoff 3mal soviel beträgt, eine Portion Salpetersäure, welche 5, und eine Portion Phosphorsäure, welche 2mal soviel Sauerstoff enthält (Einleitung S. 101.).

Schwefelsaures Morphin schießt in bündelförmig zusammengehäuften seidenglänzenden Nadeln an, und ist in Wasser sehr leicht auflöslich, wovon es nicht mehr als ungefähr sein doppeltes Gewicht braucht. Es besteht nach Pelletier aus 88,9 Morphin und 11,1 Schwefelsäure, oder 100 Th. Morphin sättigen 12,46 Schwefelsäure. Nehmen wir nach der Analogie der unorganischen Basen an, wie oben erwähnt, daß auch hier die Base  $\frac{1}{3}$  des Sauerstoffs der Säure enthält, so finden wir aus den hier angegebenen Bestandtheilen die Sättigungscapacität für Morphin, wie Berzelius angegeben hat, 2,49. 100 Th. Schwefelsäure bestehen nämlich aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, wenn demnach 100 Schwefelsäure 59,86 Sauerstoff enthalten, so enthalten die 12,46 Schwefelsäure, die 100 Th. Morphin sättigen, 7,46 Sauerstoff, denn  $100 : 59,86 = 12,46 : 7,46$ . Da nun der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen 3mal so groß ist, als der der Base, so erhalten wir  $7,46 : 3 = 2,49$  als die Sättigungscapacität für Morphin. Es ist oben angegeben worden, daß das Atomgewicht, die stöchiometrische Zahl, des Morphins nach der Quantität Schwefelsäure, welche davon neutralisirt wird, berechnet, Berzelius zufolge, 4020,6 sey. Wenn 12,46 Schwefelsäure von 100 Morphin gesättigt werden, so wird die stöchiometrische Zahl der Schwefelsäure (= 501,165) zu der stöchiometrischen Zahl des Morphins in demselben Verhältnisse stehen, d. h.  $12,46 : 100 = 501,165 : 4022$ ; wir finden also hieraus die stöchiometrische Zahl des Morphins = 4022. Außer dem neutralen schwefelsauren Morphin giebt es noch ein saures, ein zweifach schwefelsaures Morphin, welches man durch Uebersättigung des Salzes mit Schwefelsäure und Wegnahme des Säureüberschusses mittelst Aether, welcher das saure Salz unauflöslich zurückläßt, erhält.

Salpetersaures Morphin, durch Auflösung des Morphins in verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung dargestellt, ist ein neutrales Salz, welches nach dem Abdampfen in sternförmig zusammengehäuften Krystallen ansetzt. Es bedarf nur das 1½fache seines Gewichts Wasser zur Auflösung. Phosphorsaures Morphin schießt in Würfeln an, und mit Ueberschuß an Säure in strahligen Bündeln. Kohlen saures Mor-

ph in soll erhalten werden, wenn ein Gemenge von Morphin und Wasser mit Kohlensäuregas übersättigt wird, wobei sich das Morphin auflöst, und wenn die Auflösung gesättigt war, so schießt das Salz bei künstlicher Abkühlung in kurzen prismatischen Krystallen an, die in 4 Th. Wasser auflöslich sind. Nach Andern soll das Morphin von kohlensaurem Natron in Flocken gefällt werden, die nach einigen Tagen Krystallform annehmen; aber Sertürner giebt an, daß das Morphin ohne Kohlensäuregehalt sowohl von kohlensaurem, als zweifach kohlensaurem Kali gefällt werde, und daß nur, wenn es nicht rein ist, etwas kohlensaures Alkali mit dem Extractivstoffe gefällt werde, und bei Zusatz von Säuren Spuren von Aufbrausen zeige. Weinsaures Morphin scheint ein neutrales und ein saures Salz zu bilden, schießt in feinen Prismen an, und ist in 3 Th. kalten Wassers auflöslich. Galläpfelsaures Morphin ist unauflöslich und wird niedergeschlagen. (?) Der in einer Morphin-Auflösung durch Gerbestoff bewirkte Niederschlag ist in Spiritus auflöslich. Mekonsaures Morphin ist im Opium enthalten. Man erhält es nicht krystallisirt; es ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich. Gallertsaures Morphin erhält man durch Digestion von noch feuchter Gallertsaure mit Morphin und Wasser, wobei sich beide auflösen, und es aus dem Wasser durch Alkohol als Gallert gefällt werden kann.

Das officinelle essigsaure Morphin schießt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln an, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht auflöslich. Bei dem Abdampfen der Auflösung muß starke Hitze sorgfältig vermieden werden, weil die essigsauren Salze und daher auch das essigsaure Morphin leicht einen Theil der Säure verlieren, wodurch dieses Salz dann nur theilweise löslich in Wasser ist. Auch bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft läßt das Salz bei schlechter Aufbewahrung die Säure zum Theil fahren, und wird nach Verhältniß unauflöslich, worin zum Theil die Ursache zu suchen ist von der großen Verschiedenheit in der Wirksamkeit, wenn es nämlich selbst in sehr großen Dosen keine schädliche Wirkung auf den lebenden thierischen Organismus ausgeübt hat (Frozier's Notizen V. No. 7. Sp. 95.). Andere Morphinsalze, die in ihrer Zusammensetzung beständig und auflöslich sind, würden sich daher vielleicht besser zur medicinischen Anwendung eignen, wenn sie in Wirksamkeit dem essigsauren Morphin nicht nachstehen sollten, worüber nur die Erfahrung entscheiden kann. Wenn das zur Bereitung des Salzes angewandte Morphin mit Morphin verunreinigt ist, so ist die essigsaure Verbindung mehr oder weniger geschmacklos, in Wasser unlöslich und wird weder in Alkalien gelöst, noch durch salzsaures Eisenoryd blau gefärbt (Merck in Seiger's Magazin XIII. S. 142.)

Von den Verbindungen des Morphins mit Wasserstoffsäure ist nur die mit Chlorwasserstoffsaure bekannt. Dieses Salz schießt in Nadeln oder federförmigen Krystallen an, bedarf 16 bis 20 Th. Wasser zur Auflösung, und wenn man sie zu weit abdampft, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten. Bestandtheile: Morphin 91,71; Chlorwasserstoffsaure 8,29.

Ob dieses Salz ein wirkliches Chlornasserstoffsäures Salz, oder ob auch hier anzunehmen sey, daß das Morphin durch den Wasserstoff der Säure (wie das Ammoniak) metallisirt werde, worauf die oben angeführte Eigenschaft des Morphins, daß es im Kreise der Volta'schen Säule die negative Electricität zuführende Quecksilber aufschwellen mache, gedeutet werden könnte (daß es also, dem Chlorammonium analog, als Chlormorphium betrachtet werden müsse), darüber hat Berzelius seine Ansicht nicht ausgesprochen.

Ueber das Narkotin ist das Nöthige bereits im 1. Th. S. 744. angeführt worden. Als die dasselbe vom Morphin unterscheidenden Merkmale sind angegeben: 1) das Narkotin ist an sich geschmacklos, während Morphin bitter schmeckt; 2) es ist in Aether auflöslich, wovon Morphin nicht, oder in weit geringerem Grade aufgenommen wird, und 3) es bringt weder für sich noch als Salz mit Eisenoxydsalzen die das Morphin und seine Salze charakterisirende blaue Farbe hervor.

Reines Morphin muß weiß seyn und kleine glänzende Krystalle, nicht breite Nadeln, bilden; es muß bitter schmecken und von Aether nur sehr wenig aufgelöst werden. Es muß die übrigen erwähnten Eigenschaften des Morphins zeigen; an der Luft entzündet muß es mit heller Flamme verbrennen, ohne etwas anderes als einen kohligen Rückstand zu hinterlassen. Auf Narkotin wird das Morphin nach unserer Pharmakopöe durch das Verhalten der mit Salzsäure bereiteten Verbindung geprüft; das salzsaure Morphin bildet nämlich die eben beschriebenen Krystalle, das salzsaure Narkotin dagegen kann nicht krystallinisch erhalten werden, sondern giebt nur eine schleimige Masse. Als eine zweite Prüfung ist angegeben der Zusatz von Gallustinctur zu der mit sehr vorwaltender Salzsäure gemachten Auflösung, wodurch, nach Wittrock, das reine Morphin nicht getrübt, sogleich aber ein Niederschlag hervorgebracht wird, wenn das Morphin nur die geringste Beimengung von Narkotin enthält.

Die verschiedenen und sich widersprechenden Angaben über die Wirksamkeit des Morphins sind im 1. Th. S. 750. bereits angeführt, und es ist hier nur zu wiederholen, daß man bei anzustellenden physiologischen Versuchen vor allen sich über die Substanz Gewißheit verschaffen muß, mit der die Versuche angestellt werden sollen, nämlich, daß es reines narkotinfreies Morphin sey.

Das Morphin kann, bei einer durch dasselbe in seinen Salzen hervorgebrachten Vergiftung, ein wichtiger Gegenstand medicinisch gerichtlicher Untersuchungen werden, und durch einen solchen Vergiftungsfall durch das essigsäure Morphin sind vorzüglich die französischen Chemiker aufgefodert worden, zur Aufstellung zweckdienlicher Verfahrensweisen, um das Morphin zu entdecken; es ist daher auch das essigsäure Morphin, welches beinahe allein in Frankreich gebraucht wird, vorzüglich Gegenstand dieser chemischen Arbeiten gewesen.

Lassaigne (Berl. Jahrb. XXVI. 2. S. 52.) hat folgendes Verfah-

ren empfohlen, um das essigsaure Morphin, welches in den ausgebrochenen Massen, im Magen und den Eingeweiden enthalten seyn kann, zu entdecken. Ist es Flüssigkeit, in welcher das essigsaure Morphin vermuthet wird, so wird dieser, falls sie alkalisch reagirt, etwas Essigsäure zugesetzt, um das zersetzte essigsaure Morphin wiederherzustellen, und sie dann bei gelinder Wärme abgeraucht. Hat man es mit einer festen Masse, z. B. dem Magen zu thun, so kocht man diese ungefähr 10 Minuten mit Wasser, welchem erforderlichen Falls etwas Essigsäure zugesetzt worden, und behandelt das Decoct auf die angegebene Weise. Der Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welcher das Morphinsalz, einige andere Salze und das Osmazom auflöst. Der Alkohol wird wieder gelind verdampft, und die zurückbleibende Materie in Wasser aufgelöst, um die fettartige Substanz abzufondern. Dieser wäßrigen Auflösung wird aufgelöstes neutrales essigsaures Bleioryd zugesetzt, wodurch die färbenden und thierischen Bestandtheile niedergeschlagen werden. In der überstehenden nur sehr wenig gefärbt erscheinenden Flüssigkeit befinden sich, außer dem essigsauren Morphin, noch verschiedene Salze und etwas überschüssig zugesetztes essigsaures Bleioryd, welches letztere man durch einige Blasen Schwefelwasserstoffgas trennt. Jetzt läßt man die wäßrige Flüssigkeit freiwillig oder im luftleeren Raume, mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure, verdunsten, wo dann das essigsaure Morphin in gelblichen divergirenden Prismen anschießt. Man erkennt dieses Salz 1) an dem bitteren Geschmacke; 2) an der Zersetzung durch Ammoniak; 3) an der Entwicklung von Essigsäure, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure übergießt; 4) an der orangeröthen Färbung bei Benetzung mit Salpetersäure [und 5) an der Eigenschaft, die Eisenorydsalze blau zu färben.]. Statt das Salz aus der Flüssigkeit durch Krystallisation zu gewinnen, kann man auch durch Zersetzung des Salzes mittelst Ammoniak die Base leicht ausscheiden, so daß dann die eigenthümlichen Eigenschaften des Morphins noch deutlicher erkannt und nachgewiesen werden können.

Dublanc (Schw. N. J. XII. S. 454.; Buchn. Repert. XIX. S. 584.; Kasn. Arch. III. S. 101.) suchte dieses von Lessaigne angegebene Verfahren zu verbessern, indem er als Reagens auf Morphin den Galläpfelaufguß empfahl, auf dessen vorzügliche Wirksamkeit schon früher Petenkofler aufmerksam gemacht hatte. Wenn gleich das Morphin unter allen Pflanzenalkaloiden dasjenige zu seyn scheint, welches am mindesten in Wasser auflöslich ist, so scheint es doch bei der Zersetzung eines Morphinsalzes aus einer concentrirten Lösung durch Ammoniak, in dem Augenblicke seiner Ausscheidung, vom Wasser in größerer Menge aufgenommen zu werden, als wenn man schon durch Fällung gesondertes Morphin mit Wasser übergießt, um seine Löslichkeit zu bestimmen. Ammoniak zeigt (nach Lessaigne und Dublanc) Morphin nur an, wenn die Auflösung den 500sten Theil an essigsaurem Morphin enthält, wogegen die Galläpfeltinctur noch den 15,000sten Theil anzeigt, also 30mal wirksamer ist. Die Salpe-

Dulfs prüft. Pharnat. II.

tersäure könne rücksichtlich ihres Verhaltens zum Morphin nur als Beihülfe zu dessen Entdeckung benutzt werden, da andere Alkaloide durch diese Säure ähnliche Farbenänderungen erleiden. Es sey daher nothwendig, ein Reagens für das Morphin zu besitzen, das empfindlich genug ist, es auch in sehr verdünnten Flüssigkeiten zu entdecken. Der Gerbestoff sey nun ein solches sicheres Reagens, denn auch die verdünnteste Morphinlösung werde sowohl durch den wäsrigen als geistigen Galläpfelauszug getrübt, während reine Gallussäure keine sichtbare Wirkung darauf äußert. Da nun nach Dublanc's Versuchen das gerbestoffige (gerbsaure) Morphin in Alkohol löslich ist, während bekanntlich die Verbindungen der thierischen Theile mit dem Gerbestoffe es nicht sind, so gebe dieses Verfahren ein leichtes Mittel an die Hand, beide Arten von Niederschlägen zu scheiden, und auch das in der kleinsten Menge vorhandene Morphin zu isoliren.

Bei Anwendung dieses Verfahrens auf thierische Flüssigkeiten zeigte aber dasselbe einige Unvollkommenheiten. Wurde es nämlich bei menschlichem Urin, worin der 500ste Theil essigsauren Morphins aufgelöst war, und bei derselben Menge reinen Urins angewandt, so bildeten sich in dem weingeistigen Auszuge beider thierischen Flüssigkeiten auf gleiche Weise Niederschläge, die zum größten Theile in Weingeist löslich waren. Nachdem die geistige Lösung, die nach Dublanc das Morphin mit Gerbestoff vereinigt enthalten mußte, abgeraucht war, erstaunte man, zu sehen, daß die Salpetersäure nicht die kleinste Spur Morphin darin anzeigte. Eine gewisse Menge Harnstoff war darin mit eingemengt. Die Flüssigkeit im Gegentheil, aus welcher sich der Niederschlag gebildet, zeigte sehr merkwürdige Spuren von Morphin. Diese unerwarteten Erfolge rührten unbezweifelt von der Löslichkeit des Niederschlages in der freien Säure, welche die geistige Ausziehung des Urins enthält, her, und denselben Erfolg bewirkt auch schwache Essigsäure.

Dieses von Dublanc angegebene Verfahren gewährt demnach keine Sicherheit, wozu noch kommt, daß nach Wittich's oben erwähnter Ausgabe nur die narfotinbaltenden Morphinsalze durch Gallustinctur getrübt werden, und daß also die Anwendbarkeit dieses Reagens auf Morphin wenigstens sehr zweifelhaft geworden ist. Wenn auch die von Robinet entdeckte eigenthümliche Reaction des Morphins und seiner Salze auf die Eisenorybfalze ein sicheres Mittel zur Entdeckung dieses Stoffes abgeben sollte, so können doch da, wo es das Schicksal eines Angeklagten gilt, niemals Wahrscheinlichkeiten, von den durch chemische Reagentien hervorgebrachten Erscheinungen abgeleitet, für hinreichend erklärt werden, da auch andere Körper ähnliche Erscheinungen hervorbringen können, und es sind unwiderlegbare Beweise, durch Darstellung des Giftes selbst, erforderlich. Zur Gewinnung des Morphins aus verdächtigen Flüssigkeiten kann nur immer die Gewinnung desselben aus dem Opium zur Nuchtschnur dienen, doch ist hierbei überall große Umsicht nöthig, daß man also den Niederschlag etwa oder gegentheils die Flüssigkeit, in welcher der Theorie zufolge kein

Morphin enthalten seyn könne, nicht gleich ohne alle weitere Prüfung als unbrauchbar wegwirft, z. B. den zur Fällung der färbenden Stoffe durch essigsaures Bleioryd erzeugten Niederschlag, oder das Schwefelblei, durch das in die Flüssigkeit zur Abscheidung des im Ueberschusse zugesetzten essigsauren Bleioryds geleitete Schwefelwasserstoffgas entstanden u. s. w. Zur Auscheidung kleiner Mengen Morphin aus salzartigen möglichst concentrirten Verbindungen ist das Ammoniak anzuwenden, da aus der damit versetzten Lauge, die, wenn es nöthig ist, etwas erwärmt wird, in der Ruhe auch kleine Mengen Morphin auscheiden. Es verdient in dieser Hinsicht das Ammoniak den Vorzug vor der gebrannten Magnesia, da diese eine kleine Menge Morphin leicht so einhüllen, gleichsam mit sich verbinden könnte, daß der Alkohol bei der Digestion keine Einwirkung auf dasselbe äußern kann. Immer muß das ganze Verfahren dahin gerichtet seyn, das Morphin nicht etwa bloß durch Reagentien zu erkennen, sondern dasselbe in Substanz darzustellen.

**\*Morsuli antimoniales Kunkelii. Kunkel's Spießglanzmorsellen.**

Nimm: weißen Zucker ein Pfund,  
gemeines Wasser ein halb Pfund.

Gemischt kochte sie nach den Regeln der Kunst zur Tafelconsistenz. Dann, nachdem das Gefäß vom Feuer entfernt worden, mische zu der Flüssigkeit, die durch Umrühren die Durchsichtigkeit verliert, sogleich hinzu

geglättetes schwarzes Schwefelspießglanz zwei Unzen,

entschlaubte zerschnittene süße Mandeln andert halb Unzen,

gröblich gepulverte Zimmtcassia,

gepulverten kleinen Cardamom, von jedem einen Scrupel.

Dann schnell gemischt gieße sie in die befeuchtete Form aus, und zerschneide die dadurch erhaltene noch warme Masse, daß es Morsellen werden, soviel als möglich gleich, von zwei Drachmen Gewicht.

Anmerkung. Eine Morselle enthält ungefähr fünfzehn Gran schwarzes Schwefelspießglanz

596 Mucilago Cydoniorum Natrum aceticum

\* Mucilago Cydoniorum. Quittenschleim.

Nimm: Quittensaamen eine Drachme.  
In ein Glas geworfen giesse auf  
Rosenwasser acht Unzen.  
Lasse es unter bisweisigem Umschütteln einige Stunden hindurch stehen, dann colire.

\* Mucilago Gummi Mimosae. Mimofengummischleim.

Nimm: pulverisirtes Mimofengummi einen Theil.  
Löse es auf in  
drei Theilen destillirten Wassers.  
Colire.

\* Mucilago Salep. Salepschleim.

Nimm: gepulverte Salepwurzel eine Drachme.  
Unter Reiben in einem Mörser setze hinzu  
kaltes gemeines Wasser zwei Unzen.  
Dann werden zugemischt  
heißes gemeines Wasser zehn Unzen,  
und die Mischung werde in einem Glase geschüttelt, bis sie erkaltet ist.

Natrum aceticum. Essigsaures Natron.

(Terra foliata Tartari crystallisata. Krystallisirte Weinsteinblättererde. Acetas natricus cum Aqua.)

Nimm: rohes kohlen-saures Natron, so viel als du willst,  
destillirten Essig, soviel als zur Neutralisation erfordert wird.

Die filtrirte Flüssigkeit werde nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht; diese bewahre getrocknet in einem gut stopften Gefäße auf.

Es müssen weiße Krystalle seyn, verwitternd, in drei Theilen Wasser und in vier und zwanzig Theilen Alkohol auslöslich, von metallischen Verunreinigungen gänzlich, von den fremdartigen, in dem rohen kohlen-sauren Natron vorkommenden Salzen, soviel als möglich frei, was wie in dem rohen kohlen-sauren Natron erkannt wird.

Die mehresten Chemiker schreiben die Entdeckung des essigsauren Natrons Bacon im Anfange des 18. Jahrhunderts zu. Der wahre Entdecker scheint jedoch im J. 1767 Friedrich Meyer zu Danabrück gewesen zu seyn, der dieses Salz durch directe Verbindung des destillirten Essigs mit kohlenisaurem Natron zusammensetzte. 1787 schlug Schiller vor, dieses Salz durch doppelte Wahlverwandschaft aus dem essigsauren Kali und schwefelsauren Natron zu gewinnen. Dörfssfurt gab 1793 ein andere Methode an, es aus dem essigsauren Blei durch kohlenisaures oder schwefelsaures Natron zu gewinnen, wo die von dem niedergeschlagenen kohlenisauren oder schwefelsauren Bleioryde abfiltrirte, das gebildete essigsaure Natron enthaltende Flüssigkeit mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser so lange versetzt werden sollte, bis das Blei völlig ausgefällt worden. Diese Bereitungsweise wurde auch von Bucholz angenommen, er bemerkt jedoch mit Recht, daß nur aufmerksame und geschickte Arbeiter dieselbe befolgen dürfen. 1 Th. Bleizucker wird in einem kupfernen oder zinnernen Kessel in 6 bis 8 Th. kochenden Wassers aufgelöst, und wenn dieses geschehen, setzt man zu der heißen Auflösung so lange eine noch heiße Auflösung von schwefelsaurem Natron in 2 Th. heißen Wassers, als in einer filtrirten Probe der Flüssigkeit durch solche noch ein Niederschlag entsteht (23½ Pf. Bleizucker erfordern 20½ Pf. Glaubersalz, beide krystallinisch; nämlich 1 At. Bleizucker = 2375,121 [siehe Plumb. aceticum dep.] erfordert 1 At. Glaubersalz = 2016,858 [siehe Natrium sulphuricum dep.]; 400 Bleizucker erfordern also 85 Glaubersalz, oder 25½ Pf. des ersteren 20½ Pf. des letzteren.). Man läßt den Niederschlag absetzen, wäscht ihn einigemal mit heißem Wasser ab, versetzt dann die sämmtlichen filtrirten Flüssigkeiten so lange mit hydrothionsaurem Wasser als sich eine abfiltrirte Probe davon noch färbt, stellt dann alles zur Verflüchtigung der überschüssigen Hydrothionsäure einige Tage in einem flachen offenen Gefäße an die Luft, dunstet die Flüssigkeit zur Krystallisation ab, filtrirt sie noch einmal, und läßt dann das Salz in der Ruhe krystallisiren. Die Krystalle sind aber gewöhnlich mit etwas schwefelsaurem Natron verunreinigt; Trommsdorff erklärt es daher für zweckmäßiger, das essigsaure Bleioryd durch einfach kohlenisaures Natron zu zersetzen. Hierzu wird der Bleizucker ebenfalls in seinem sechsfachen Gewichte kochenden Wassers aufgelöst, und so lange mit dem in seiner dreifachen Menge Wasser aufgelösten kohlenisauren Natron versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. 16 Th. essigsaures Bleioryd brauchen etwa 21 bis 22 Th. kohlenisaures Natron. Den entstandenen Niederschlag hebt man, nachdem man ihn gut ausgewaschen und getrocknet hat, als officinelles kohlenisaures Blei (Plumbum carbonicum) auf. Die Salzflüssigkeit wird ebenfalls durch eine hinreichende Menge Hydrothionwasser von allen Bleitheilen sorgfältig gereinigt, und dann zur Krystallisation befördert.

Man hat auch folgendes wohlfeile Verfahren angegeben: 6½ Th. Kreide werden mit destillirtem Essig gesättigt und bis auf den dritten Theil abgedampft; in die Lauge wird eine erkaltete concentrirte Auflösung von 20½

**Lb.** Glaubersalz gegossen. Durch gegenseitige Zersetzung werden in der Auflösung bleibendes essigsaures Natron und als Niederschlag schwer auflöslicher Gyps erhalten. Beim Verdampfen der Lauge scheidet noch mehr Gyps aus und dann krystallisirt das essigsaure Natron, welches jedoch noch mit Gyps verunreinigt ist, und daher höchstens zur Bereitung der Essigsäure benutzt werden kann.

Da indessen dergleichen Bereitungen nur von geübten und mit der Wissenschaft vertrauten Arbeitern unternommen werden dürfen, weil sie, ohne Sachkenntniß und Uebung ausgeführt, vergifrete Präparate liefern können, so hat unsere Pharmakopöe vorgeschrieben, das essigsaure Natron aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen und es dadurch zu bereiten, daß man eine beliebige Menge kohlensaures Natron in der Wärme mit destillirtem Essige neutralisirt, welches unter Aufbrausen, durch die gasförmig entweichende Kohlenensäure herbeigeführt, geschieht, und filtrirt. Um die nachherige Krystallisation des Salzes zu befördern, setzt man noch der Lauge auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen kohlensauren Natrons ein Loth desselben zu, und verdunstet die Flüssigkeit in einem zinnernen Kessel bei, besonders gegen das Ende, sehr gelinder Wärme. Ist die Lauge so weit concentrirt, daß ein auf einen kalten Stein oder eine kalte metallene Platte gebrachter Tropfen Krystalle fallen läßt, so wird dieselbe, um sie von den während des Verdunstens hineingefallenen Staubtheilchen zu befreien, noch heiß in eine Porzellanschale filtrirt, und in der Ruhe der Krystallisation überlassen. Von den entstandenen Krystallen wird die Lauge abgegossen, wieder verdunstet und wie vorhin verfahren. Hat sich die Lauge sehr gefärbt, so daß man nicht mehr weiße Krystalle erwarten kann, so entfärbt man die Lauge wie gewöhnlich durch Kochen mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver. Je langsamer und ungestörter das Verdunsten der Lauge geschieht, desto schönere Krystalle erhält man.

Das essigsaure Natron krystallisirt in farblosen, langen, gestreiften Säulen und Oktaedern, die langsam an der Luft zerfallen, und dabei 40,11 Procent am Gewicht verlieren. Es hat einen scharfen, nicht unangenehmen salzigen Geschmack, und ist in 2,86 Th. kalten Wassers auflöslich. Auch in Alkohol ist es löslich. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus essigsaure Dämpfe. Im Feuer wird es wie das essigsaure Kali zersetzt; die Essigsäure wird zerstört und kohlensaures Natron mit Kohle bleibt zurück. Es besteht der chemischen Analyse zufolge aus 22,91 Natron, 37,57 Essigsäure und 39,52 Wasser. Demnach ist es als Zusammengesetz anzusehen aus 1 At. Natron (= 390,897), 1 At. Essigsäure (= 643,186) und 6 At. Wasser (= 674,874), erhält also die Zahl  $\text{Na} \bar{\text{A}} + 6\text{H} = 1708,957$ , woraus sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile in 100 Lb. berechnen läßt: Natron 22,87; Essigsäure 37,64; Wasser 39,49.

Das essigsaure Natron muß farblos, gut krystallisirt und neutral seyn; es darf daher mit Säuren nicht Kohlenensäure entwickeln. Die concentrirte Auflösung darf weder mit Weinsensäure noch Platinauflösung einen Nie-

derschlag geben, wodurch ein Kaligehalt angezeigt werden würde, in welchem Falle es auch an der Luft feucht wird. Gehalt an Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird durch Baryt- und Silberlösung angezeigt; geringe Trübungen machen das Präparat nicht verwerflich. Auf metallische Beimischungen, besonders Blei, wird es durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, auf Eisen und Kupfer durch Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) geprüft. Wenn es aus dem Bleizucker bereitet seyn sollte, so kann es auch unterschweflige Säure enthalten (vergl. Liquor Ammonii acetici), in welchem Falle mit Silberauflösung ein weißer schnell schwarzbraun werdender Niederschlag entsteht.

Dieses Salz kann, da es nicht zerfließt, nicht bloß in Auflösungen, sondern auch in Pulverform gegeben werden; es wird, wie das essigsäure Kali, von allen in der Pharmacie gebräuchlichen Säuren, die Benzoes- und Borarsäure ausgenommen, zersezt, auch Kalisalze mit schwächeren Säuren, als die Essigsäure, müssen vermieden werden.

**Natrium carbonicum acidulum.** Sauerliches kohlen-  
saurer Natron.

(Bicarbonas natrius cum Aqua.)

Nimm: gereinigtes kohlen-saurer Natron ander-  
halb Unzen.

Löse es auf in

drei und einer halben Unze destillirten  
Wassers.

Schütte die Flüssigkeit in ein Gefäß, welches zehn Pfund fassen kann und mit kohlen-saurem Gas angefüllt ist, dann werde auf dieselbe Weise, wie bei Bereitung des sauerlichen kohlen-sauren Kalis vorgeschrieben ist, verfahren. Bewahre es in einem gut verstopften Gefäße an einem nicht zu warmen Orte auf.

Es müssen weiße rindenartige Krystalle seyn, von mildem Geschmacke, übrigens von derselben Beschaffenheit, wie das sauerliche kohlen-saure Kali, aber in dreizehn Theilen Wasser auflöslich.

Dieses Salz wurde von Valentin Rose entdeckt, und erhielt die Namen: neutrales, vollkommen gefättigtes kohlen-saurer Natron, Natrium carbonicum neutrale, perfecte saturatum, auch sauerliches kohlen-saurer Natron. Berzelius nennt es zweifach kohlen-saurer Natron, Bicarbonas natrius. Die Bereitungsweise ist ganz dieselbe, wie bei dem Kali carbonicum acidulum, daher man auch die dort angeführten Bereitungsweisen hier anwenden kann, indem es nur darauf ankommt, daß eine Auflösung

des kohlensauren Natrons in 2 Th. Wasser bei  $+ 10^{\circ}$  mit so viel Kohlensäure geschwänert werde, als sie aufzunehmen vermag. Die Anwendung der Woulfschen Flaschen wird daher hier eben so vortheilhaft seyn. Die dort gleichfalls angegebene Verfahrungsweise mittelst kohlensauren Ammoniaks gelingt nach Winkler am besten, wenn man 4 Unzen krystallisiertes kohlensaures Natron in 8 Unzen destillirten Wassers auflöst,  $1\frac{1}{2}$  Unzen kohlensaures Ammoniak zusetzt, und die Mischung bei  $45^{\circ}$  N. im Wasserbade unter beständigem Umrühren erhitzt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine große Menge Bicarbonat des Natrons aus, worauf man die Mischung erkalten läßt. Das ausgeschiedene Salz wog in Winkler's Versuche 2 Unzen. Nach Duflos (Brandes's Archiv XXIII, 1827. S. 161.) werden 8 Pfund kohlensaures Natron mit 12 Pfund Wasser in einem Kolben ins Wasserbad gestellt und erhitzt, dann 2 Pfund kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt, ein Helm aufgesetzt, und in eine Vorlage, die concentrirten Essig enthält, das Ammoniak gelind abdestillirt. Nach dem Erkalten findet man gegen 2 Pfund Bicarbonat angeschossen. Die Lauge wird gelind bis zu  $\frac{1}{2}$  abgedampft, wo noch 2 Pfund herauskrystallisirten. Zu der rückständigen Lauge werden wieder 4 Unzen kohlensaures Ammoniak zugesetzt, und zur freiwilligen Verdampfung hingestellt, wodurch noch  $\frac{1}{2}$  Pfund erhalten werden. Schaffer (ebend. XXV. S. 251.) versuchte, um die Mirrerverflüchtigung der Kohlensäure bei dem Abdampfen der Laugen zu vermeiden, die Bereitung des Bicarbonats auf trockenem Wege auf die Weise, daß er einen großen Glastrichter mit zer Schlagenen Krystallen des einfach kohlensauren Natrons anfüllte, denselben mit einer Abrauchschale bedeckte, ihn umkehrte, und nachher in die Spitze des Trichters kohlensaures Gas leitete. Das überschüssige Wasser kann man an der Sonne abtrocknen lassen. Oder: 1 Th kohlensaures Ammoniak wird mit 3 bis 4 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons zusammengerieben, so lange bis keine Stückchen Natron oder Ammoniak zu erkennen sind, worauf der Brei an der Sonne ausgetrocknet wird. Man bemerkt einen starken Geruch nach kausischem Ammoniak, der sich nicht eher verliert, als bis die Masse ganz trocken geworden ist.

Das zweifach kohlensaure Natron krystallisirt in geschoben vierseitigen Tafeln, die an der Luft nicht effloresciren, der Luft lange ausgesetzt aber Kohlensäure verlieren, und nun als einfach kohlensaures Natron effloresciren. Es schmeckt schwach alkalisch, und reagirt zwar nicht auf Kurkumepapier, wohl aber auf Fernambuk und geröthetes Lackmuspapier alkalisch. Es ist in 13 Th. kalten Wassers auflöslich. In kochend heißem Wasser wird es mit Entwicklung von kohlensaurem Gas zerlegt; eben so auch beim gelinden Abdampfen, wo jedoch ein Theil davon unverändert anschießt. In kaltem trübt es die Auflösungen der Talksalze nicht. Die chemische Zusammensetzung dieses Salzes kann, wie es scheint, nicht mit völliger Gewisheit angegeben werden. Nach einer Analyse von Dose besteht es aus 37 Natron, 49 Kohlensäure und 14 Wasser, und hiernach könnte man es als zusammengesetzt ansehen aus 1 Atom Natron (= 590,897),

2 Mt. Kohlenſäure (= 276,457 . 2 = 552,874) und 1 Mt. Waſſer (= 112,479), wonach es die Zahl erhalte:  $\text{Na}\overset{\cdot}{\text{C}}^2 + \overset{\cdot}{\text{H}} = 1056,250$ . Berechnen wir hieraus die Beſtandtheile, ſo erhalten wir 37,01 Natron, 52,34 Kohlenſäure und 10,65 Waſſer. Hiermit übereinkommend giebt Stromeyer (Leonhardt's pharmaceutiſche Chemie 1825. S. 122.) folgendes Verhältniß der Beſtandtheile an: Natron 37,06; Kohlenſäure 52,20; Waſſer 10,74, und auch Berzelius ſagt, daß dieſes Salz 10,74 Procent Kryſtallwaſſer enthalte. Dagegen beſteht dieſes Salz nach einer Analyſe von Berthollet aus: Natron 31,75; Kohlenſäure 44,40; Waſſer 23,85, und nach V é r a r d aus: Natron 29,85; Kohlenſäure 49,95; Waſſer 20,20, und hiernach kann man, wie auch Gmelin und Geiger thun, das Salz als zuſammengeſetzt anſehen aus: 1 Mt. Natron, 2 Mt. Kohlenſäure und 2 Mt. Waſſer, wonach es die Zahl  $\text{Na}\overset{\cdot}{\text{C}}^2 + 2\overset{\cdot}{\text{H}} = 1168,729$  erhalte, aus welcher folgendes Verhältniß der Beſtandtheile durch Rechnung gefunden wird: Natron 33,45; Kohlenſäure 47,30; Waſſer 19,25.

Die Reinheit dieſes Salzes wird auf die bei Kali carbonicum acidulum angegebene Weiſe geprüft. Es muß nicht leicht an der Luft verwittern, nicht ſtark alkalisch reagiren und ſchmecken, nicht in weniger als 15 Th. Waſſer auflöslich ſeyn und die Talkerdeſalze nicht niederschlagen.

Dieſes Salz findet ſich in den natürlichen Sauerbrunnen, als in dem Selterswaſſer, in dem Karlsbaderwaſſer u. ſ. w.

Zum ärztlichen Gebrauche wird es am beſten in kaltem Waſſer aufgelöst, und es iſt in dieſer Form von franzöſiſchen Ärzten, nämlich täglich zwei Litres einer Auflöſung, 5 Grammen auf das Litre, als Auflöſungsmittel der Blaſenſteine, verſteht ſich, wenn dieſelben aus Blaſenſteinſäure, wie gewöhnlich, und nicht etwa aus oraliſaurem Kalke beſtehen, empfohlen worden.

**Natrum carbonicum depuratum. Gereinigtes kohlenſaures Natron.**

(Alkali minerale depuratum. Gereinigtes mineraliſches Laugenſalz. Sal Sodae depuratum. Gereinigtes Sodaſalz. Carbonas natricus cum Aqua depuratus.)

Rohes kohlenſaures Natron werde in einer hinreichenden Menge deſtillirten Waſſers gelöſt, die Auflöſung filtrirt, und nach den Regeln der Kunſt in Kryſtalle gebracht; dieſe werden geſammelt und in einem gut verſtopften Gefäße an einem kalten Orte aufbewahrt.

Es müſſen weiße Kryſtalle oder kryſtalliniſche Maſſen ſeyn, der Beſchaffenheit nach von dem rohen kohlenſauren Natron nicht verſchieden, aber von metalliſchen Verunreinigungen gänz-

602 Natrum carb. dep. sicc. — sulph. dep. sicc.

lich, von salzigen soviel als möglich frei, was wie bei dem rohen kohlensauren Natron erkannt wird.

**Natrum carbonicum depuratum siccum.** Trocknes gereinigtes kohlensaures Natron.

(Carbonas natricus depuratus.)

Größlich zerriebene Krystalle des gereinigten kohlensauren Natrons setze an einem sonnigen Orte oder in einem mäßig warmen Zimmer der Wärme aus, bis sie in ein vollkommen trocknes Pulver zerfallen; dieses bewahre in gut verstopften Gefäßen an einem trocknen Orte auf.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

**Natrum sulphuricum depuratum siccum.** Trocknes gereinigtes schwefelsaures Natron, (Sulphas natricus depuratus.) aus dem krystallisirten gereinigten schwefelsauren Natron.

Das Natron, unter dem Namen: natürliches, mineralisches Alkali, unterschied schon der Schwede Hiörne 1712 von dem gewöhnlichen Pflanzenlaugensalze, auch D u h a m e l erkannte 1736 diese besondere Substanz als einen Bestandtheil des Seesalzes, und M a r g g r a f setzte endlich 1758 die Eigenthümlichkeit des unter dem Namen mineralisches Alkali damals bekannten Natrons völlig außer Zweifel, und wies es als einen Bestandtheil des Kochsalzes und des Glaubersalzes nach. Man kannte aber das Natron nur mit Kohlensäure verbunden, und es im reinen ätzenden Zustande darzustellen versuchte man wahrscheinlich erst dann, als M e y e r, B l a c k und D o s s i e die richtigeren Methoden, das Kali ätzend darzustellen, bekannt gemacht hatten; es läßt sich aber nicht mit Bestimmtheit angeben, wer es zuerst ätzend dargestellt habe, und nur so viel scheint ausgemacht zu seyn, daß des ätzenden Natrons zuerst in den siebziger Jahren des 18. Jahrhunderts gedacht wird. Sehr wahrscheinlich bereitete man zwar schon weit früher eine ätzende Lauge des Natrons aus der Soda, indem man in Frankreich und Spanien die Asche der am Meeresstrande wachsenden Kräuter (1. Th. S. 718.) ebenso wie die Asche anderer Kräuter mit gebranntem Kalk behandelt, man kannte aber das Product der Arbeit nicht. Die glänzende Entdeckung, daß das Natron das Dryd eines metallischen Körpers, des Natriums, sey, verdanken wir H. D a v y, als derselbe gegen Ende des Jahres 1807 das Kalium entdeckte.

Die Methoden, durch welche Natrium aus Natronhydrat dargestellt wird, sind denen der Darstellung von Kalium aus Kalihydrat vollkommen

## Natrum carbonicum depuratum siccum 603

gleich. Es wird jedoch weniger leicht durch Zersetzung im Flintenlaufe erhalten, weil es weniger flüchtig ist; diese Methode ist aber die vortheilhafteste, und Thénard hat gefunden, daß, wenn das Natronhydrat vor dem Versuche mit wenigen Antheilen Kalihydrat zusammengesmolzen wird, die Zerlegung weit leichter vor sich geht.

Das Natrium ist weiß und dem Silber ähnlich. Es ist weicher und geschmeidiger als die übrigen gewöhnlichen Metalle. Es läßt sich mit der größten Leichtigkeit zu dünnen Blättern auspressen, und behält seine Geschmeidigkeit fogar beim Gefrierpunkte. Davy fand sein eigentümliches Gewicht = 0,9348; Thénard und Gay-Lussac geben es bei + 15° C. zu 0,972 an. Es erweicht bei + 50° C., und ist bei 90° vollkommen flüssig; aber es wird nicht in der Hitze versüchtigt, die gewöhnlich zum Schmelzen des Glases erforderlich ist. Es wird in der Luft langsam oxydirt, und überzieht sich mit einer Rinde von Natron. Die Oxydation wird zwar durch Wärme vermehrt, aber das Metall entzündet sich erst, wenn es dem Glühen nahe kommt. Während des Verbrennens wirft es brennende Funken umher. Auf Wasser wird es mit Heftigkeit zu Natron oxydirt, aber ohne sich zu entzünden, doch wirft es bisweilen glühende Funken aus. Wird es mit ganz wenig Wasser angefeuchtet, so erhitzt es sich leicht zur Entzündung. Natrium hat zum Sauerstoff geringere Verwandtschaft als Kalium, aber es zerlegt die meisten andern oxydirten Körper. Es hat, sowie das Kalium, drei bekannte Oxydationsstufen:

1) Das Suboxyd; es wird auf dieselbe Weise wie das vom Kalium erhalten, und es ist ihm, seinem Ansehen und seinen Charakteren nach, vollkommen ähnlich. Wahrscheinlich enthält es nur die Hälfte soviel Sauerstoff, als

2) das Alkali Natron. Dasselbe kommt in der Natur sparsamer vor, als das Alkali Kali, und zwar theils mit Kieselsäure vereinigt in Mineralien, theils mit einigen organischen Stoffen in den Körpern der Thiere und Pflanzen. Wenn man das Kali am meisten in den Pflanzen antrifft, so findet man dagegen das Natron mehr im thierischen Organismus.

Wasserfreies Natron wird auf dieselbe Art wie wasserfreies Kali erhalten, welchem es auch in seinen äußern Charakteren gleicht, aber schwerer schmelzbar und weniger flüchtig ist. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Natrium (= 290,897) und 1 At. Sauerstoff (= 100,000), erhält also die Zahl  $\text{Na} = 390,897$ , und besteht in 100 aus 74,42 Natrium und 25,58 Sauerstoff, oder 100 Th. Natrium verbinden sich mit 34,372 Sauerstoff. Zum Wasser hat das Natron, eben so wie das Kali, eine sehr große Verwandtschaft, und es kann durch Schmelzen ebenfalls nicht vom Wasser befreit werden, sondern verdampft wie Kalihydrat, jedoch schwieriger. Es besteht aus 1 At. Natron (= 390,897) und 1 At. Wasser (= 112,479), erhält die Zahl  $\text{NaH} = 503,377$ , und enthält in 100 Th.: 77,66 Natron und 22,34 Wasser; nach Davy 77,1 Natron und 22,9 Wasser. Das Natronhydrat unterscheidet sich so wenig vom Kalihydrat, daß alles, was

## 604 Natrum carbonicum depuratum siccum

von diesem gesagt worden, auch von jenem gilt. Man kann es krystallisirt erhalten, es schießt aber nur bei starker Kälte aus der concentrirten wäßrigen Auflösung in weißen, vierseitigen, leicht schmelzbaren Tafeln an; die Krystalle sind noch etwas unbeständiger, als die des Kalihydrats; sie nehmen die Kohlensäure schneller aus der Luft auf, und trocknes äzendes Natron, das der Luft ausgesetzt ist, wird zwar anfangs feucht, nach einigen Tagen aber wieder trocken. Mit dem Kali geschieht dies erst nach einigen Monaten. Die Ursache dieses Unterschiedes ist, daß das Natron mit Kohlensäure ein trocknes fatisirendes Salz giebt, das Kali hingegen unter gleichen Verhältnissen zerfließt. Wird das äzende Natron in Wasser aufgelöst, so erhält man die Aetznatronlauge, deren Bereitung bei Liquor Kali caustici angegeben ist, und die, wenn sie als der officinelle Liquor Natri caustici Anwendung finden soll, ein gleiches spec. Gew. wie die Aetzkalilauge, nämlich 1,530 — 1,540, haben muß. Da es von Nutzen ist, den Gehalt einer Natronauflösung an wasserfreiem Natron dem spec. Gewichte nach zu bestimmen, so möge hier Dalton's Tabelle einen Platz finden:

Spec. Gew. der Lösung.	Natrongehalt in Proc.	Spec. Gew. der Lösung.	Natrongehalt in Proc.
2,00	77,8	1,40	29,0
1,85	65,6	1,56	26,0
1,72	55,8	1,52	25,0
1,63	46,6	1,29	19,0
1,56	41,2	1,25	16,0
1,50	36,8	1,18	13,0
1,47	34,0	1,12	9,0
1,44	31,0	1,06	4,7.

Diese Drydationsstufe des Natriums, das Natriumoryd, Natron, ist es auch, welche sich mit den Säuren verbindet, und die Natronsalze darstellt. Die Affinität des Natrons zu den Säuren ist geringer, als die des Kalis; es zerlegt übrigens in der Regel dieselben Salze, wie das Kali. Die officinellen Natronsalze sind farblos und feuerbeständig, wenn die Säure nicht zerstört wird. Alle Natronsalze sind in Wasser löslich, viele sind leichter löslich als die Kalisalze. Sie sind in der Regel entweder luftbeständig oder zerfallen. Ihre Auflösungen geben mit Weinsäure und Platinauflösung keine Niederschläge.

3) Das Hyperoryd erhält man, wenn Natrium auf einer Scheibe von Silber oder geschmolzenem Chlornatrium bis zum Glühen in Sauerstoffgas erhitzt wird; aber es wird nicht durch Schmelzen mit salpeterfaurem Natron gebildet. Es hat eine schmutzig-grünliche Farbe und schmilzt nicht so leicht, wie das Kaliumhyperoryd, mit welchem es übrigens gleiche Verhältnisse theilt. Das Natrium ist darin mit 1/2 mal soviel Sauerstoff wie im Alkali verbunden, d. h. 100 Th. Natrium verbinden sich mit 51,558 Th. Sauerstoff, und die stöchiometrische Zahl des Natriumhyperoryds ist  $\text{Na} = 881,791$ . Es wird durch Wasser in Sauerstoffgas und Natron zerlegt.

## Natrum carbonicum depuratum siccum 605

Zum Schwefel, zum Phosphor und zu den Metallen verhält sich das Natrium eben so wie das Kalium.

Von den Verbindungen, welche das Natriumoryd, das Natron, mit den Säuren eingeht, kommen wir hier besonders auf die Verbindung desselben mit der Kohlensäure, auf das kohlen saure Natron, welches einen nicht unbedeutenden Handelsartikel ausmacht, und dessen Gewinnung auf verschiedenen Wegen bereits im 1. Th. S. 717. angegeben worden ist. Da das im Handel vorkommende kohlen saure Natron gewöhnlich noch Glaubersalz enthält, so muß es durch Umkrystallisiren, welches nöthigenfalls zu wiederholen ist, gereinigt werden.

Das gereinigte kohlen saure Natron krystallisirt in wasserhellen schiefen rhombischen Säulen und deren Abänderungen; es schmeckt kühlend und alkalisch, reagirt stark alkalisch, und erfodert zu seiner Auflösung 2 Th. kaltes und 1 Th. kochendes Wasser. In Alkohol ist es unauflöslich. Es zerfällt stark in trockner Luft. Es schmilzt leicht in seinem Krystallwasser, welches 62,76 Procent seines Gewichts ausmacht, und dessen Sauerstoff sich zu dem des Natrons wie 10 : 1 verhält. Wenn man die geschmolzene Masse abgießt, findet man einen Theil des Salzes ungeschmolzen, welches sein Wasser an das Geschmolzene abgegeben hat, und dampft man das letztere ab, so schießt daraus ein Salz an, welches ein Drittel weniger Krystallwasser enthält und in der Luft nicht festschiet. Wenn man geschmolzenes krystallisirtes kohlen saures Natron gerinnen läßt, so sinkt dessen Temperatur bis auf + 29° oder + 29½° C. herab; schüttelt man die Masse um, so steigt sie schnell bis auf + 333°, und hält sich auch darauf während des Gerinnens, so daß 333° der Gefrierpunkt dieses Salzes zu seyn scheint. Das wasserfreie Salz schmilzt leichter als das Kalisalz. Das krystallisirte kohlen saure Natron besteht nach Kirwan aus: 21,58 Natron, 14,42 Kohlensäure und 64,00 Wasser; nach Laproth aus: 22 Natron, 16 Kohlensäure und 62 Wasser; es ist hiernach zusammengesetzt aus 1 At. Natron (= 390,897), 1 At. Kohlensäure (= 276,157) und 10 At. Wasser (= 112,4796 . 10 = 1124,796), erhält demnach die stöchiometrische Zahl  $\text{Na C} + 10\text{H} = 1792,130$ , woraus sich durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile ergibt: Natron 21,81; Kohlensäure 15,15; Wasser 62,76. Im wasserleeren Zustande ist es  $\text{Na C} = 667,334$ , und besteht hiernach aus 58,58 Natron und 41,42 Kohlensäure. Der gewöhnlichen Angabe zufolge erhält man dieses letztere Salz, wenn man das krystallisirte in 1 bis 2 Zoll hohe Schichten auf mit Papier belegten Brettern oder Sieben ausbreitet, und diese leicht bedeckt entweder in eine mäßig warme Stube oder bei warmer Sommerluft in den Luftzug stellt, das weiße Pulver wird von den ganzen Stücken durch ein Sieb abgesondert, und letztere werden von neuem hingestellt. Gay-Lussac hat jedoch hierbei gefunden, daß kohlen saures und phosphorsaures Natron, je nach der verschiedenen trocknen Witterung, veränderliche Quantitäten Wasser ver-

lieren, die selten über die Hälfte gehen, und die nicht vorzugsweise bei solchen Verhältnissen stehen bleiben, die geraden Atomenzahlen entsprechen. Dieses wird bestätigt durch die Beobachtungen von Schindler (Buchn. Repert. XXXI. S. 4.), welcher fand, daß selbst eine große Wärme in den Sommermonaten nicht im Stande war, das kohlensaure Natron völlig zu entwässern, indem dieses noch einen Wassergehalt von 14,5 Procent zurückbehält; daß geringe Wärme und feuchte Luft die Absorption des Wassers wiederum beförderten, so daß 100 Gran völlig wasserleeres Salz in Regentagen der Luft ausgesetzt 168 Gran wogen, welche Zunahme bis auf 84 Gran stieg, also fast genau die Hälfte wie im vollkommen wasserhaltigen Salze. Ein bemerkbarer Stillstand der Zu- und Abnahme dieser Wassergehalte konnte aber nicht wahrgenommen werden. Das einmal zerfallene Salz kann aber, wenn es auch wieder die Hälfte seines Krystallwassers angenommen haben sollte, ohne zu schmelzen, dem Siedepunkte des Wassers ausgesetzt, und auf diese Art leicht völlig wasserleer gemacht werden. Auch Guibourt (Geiger's Magazin. Mai 1828. S. 134.) giebt an, daß das kohlensaure Natron nicht wie das schwefelsaure Salz zu einem feinen Pulver zerfalle, sondern jedes Theilchen des verwitterten Salzes war ein kleiner durchsichtiger Krystall, und 100 Th. zeigten sich zusammengesetzt aus 69,01 wasserleerem Salze und 30,99 Wasser. Ferner fand sich, daß durch Glühen entwässertes kohlensaures Natron durch Aussetzen an die Luft wieder 30,55 Procent Wasser angezogen hatte.

Zwischen dem vorhin abgehandelten zweifach und diesem einfach kohlensauren Natron giebt es noch eine Zwischenstufe, nämlich anderthalb kohlensaures Natron. Man erhält dieses Salz bei Zerlegung des zweifach kohlensauren Natrons durch Kochen. Es ist leichter als das zweifach und schwerer als das einfach kohlensaure Natron im Wasser löslich. Es satirt nicht in der Luft. Es ist zusammengesetzt aus 2 At. Natron (= 784,794), 3 At. Kohlensäure (= 829,311) und 4 At. Wasser (= 449,916), erhält also die Zahl  $\text{Na}^2\text{C}^3 + 4\text{H} = 2061,021$ . Der Sauerstoff der Basis verhält sich darin zu dem Sauerstoffe der Säure wie 1 : 3, und seine Bestandtheile sind hieraus berechnet: Natron 37,93; Kohlensäure 40,24; Wasser 21,33. Phillips fand 78,2 kohlensaures Natron und 21,8 Wasser. Dieses anderthalb kohlensaure Natron kommt sehr häufig natürlich vor, und dahin gehört das im 1. Th. S. 717. erwähnte auswitternde Salz, welches aus den Natronseen in Ungarn und in Afrika gesammelt wird. Dahin gehören ferner die dort gleichfalls erwähnten natürlich vorkommenden Salze, Trona und Urao. Trona besteht nach einer Analyse von Klapproth aus: Natron 37,0; Kohlensäure 38,0; Wasser 22,5; schwefelsaurem Natron 2,5. Urao besteht nach Boussingault aus: Natron 41,22; Kohlensäure 39; Wasser 18,80; Unreinigkeiten 0,98.

Das officinelle einfach kohlensaure Natron kann noch mit schwefelsaurem Natron verunreinigt vorkommen. Dies erkennt man, wenn die mit

Salpetersäure neutralisirte Natronauslösung durch Barytfoluſion niedergeschlagen wird, sowie Silberauslösung das Kochsalz anzeigen würde. Geringe Beimischungen dieser Salze, durch leichte Trübungen angezeigt, sind der pharmaceutischen Anwendung nicht hinderlich; soll jedoch davon ein Gemisch reines kohlenſaures Natron bereitet werden, so kann man es mit deſtillirtem Eſſig ſättigen, und wie beim Kali verfahren, oder auch, nach Kaſtner's Vorschlag, die kohlenſaure Natronauslösung mit kohlenſaurem Baryt digeriren, wodurch das vorhandene ſchwefelſaure Natron zerſetzt wird. Das Salz kann aber auch durch ſchwefligſaures Natron verunreinigt ſeyn; man entdeckt dieſes, wenn man es mit Schwefelſäure übergießt, an dem eigenthümlichen Geruche der ſchwefligen Säure. Schwefelverbindungen werden durch aufgegoſſene Chlormäſerſtoffſäure oder verdünnte Schwefelſäure zerſtört, und Schwefelwaſterſtoffgas wird entwickelt, wobei auch wohl Schwefel als weißes Pulver niederfallen kann; Bleiauslösung wird dann nicht weiß, ſondern ſchwärzlich niedergeschlagen. Metallbeimischungen geben ſich durch ſchwefelwaſterſtoffhaltiges Waſſer zu erkennen.

Das kohlenſaure Natron wird vorzüglich zur Darſtellung mehrerer Präparate gebraucht. Nach Pariſet (Kroyer's Notizen. Auguſt 1827. Nr. 377.) iſt das Natron von den Aegyptern zum Einbalsamiren der Leichname gebraucht worden, wozu es von der Natur überflüſſig dargeboten wurde. Wenn man nämlich thieriſche Stoffe mit dieſem Alkali in Verbindung bringt, ſo zöht es die Feuchtigkeit aus denſelben an ſich, tritt dieſe wieder an die Luft ab, und verbindet ſich mit dem Fett, um es in Seife umzuwandeln. Wird dann der Leichnam wiederholt mit Waſſer abgewaſchen, ſo nimmt dieſes die Seife aufgelöst mit ſich fort, und der übrig bleibende Theil kann nun an die Luft gebracht werden, wo er trocknet, ohne zu verderben. Die Gewürze, Wohlgerüche, Harze, Balsame, Pulver, dann die Hüllen, die Bänder, die gemalten, vergoldeten, mit Bildhauerarbeit verzierten hölzernen Särge, das alles war Luxus, der nichts zur Erhaltung beigetragen haben würde, wenn nicht die vorläufige Operation ſtattgefunden hätte.

### \*\* Natrium chloratum. Chlornatron.

(Chlorum Natri. Chloretum Natri. Natrium chlorinum.)

Es werde mittelſt der bei Kali muriaticum oxygenatum beſchriebenen Vorrichtung auf dieſelbe Weiſe wie das Chlorkaliſ bereitet.

Labarraque giebt zur Bereitung dieſes Präparats das erforderliche Verhältniß dahin an, daß man das durch Zerſetzung von 66 Th. Kochſalz erhaltene Chlorgas in eine Lösung von 238 Th. kryſtalliſirten kohlenſauren Natrons ſtreichen läßt. Das in die Lösung ſtreichende Gas wird ſchnell ab-

forbirt, ohne daß Kohlensäure ausgetrieben wird. Oder: Man löse 7 Pfund (Med. Gew.) reines einfach kohlensaures Natron in 27 Pfunden 9 Unzen (Med. Gew.) destillirten Wassers auf. Die Auflösung muß 1,091 spec. Gew. besitzen, und dieser Punkt erreicht werden. Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine Flasche, die bis ungefähr auf  $\frac{2}{3}$  davon erfüllt wird. Das Chlorgas wird aus einer Mischung von 20 Unzen Kochsalz und 15 Unzen Braunstein entwickelt, vermittelst eines Gemisches von 30 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 40 Unzen Wasser. Schindler (Buchn. Repert. XXXI. S. 1.) giebt folgendes Verhältniß an: wasserleeres kohlensaures Natron 19 Th. werden mit 1 Theil Wasser befeuchtet, vorzüglich reiner Braunstein 8 Th., Kochsalz 10 Th., concentrirte Schwefelsäure 14 Th., die mit 10 Th. Wasser verdünnt wird. Die Vorlage muß dabei groß seyn, damit das Natron dem Chlorgase eine große Oberfläche darbiete, und kalt gehalten werden. Nachdem das Chlorgas einen Theil atmosphärische Luft ausgetrieben, wird luftdicht lutirt; die Entbindung des Gases wird nur gegen das Ende durch Wärme unterstützt, was erst den zweiten Tag geschehen kann. Nach beendigter Arbeit wird das Chlornatron herausgenommen, und vor dem Verwahren in einer Schale erst völlig trocken gemacht (was Buchner nicht für ganz zweckmäßig hält, weil dabei leicht andere Verbindungen gebildet werden können, und er schlägt als zweckmäßiger vor, dem in das Natron zu leitenden Chlorgase vorerst durch Chlorcalcium das überflüssige Wasser zu entziehen.). Ein solches trocknes Chlornatron erhält sich ziemlich lange ohne Zersetzung; es enthält zugleich Bicarbonat. Zum Chlorkali werden auf obige Mengenverhältnisse 24 Th. kohlensaures Kali genommen. Nach Andern (Geiger's Magazin. Novbr. 1827. S. 112.) 15 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron; 40 Th. Wasser, in welche das aus 1400 Th. Kochsalz, 1050 Th. Schwefelsäure, 525 Th. Wasser und 750 Th. Braunstein entwickelte Chlorgas geleitet wird.

Die Auflösung des Chlornatrons besitzt einen schwachen Chlorgeruch und entwickelt beim Erhitzen kaum etwas Chlor; sie reagirt auf Kurkumepapier zuerst alkalisch, dann bleicht sie dasselbe; auf Zusatz einer Säure findet Entwicklung von Kohlensäure und Chlor statt. Wird die Lösung des Chlornatrons bis zur Erscheinung eines dünnen Salzhäutchens verdünnt, so erhält man nach dem Erkalten eine fadenartig krystallisirte Masse von fast breiartiger Beschaffenheit. Die von den Krystallen geschiedene Flüssigkeit liefert jetzt krystallisirtes kohlensaures Natron. Die zuerst erhaltenen Krystalle sind sehr klein; sie scheinen aus Chlor, Kohlensäure und Natron, oder aus Chlor in Verbindung mit kohlensaurem Natron zu bestehen; sie entfärben schnell die Indigoauflösung, und dieses Verhalten des Chlornatrons, daß die Auflösung desselben selbst durch Abbrauchen und Kochen ihr Bleichvermögen nicht verliert, sieht Phillips (Brandes's Archiv. XXV. 352) als einen Beweis an, daß das Chlor nicht bloß mechanisch dem Natron anhängt. An der Luft getrocknet verlieren die Krystalle, wahrscheinlich durch Einfluß der Kohlensäure, so viel Chlor, daß sie kaum noch 2 Procent —

sey es nun in chemischer Verbindung oder nur lose verbunden — enthalten (Phillips in Geiger's Magazin. August 1827. S. 128.).

Ueber die Bildung und Beschaffenheit dieser Verbindung gilt dasselbe, was bei dem Chlorkalk und dem Chlorkali angeführt ist. Man hat auch diese Verbindung vorzüglich in Frankreich zu ähnlichen Zwecken angewendet, wie den Chlorkalk und das Chlorkali, nämlich zur Zerstörung schädlicher Miasmen, auch gegen brandige Geschwüre.

Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von 1 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natron in 3 Th. Wasser so lange, bis die Flüssigkeit ganz mit Chlor gesättigt ist, und die letzten Anttheile gasförmig entweichen, so erfolgt hier dasselbe, wie bei der Bildung des chlorfauren Kalis (Kali chloricum, Kali muriaticum oxygenatum), und auch hier werden Chlornatrium (Kochsalz) und chlorfaures Natron (Natrum chloricum, Natrum muriaticum oxygenatum) gebildet, welches letztere aber schwer von dem ersteren zu trennen ist. Man bedient sich zu diesem Zwecke des Alkohols, welcher das chlorfaure Natron etwas leichter als das Chlornatrium auflöst, daher dieses größtentheils niedergeschlagen wird, wenn man die beide Salze aufgelöst enthaltende Flüssigkeit mit Alkohol vermischt. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt das chlorfaure Natron zurück. Zu den Zwecken, zu welchen man das chlorfaure Natron empfohlen und angewendet hat, ist indessen etwas beigemischtes Kochsalz nicht nachtheilig; man will nämlich dieses Salz vorzüglich wirksam gefunden haben zur Desinfection alter stinkender, syphilitischer und anderer fressender Geschwüre, die davon nicht allein augenblicklich ihren Geruch verloren, sondern von denen auch mehrere in 5—6 Tagen geheilt wurden, so daß die Hoffnung ausgesprochen worden ist, es werde der Spitalbrand dadurch ausgerottet werden können. Auch zu Mundwässern ist es empfohlen, um den üblen Geruch cariöser Zähne zu vertilgen.

\* **Natrum nitricum.** Salpetersaures Natron.

(Nitrum cubicum. Kubischer Salpeter. Nitras natrius.)

Nimm: rohes kohlensaures Natron eine Unze.

Löse es auf in

vier Unzen destillirten Wassers,

und setze hinzu

Salpetersäure, soviel als zur Neutralisation erfordert wird.

Die Flüssigkeit filtrire und bringe sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle, die weiß, an der Luft endlich feucht werdend, in drei Theilen Wasser auflöslich, und von dem Geschmacke des salpetersauren Kalis, aber weniger bitter sind.

Wer der Erfinder des salpetersauren Natrons gewesen, und um welche Zeit es entdeckt sey, läßt sich nicht mit Gewisheit bestimmen. Wahrscheinlich ist es, daß D u h a m e l dieses Salz 1736 erfunden habe, wenigstens erhielt er es bei der Zerlegung des Kochsalzes durch viermal wiederholtes Rectificiren starker Salpetersäure über dasselbe, als Rückstand. M a r g g r a f führte 1761 nicht nur mehrere Eigenschaften eines reinen kubischen Salpeters richtig an, sondern er lehrte auch außer der von D u h a m e l angegebenen Verfahrensart noch mehrere andere, dieses Salz zu bereiten; so stellte er es durch doppelte Verwandtschaft aus Glauberfalz und salpetersaurem Kalke, ferner aus salpetersaurem Silber und Kochsalz dar, und führte auch an, daß sich das salpetersaure Natron in der Mutterlauge mehrerer Salpetersiedereien befinde, und daraus zuletzt anschieße.

Dieses Salz findet sich, nach Mariano de Rivero, in unerschöpflichem Vorrathe in der öden Landschaft Atacama in Peru vor. Es bildet ein von Alluvialerde und Thon bedecktes Lager, welches mit abwechselnder Mächtigkeit in einer Richtung eine Ausdehnung von 25 Meilen hat. Man soll schon große Quantitäten dieses Salzes aus dem Hafen von Chili gebracht haben, und es könnte als ein weniger theurer Handelsartikel als der gewöhnliche Salpeter an dessen Stelle zu mehrfachem Behufe, zur Fabrication der englischen Schwefelsäure, zur Bereitung von Scheidewasser ic. benutzt werden. Künstlich erhält man dasselbe, wenn man die Erdsalze in der Salpetermutterlauge mit kohlensaurem Natron niederschlägt, und dann die Lauge zum Krystallisiren abdampft. Zur medicinischen Anwendung muß es jedoch unmittelbar aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt, und auf die in der Pharmakopöe vorgeschriebene Weise bereitet werden. Das Salz krystallisirt schwer, wenn die Lauge viel Ueberschuß an Alkali enthält.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in weißen, durchsichtigen stumpfen Rhomboëdern von 2,096 spec. Gew. Es hat einen scharfen kühlenden Geschmack, löst sich in 2 Th. kalten und weit weniger kochenden Wassers auf, so daß es am besten während des Abkühlens anschießt. Es wird in der Luft leicht feucht, ohne jedoch zu zerfließen, verhält sich im Glühfeuer wie der gewöhnliche Salpeter, verpufft eben so, jedoch etwas schwächer und mit rothgelbem Lichte; es taugt daher nicht zum Schießpulver, kann aber zu Feuerwerken benutzt werden. Es besteht nach W e n z e l aus 37,5 Natron und 62,5 Salpetersäure; nach L o n g c h a m p aus 36,75 Natron und 63,25 Salpetersäure; ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Natron (= 390,897) und 1 At. Salpetersäure (= 677,036), erhält also die Zahl  $\text{Na}\ddot{\text{N}} = 1067,933$ , woraus man durch Rechnung 36,60 Natron und 63,40 Salpetersäure als das Verhältniß der Bestandtheile in 100 Th. Salz findet.

Es ist statt des Salpeters in der Heilkunst vorgeschlagen worden, wird jedoch kaum noch angewendet.

## Natrium phosphoricum. Phosphorsaures Natron.

(Soda phosphorata. Phosphas natricus cum Aqua.)

Nimm: gereinigte Phosphorsäure, soviel als du willst, destillirtes Wasser das Achtfache.

Wenn sie gemischt sind, werde allmählig zugefetzt rohes kohlensaures Natron,

bis dieses ein wenig vorwaltet. Die filtrirte Flüssigkeit bringe nach den Regeln der Kunst in Krystalle, welche gesammelt und getrocknet in einem gut verschlossenen Gefäße an einem kalten Orte aufbewahre.

Es müssen weiße Krystalle seyn, frisch durchsichtig, hernach undurchsichtig, ein wenig bestäubt, von mildem salzigem Geschmacke, durch das Löthrohr in ein Kügelchen zu schmelzen, in vier Theilen Wasser auflöslich, durch Schwefelsäure nicht zu sehr verunreinigt, was erkannt wird, wenn die Auflösung auf den Zusatz von salpetersaurer Barytaauflösung nur einen geringen weissen, durch Digestion in Salpetersäure nicht aufzubsenden Bodensatz fallen läßt.

Das phosphorsaure Natron ist lange bekannt gewesen, ehe man seine wahre Natur kannte. *Hellot* fand es 1737 als einen Bestandtheil des Harns. *Haupt* führte es, wegen seiner Eigenschaft vor dem Löthrohre zu einem grauen undurchsichtigen perlfarbenen Kügelchen zusammenzuschmelzen, unter dem Namen *Perlsalz* (*Sal mirabile perlatum*) 1740 an: *Marggraf* untersuchte es 1745 sowie *Nouelle* 1776, und letzterer folgerte aus seinen Versuchen, daß es phosphorsaures Natron sey, welchem *Proust*, der es 1781 für ein borarsäurehaltiges Salz erklärte, widersprach, bis endlich *Laprot* 1785 dieses Salz aufs neue untersuchte und zeigte, daß es phosphorsaures Natron sey, welche Angabe auch kurz darauf von *Scheele* bestätigt wurde. Ungefähr 1788 wendete *Dr. Pearson* in London das phosphorsaure Natron wegen seines milden weniger widrigen Geschmacks, als das *Glauber-* und das englische Salz, und wegen seiner purgirenden Eigenschaft, als ein gutes Purgirmittel an, wozu er die aus Knochen geschiedene Phosphorsäure mit 3 oder 4 Th. kohlensauren Natrons, letzteres etwas überschüssig, mit einander vereinigte.

Das phosphorsaure Natron findet sich in mehreren thierischen Flüssigkeiten, vorzugsweise in dem menschlichen Harn.

Zur Bereitung dieses Salzes giebt *Berzelius* folgende Vorschrift: Man übergießt 3 Th. gebrannte Knochen mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche mit 24 Th. Wasser verdünnet worden, und digerirt das Gemenge 24 Stunden lang unter fleißigem Umrühren, seihet es dann durch

Leinwand, und laugt den ungelösten Gyps wohl mit Wasser aus. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann abgedampft, so daß der größte Theil des aufgelösten Gypses sich absetzt; hierauf wird dieselbe wieder filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Natron gefällt. Die saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, phosphorsaure Kalkerde und etwas Gyps enthielt, wird durch das Natron zerlegt, so daß die phosphorsaure Kalkerde, mit etwas kohlen-saurer gemengt, niedergeschlagen wird, das phosphorsaure Natron aber, mit einem geringen Antheile schwefelsauren Natrons gemengt, in der Lösung zurückbleibt; diese wird filtrirt und zum Krystallisiren abgedunstet. Während des Verdunstens trübt sich bisweilen die Flüssigkeit von neuem, indem das Natron erst durch die Wärme unterstützt den letzten Antheil der Kalkverbindung zu zersetzen vermag.

Nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe wird die gleichfalls aus Knochen gewonnene, aber durch Behandeln mit Alkohol von dem phosphorsauren Kalk befreite Phosphorsäure mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, was in einem zinnernen Kessel vorgenommen werden kann. Da indessen der phosphorsaure Kalk, der noch in der aus Knochen gewonnenen Phosphorsäure vorhanden ist, durch das kohlen-saure Natron niedergeschlagen wird, sobald sich dieses mit der Phosphorsäure, die dem phosphorsauren Kalk als Ausfällungsmittel diente, verbindet und dieselbe neutralisirt, so wird auch nach dem von Berzelius angegebenen Verfahren ein von phosphor-saurer Kalkerde freies Salz erhalten werden. Die neutralisirte Lauge muß noch mit etwas überschüssigem Natron versetzt werden, so daß sie deutlich alkalisch reagirt, damit man schöne Krystalle erhalte, was noch durch ein langsames Verdunsten und ein recht langsames Abkühlen der Lauge begünstigt wird.

Das phosphorsaure Natron krystallisirt in ansehnlichen, wasserklaren rhombischen Säulen mit 4 Flächen zugespitzt, die an warmer Luft leicht verwittern. Es hat einen angenehmen kühlenden, salzigen, dem Kochsalz ähnlichen Geschmack. Es löst sich in 4 Th. kalten und 2 Th. kochenden Wassers auf; die Auflösung reagirt schwach alkalisch. In der Wärme zerfließt es in seinem Krystallwasser; beim Glühen schmilzt es zu einer klaren Glasperle, die beim Erkalten undurchsichtig wird, und wasserleeres phosphorsaures Natron ist. Das krystallisirte Salz besteht nach einer Analyse von Berzelius aus 17,67 Natron, 20,33 Phosphorsäure und 62,00 Wasser. Es ist also zusammengesetzt aus 1 Doppelat Natron (= 781,792), 1 Doppelat. Phosphorsäure (= 892,310) und 24 At. Wasser (= 2699,496), erhält also die Zahl  $\text{Na}^{\text{II}} + 24\text{H} = 4373,600$ , woraus durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile sich ergibt: Natron 17,88; Phosphorsäure 20,40; Wasser 61,72. Es verliert nach Gavalussac durch Verwittern an der Luft veränderliche Quantitäten von Wasser, wie das kohlen-saure Natron. Im wasserleeren Zustande besteht es nach Berzelius aus 46,52 Natron und 53,48 Phosphorsäure, nach Mitscherlich aus

47,57 Natron und 52,63 Phosphorsäure;  $\text{NaP}^2 = 1674,104$ , woraus 46,69 Natron und 53,51 Phosphorsäure als Bestandtheile in 100 Th. Salz gefunden werden.

Es ist vorhin bemerkt worden, daß die neutralisirte Salzlauge mit etwas überschüssigem Natron versetzt werden müsse, damit man schönere Krystalle erhalte, indessen ist dieses nicht durchaus notwendig, denn auch aus einer völlig neutralen Lauge schießt das phosphorsaure Natron von derselben chemischen Constitution an, welches gleichfalls alkalisch reagirt, und aus der Mutterlauge, welche nun sauer reagirt, erhält man Krystalle eines sauren Salzes. Es scheint hiernach, daß es keine neutrale Verbindung des Natrons mit der Phosphorsäure im krystallisirten oder festen Zustande gebe, sondern daß eine solche Verbindung entweder alkalisch oder sauer seyn müsse. Der stöchiometrischen Rechnung zufolge ist jedoch das alkalisch reagirende phosphorsaure Natron kein basisches, sondern das neutrale Salz, welches das Natronhydrat, das auch durch Weingeist ausgezogen wird, nur beigemischt enthält, jedoch bleibt es unerklärt, daß die neutrale Verbindung ohne diesen Natrongehalt nicht krystallisiren kann, so daß dieselbe den zur Krystallisation erforderlichen Antheil von Natron selbst der völlig neutralisirten Lauge entzieht, und diese mit überschüssiger Säure zurückläßt, aus welcher dann bei fernerm Verdampfen das erwähnte saure oder zweifach phosphorsaure Natron in der Ruhe in großen Krystallen anschießt. Dieses Salz wurde von Proust, der es aus dem einfach sauren Salze erhielt, für eine eigenthümliche Säure gehalten, die er *Perlsäure* nannte. Man erhält fogleich dieses Salz, wenn man zu der neutralen Salzlauge so lange Phosphorsäure hinzusetzt, bis das Gemisch nicht mehr das Chlorbarium (salzsauren Baryt) fällt, und die concentrirte Lauge einige Tage sich selbst überläßt. Dieses Salz hat nach Mitscherlich die Eigenschaft, daß es bei unverändertem Wassergehalte in zwei ungleichen Grundformen krystallisiren kann, gewöhnlich krystallisirt es in der Borarsäure ähnlichen Schuppen. Es ist leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich, welcher letztere nur daraus freie Phosphorsäure auszieht, wenn das Salz dieselbe im Ueberschusse enthält. Das zweifach phosphorsaure Natron besteht nach Mitscherlich im wasserleeren Zustande aus 30,218 Natron und 69,782 Phosphorsäure, ist also zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Natron (= 781,794) und 2 Doppelat. Phosphorsäure (= 1784,620) und erhält die Zahl  $\text{NaP}^2 = 2566,414$ , woraus durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile in 100 gefunden wird: Natron 30,46; Phosphorsäure 69,51. Das krystallisirte Salz besteht nach Mitscherlich aus 73,76 wasserleerem Salze und 26,24 Wasser, ist also  $\text{NaP}^2 + 8\text{H} (= 3466,246)$ , und enthält hieraus berechnet 74,04 wasserleeres Salz (= 22,55 Natron + 51,49 Phosphorsäure) und 25,96 Wasser. Dieses Salz ist nicht officinell.

Das officinelle einfach phosphorsaure Natron muß die oben angegebenen Eigenschaften haben, sich leicht in Wasser auflösen, nur schwach

## 614 Natrum sulphuricum depuratum crystallisatum

alkalisch reagiren und mit Säuren nicht brausen. Die durch Baryt- und Silberauflösung hervorgebrachten Niederschläge müssen in wenig zugesetzter Salpetersäure auflöslich seyn, sonst ist das Salz durch schwefelsaures und salzsaures Natron verunreinigt; geringe Trübungen machen das Präparat nicht verwerflich. Weder durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser noch durch Blutlaugensalz muß irgend eine Färbung oder Fällung hervorgebracht werden.

Dieses Salz wird in Pulverform und auch in der Auflösung gegeben, darf aber weder mit Kali noch mit Säuren zusammenkommen, wird auch von den meisten Salzen, als Tartarus natronatus, Kali tartaricum, Kali aceticum, Magnesia sulphurica, Baryta muriatica, und von allen metallischen Salzen zersezt. In der analytischen Chemie dient es als Reagens auf Kalk-, Silber-, Blei- und auch Eisensalze, vorzüglich aber dient es als Flussmittel bei Löthrohrversuchen, und deutet durch die Farbe, welche seine Glasperle zeigt, sehr bestimmt gewisse Metallsorpe an.

### Natrum sulphuricum depuratum crystallisatum.

KrySTALLISIRTES gereinigtes schwefelsaures Natron.

(Sal mirabile Glauberi depuratum. Gereinigtes Glaubersalz.  
Sulphas natrius cum Aqua depuratus.)

Roheß schwefelsaures Natron werde in einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers aufgelöst. Die Auflösung werde filtrirt und nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht.

Dieses Präparat kann man auch aus dem von der Destillation der Salzsäure erhaltenen salzigen Rückstande bereiten. Zu diesem Ende werde der Rückstand zerrieben, in gemeinem Wasser durch Kochen aufgelöst und gemischt mit

einer hinreichenden Menge rohen kohlensauren Natrons,

so daß dieses ein wenig vorwaltet, und dann werde die Flüssigkeit nach den Regeln der Kunst in Krystalle gebracht. Trocken bewahre sie an einem kalten Orte auf.

Es müssen weiße Krystalle oder krystallinische Massen seyn, von der Beschaffenheit des rohen schwefelsauren Natrons, nicht sauer, von metallischen Verunreinigungen gänzlich, von salzsaurem Natron und schwefelsaurer Kalkerde aber so viel als möglich frei, was wie bei dem rohen schwefelsauren Natron erkannt wird.

## Natrum sulphuricum depuratum crystallisatum 615

Das schwefelsaure Natron entdeckte und beschrieb *Rudolph Glauber* 1658 zuerst, und nannte es *Wundersalz* (*Sal mirabile*), wovon später *Glauber's Wundersalz* entstand. Er entdeckte dieses Salz bei Behandlung des Rückstandes von der Destillation der Salzsäure aus dem Kochsalze, vermittelt der Schwefelsäure. In der Folge war man bei dem vermehrten Gebrauche des Glaubersalzes vielfältig bemüht, andere Verfahrensarten zur Darstellung dieses Salzes auszumitteln. So schrieb *Neumann* 1740 ein Verfahren vor, dieses Salz aus einer Mischung von *Vitriol* und *Kochsalz*, *Alaun* und *Kochsalz*, und aus andern Mischungen von schwefelsäurehaltigen Körpern und *Kochsalz* durch *Krystallisation* darzustellen. Ueber dergleichen Darstellungsarten des Glaubersalzes wurden in der Folge von *Gren*, *Göttling*, *Hahemann*, *Wiegleb*, *Klaproth* u. m. A. häufige Versuche angestellt.

Das schwefelsaure Natron kommt sehr häufig schon von der Natur fertig gebildet vor (1. Th. S. 723), wird aber auch häufig bei chemischen Arbeiten als Nebenproduct erhalten; so wird, nach der von *Baume* im Jahr 1776 gemachten Entdeckung, daß der *Psammenstein* mehrerer *Salzsohlen* *Glaubersalz* in großen Mengen enthalte, eine bedeutende Menge dieses Salzes, namentlich zu *Schönebeck*, gewonnen, daher es denn seines vielfältigen Gebrauches wegen einen bedeutenden Handelsartikel abgiebt. Dieses künstliche Salz muß aber zum pharmaceutischen Gebrauche durch *Auflösen* und *Umkrystallisiren* gereinigt werden.

Das schwefelsaure Natron *krystallisirt* in wasserhellen, quadratischen *Oktaëdern*, *rhomischen Säulen* oder unregelmäßig *sechseitigen gestreiften Säulen* mit 2, 4 oder 6 Flächen zugespitzt; aus großen Quantitäten *Lauge* erhält man zuweilen *Krystalle* von ungewöhnlicher Größe. Es besitzt einen anfangs kühlenden und dann bitterlich salzigen Geschmack; *verwittert* an der Luft, und zerfällt zu einem weißen Pulver, wobei es sein *Krystallwasser* verliert, welches 55,76 Proc. beträgt, dessen *Sauerstoff* sich zu dem des Natrons wie 10 : 1 verhält. Uebergießt man es dann mit gerade dieser Menge *Wasser*, so erstarrt es damit nach einer Weile unter *Temperaturerhöhung* zu einer salzartigen Masse.

Das schwefelsaure Natron hat aber auch die Eigenschaft, die zuerst von *Haidinger* entdeckt worden ist, aus einer warmen *Auflösung* ohne *Wasser* zu *krystallisiren*, und vorzüglich hat *Mitscherlich* (*Poggend. Ann.* XI. S. 523.) durch Versuche gezeigt, daß die *Glaubersalzkristalle*, wenn sie in einer mehr als + 33° C. warmen *Auflösung* anschließen, kein *Wasser* enthalten. Man erhält dieses wasserfreie *krystallisirte Salz* sehr leicht, wenn man eine *concentrirte Auflösung* bei einer Temperatur über + 33° C. *krystallisiren* läßt, oder wenn man *Krystalle* von wasserhaltigem schwefelsaurem Natron, die man in eine *Schale* oder auf *Papier* gelegt hat, durch *Erwärmen* langsam *entwässert*, auch wenn man wasserfreies schwefelsaures Natron *schmelzt*. Auch in einer englischen *Sodafabrik* (*Thomson in Brandes's Archiv* XXIII. 1827. S. 8.) hatte man schon mehrmals *Kry-*

## 616 Natrum sulphuricum depuratum crystallisatum

stalle bemerkt, die sich während des Kochens einer saturirten Lauge in dem Kessel angefest hatten, und die wasserleeres Glaubersalz waren. Diese Krystalle waren große Octaëder mit rhombischer Basis; sie waren durchscheinend, fast von Glasglanz, von 2,645 spec. Gew.; durch Nothglühen verloren sie nur eine Spur von Wasser. Das von *Casa fecca* (Geiger's Mag. XV. S. 235.) beschriebene, von ihm *Lenardit* genannte Salz zeigt einige Verschiedenheiten, enthält auch etwas kohlensaures Natron; es bildet sich in Spanien beim freiwilligen Verdunsten einer Sole in der Sonnenhitze. Es ist unstreitig, sagt *Mitscherlich* (Poggend. Ann. 1828. Nr. 1. S. 140.), daß die sonderbare Erscheinung, die das schwefelsaure Natron zeigt, daß nämlich der Punkt der größten Löslichkeit — von *Gay-Lussac* zuerst bekannt gemacht — bei ungefähr + 33° C. stattfindet, und über und unter dieser Temperatur die Löslichkeit abnimmt, mit der Bildung der wasserfreien Salze zusammenhängt. Denn bis + 33° C. ist ein Körper, der Krystallwasser enthält, in der Auflösung, jenseits dieser Temperatur ist ein Körper ohne Krystallwasser, also eine andere Verbindung, aufgelöst. Beim Kochsalz ist es ganz derselbe Fall, dessen Löslichkeit bei — 10° C. viel geringer ist, als von 0 bis 100° C., weil alsdann ein Körper mit Krystallisationswasser sich in der Flüssigkeit befindet. Schon die isomorphen arseniksauren und phosphorsauren Salze sind fast ganz gleich löslich, und in der That folgt noch aus vielen andern Erscheinungen, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Löslichkeit in Wasser und der gleichen Krystallform stattfindet; doch wird dieser durch manche Nebenumstände bedingt.

Das krystallisirte schwefelsaure Natron schmilzt leicht in seinem Krystallwasser; das satirte Salz aber erfordert eine sehr strenge Hitze zum Flüssigwerden. 100 Th. Wasser von 0° C. Temperatur lösen 12 Th.; von 18° 48 Th.; von 25° 100 Th.; von 32° 270 Th.; von 33° 322 Th. schwefelsaures Natron auf. Wird die bei dieser Temperatur gesättigte Flüssigkeit darüber erwärmt, so vermindert sich das Lösungsvermögen des Wassers und das Salz setzt sich ab, so daß bei + 50° C. die Flüssigkeit nur 262 Th. Salz auf 100 Th. Wasser aufgelöst enthält. Geschieht diese Erwärmung sehr langsam, so schießt das Salz in Krystallen an. Diese Krystalle enthalten weniger Krystallwasser, sind härter, verwittern nicht in der Luft und schmelzen nicht in der Wärme. Es sind nach *Piz* (*Schw. J. XVI. S. 166.*) viereckige Tafeln mit zugeschrägten Kanten, nach *Faraday* vierseitige Säulen mit 2 Flächen zugeschrägt. Dieses Salz besteht nach *Piz* und *Faraday* aus 50 schwefelsaurem Natron und 50 Wasser, d. h. aus 1 Mt. schwefelsaurem Natron und 8 Mt. Wasser (*Geiger's Magazin XIV. S. 329.*; *Brandes's Archiv Nr. 20. S. 151.*). Man erhält dieses Salz auch, wenn das Glaubersalz in seinem Krystallwasser geschmolzen, und die Auflösung langsam abgedampft wird, wobei dieses Salz krystallisirt. In Alkohol ist das schwefelsaure Natron unauflöslich; das verwitterte nimmt daraus Wasser auf, und kann denselben bis zu einem gewissen Grade alkoholisiren.

## Natrum sulphuratum depuratum crystallisatum 617

Wenn man das Glaubersalz in einem gleichen Gewichte kochenden Wassers in einer Florentiner Flasche auflöst, und die Flasche, nachdem die Luft durch die Wasserdämpfe daraus vertrieben ist, verschließt und abkühlen läßt, so krystallisirt das Salz nicht. Oeffnet man aber dann die Flasche und läßt die Luft eindringen, so krystallisirt es in wenigen Augenblicken. Dieser Umstand gab zu der Vermuthung Anlaß, daß die Salze unter dem Drucke der Luft leichter krystallisiren; allein Gay-Lussac hat bewiesen, daß der Luftdruck nichts dabei wirke, weil die kleinste eindringende Luftblase schon Krystallisation bewirkt, und weil übrigens diese Erscheinung sonst bei keinem andern Salze eintritt. Wenn man, statt die Flasche zu verkorken, die Lösung während des Kochens mit einer Schicht Terpenthinöl übergießt, welche den Zutritt der Luft ausschließt, so entsteht keine Krystallisation; bringt man aber einen fremden festen Körper, z. B. eine Glasröhre, hinein, so nimmt sie sogleich, wie durch eine Zauberei, ihren Anfang.

Das krystallisirte schwefelsaure Natron besteht nach Wenzel aus 19,5 Natron, 24,3 Schwefelsäure und 55,2 Wasser; nach Berzelius aus 19,24 Natron, 24,76 Schwefelsäure und 56,00 Wasser. Demnach ist es zusammengesetzt aus 1 At. Natron (= 390,897), 1 At. Schwefelsäure (= 501,165) und 10 At. Wasser (= 112,4796 · 10), erhält die Zahl  $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 10\text{H} = 2016,858$ , und enthält, hieraus berechnet, 19,39 Natron, 24,85 Schwefelsäure und 55,76 Wasser. Das von Siz und Faraday beschriebene Salz ist  $\text{Na}\ddot{\text{S}} + 8\text{H} = 1791,899$ , und giebt durch Rechnung 49,78 schwefelsaures Natron und 50,22 Wasser. Das wasserleere Salz (Natrum sulphuricum siccum), welches auf eben dieselbe Weise wie das trockne kohlen-saure Natron erhalten wird, besteht nach Wenzel aus 44,3 Natron und 55,7 Schwefelsäure; nach Berzelius aus 43,72 Natron und 56,28 Schwefelsäure, nach Longchamp aus 43,86 Natron und 56,14 Schwefelsäure; es ist  $\text{Na}\ddot{\text{S}} = 892,062$ , und enthält, hieraus berechnet, 43,82 Natron und 56,18 Schwefelsäure in 100 Th.

Das Natron kann sich, eben so wie das Kali, auch mit 2 At. Schwefelsäure verbinden, und stellt dann das saure oder zweifach schwefelsaure Natron dar, wobei also 1 At. einfach schwefelsaures Natron = 892,062 noch 1 At. Schwefelsäure = 501,165, also 100 einfach schwefelsaures Natron 56,19 trockne Schwefelsäure aufnehmen. Da nun Vitriolöl von 1,850 in 100 nur 81,5 trockne Schwefelsäure enthält, so sind die geforderten 56,19 trockner Schwefelsäure enthalten in 68,95 Vitriolöl von 1,850 spec. Gew.: man erhält also dieses Salz, wenn man 10 Th. wasserfreies neutrales Salz mit 6,895 oder besser mit 7 Th. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. übergießt, und das Salz bei gelinder Wärme schmelzt, mit der Vorsicht, daß die Masse nicht überkocht. Das Kochen entsteht durch das Entweichen des Wassers der Schwefelsäure. Man fährt zu erhitzen fort, bis das Salz bei braunem Glühen ohne zu kochen fließt, worauf man es erkalten läßt. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich; es löst sich in seinem

doppelten Gewichte in kaltem und in noch weniger kochendem Wasser auf. Aus der kochend heiß gesättigten Auflösung schießt es beim Erkalten in Prismen an. Die Krystalle zerfließen sehr langsam an der Luft; nach Berzelius kann diese Eigenschaft nur einem Salze mit noch größerem Ueberschusse an Säure zukommen, da er die Krystalle dieses Salzes an der Luft unveränderlich fand. Die Krystalle enthalten Wasser, und bestehen nach Thomson aus 1 At. Natron, 2 At. Schwefelsäure und 4 At. Wasser, das Salz ist also nach dieser Angabe  $\text{NaS}^2 + 4\text{H} = 1843,145$ , und besteht hieraus berechnet aus 21,21 Natron, 54,58 Schwefelsäure und 24,41 Wasser. Im wasserleeren Zustande ist es  $\text{NaS}^2 = 1593,227$  und besteht, hieraus berechnet, aus 28,06 Natron und 71,94 Schwefelsäure. Dieses wasserfreie Salz kann zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure benutzt werden, die in der Rothglühhitze davon abdestillirt.

Das officinelle neutrale oder einfach schwefelsaure Natron muß farblos und neutral seyn, mit Aetkali zusammengerieben muß es keinen Ammoniakgeruch entwickeln; eben so wenig dürfen aus der Auflösung ätzendes und kohlenfaures Kali etwas (Talk-, Kalk- und Thonerde) niederschlagen. Kochsalz und salzsaure Bittererde werden durch schwefelsaure Silberauflösung angezeigt. Hydrothionwasser darf weder Färbung noch Fällung hervorbringen; Eisen und Kupfer, die dem Salze eine gelbliche oder grünliche Farbe ertheilen, werden durch Galläpfeltinctur, Blutlaugensalz, Aetzammoniak und einen blanken Eisenstab angezeigt.

Dieses Salz wird gewöhnlich in Auflösungen, das zerfallene auch in Pulverform gegeben, man muß es aber nicht mit Salzen zusammenbringen, deren Basis mit der Schwefelsäure schwer auflöslliche Verbindungen darstellt, als Kalk-, Baryt-, Blei-, Quecksilbersalze. Im zerfallenen Zustande ist es mehr als noch einmal so stark.

### Oleum Absinthii aethereum. Aetherisches Wermuthöl.

Nimm: Wermuthkraut mit dem fast reifen Saamen mäßig getrocknet, so viel als du willst,

Brunnenwasser das Achtfache.

Es geschehe die Destillation aus einer Destillirblase unter fortwährendem Kochen des Wassers, so lange als ein mit Del geschwängertes Wasser zum Vorschein kommt. Das erhaltene Del werde abgefondert. Das abgezogene Wasser werde von neuem, mit Zusatz einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers, über eine neue Menge Wermuthkraut destillirt, das Del abgefondert, und diese Operation wiederholt, bis die gewünschte Menge Del erhalten seyn wird.

Es muß von grünbrauner oder gelbgrüner Farbe und etwas dick seyn.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Oleum Amygdalarum amararum aethereum.** Aetherisches Bittermandelöl,

von gelber Farbe, schwerer als Wasser, mit der größten Vorsicht, gleich der Blausäure, aufzubewahren.

\* — **Anethi.** Dillöl,  
von grüngelblicher Farbe.

\*\* — **Anisi.** Anisöl.

— **Aurantiorum Corticum.** Pomeranzenschalenöl,  
von gelber Farbe.

— **Calami.** Kalmusöl,  
von rothgelblicher Farbe.

\*\* — **Caryophyllorum.** Nelkenöl.

— **Chamomillae simplex.** Einfaches Kamillenöl,  
von sattblauer Farbe und fast von der Consistenz der Butter.

— **Cumini.** Mutterkümmeöl,  
von grünlichgelber Farbe.

— **Foeniculi.** Fenchelöl,  
von gelblicher Farbe, bei einer Wärme von 4—5° R.  
krystallinische Blätter bildend.

— **Juniperi Baccarum.** Wachholderbeeröl,  
von weißlicher oder gelblicher Farbe.

— **Majoranae.** Majoranöl,  
von einer grüngelblichen, endlich braunen Farbe, leicht zähe werdend.

\*\* — **Melissae.** Melissenöl,  
von weißer Farbe.

— **Menthae crispae.** Krausemünzöl,  
von grüngelber Farbe.

\* — **Petroselini.** Petersilienöl,  
von gelblicher oder weißlicher Farbe, butterartig, zum  
Theil schwerer als Wasser.

## Oleum Rutae. Rautenöl,

von gelber Farbe.

## — Sabinae. Sadebaumöl,

von weißlichgelber Farbe.

## — Valerianae. Baldrianöl,

von gelbgrünlicher Farbe.

Anmerkung. Alle ätherischen Oele müssen in gut verschlossenen Fläschchen an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden. Sie müssen den Geruch des vegetabilischen Stoffes, aus welchem sie bereitet sind, verbreiten.

Die ätherischen, destillirten Oele sind zum Theil schon sehr lange bekannt; Arnold Bachone beschrieb die Darstellung derselben durch Destillation im 14. Jahrhundert. Sie sind aber auch vor allen für sich darzustellenden näheren Bestandtheilen der organischen Körper am frühesten nach ihrer arzneilichen Wirksamkeit gewürdigt worden. Boerhaave \*) sagt ausdrücklich, daß alle Wirksamkeit der Pflanzen, welche als die aromatische gerühmt werde, allein in dem wesentlichen Oele enthalten sey, bemerkt aber auch zugleich, daß in dem wesentlichen Oele wieder der Spiritus Rector alles umfasse, was dem Oele die Kraft giebt. Schon die Alchemisten hatten einen solchen allgemeinen Geist angenommen, den sie als Spiritus Motor, Spiritus Rector, filius Solis, proles ignis, ignis internus rerum bezeichneten, und dem, ihrer Annahme zufolge, jeder Körper seine eigenthümlichen Eigenschaften verdanke. So nahm denn auch Boerhaave den Spiritus Rector als den unbekanntesten Stoff an, dem die ätherischen Oele Geruch, Geschmack, ihre Heilkräfte und sonstigen Eigenschaften verdankten, und der in den Oelen mit einem harzigen Stoffe verbunden sey, der in demselben Maße, als jener entweiche, als ein geruchloser und unkräftiger Körper zurückbleibe. Boerhaave (a. a. D. S. 113 und 114.) beschreibt mehrere Versuche, von ihm in der Absicht angestellt, den Spiritus Rector von dem Träger desselben, dem harzigen unkräftigen Körper, abzusondern, und glaubt auch durch Auslösen des ätherischen Oels in Weingeist, Digeriren und Abziehen bei einer gelinden Wärme von 100° F. seinen Zweck erreicht zu haben; es gehe mit dem Alkohol der Spiritus Rector über, und im Destillationsapparate bleibe ein zähes Oel zurück. Auch durch Schütteln

\*) *Universa virtus plantarum, quae celebratur aromatica, continetur in solo essentiali Oleo: quo inde educto perfectissime, superstes postea corpus nihil prorsus illius ullo signo retinet.*

*In hoc autem Oleo essentiali rursus subtilissimus, volatilis, paucus, acerrimus, vix ponderandus, Spiritus iterum complectitur illud omne, quo huic toti oleo dabat hanc vim: eoque ablato nihil in oleo. Elementa Chemiae, Lipsiae 1732. Tom. II, p. 108.*

mit Wasser könnte der Spiritus Rector vom Oele abgefondert werden. Dieser gleichsam unwägbare Stoff (*Inquisivi in pondus spirituum, invenire non potui*) ist es, der den geruchvollen Pflanzen, besonders Blumen, als Lilien, Narzissen, Maiblümchen, die keine Spur von ätherischem Oele, aber wohl ein sehr geruchvolles Wasser geben, den Geruch ertheilt. *Macquer* führte als einen Beweis für die Nichtigkeit der Ansicht *Boerhaave's* an, daß, wenn man bei der Destillation des Wassers über geruchvolle Pflanzen dasselbe, anstatt es ins Sieden zu bringen, bei gelinder Wärme überzieht, man zwar ein sehr geruchvolles Wasser, aber kein ätherisches Oel erhalte, weil in diesem Falle nur der Spiritus Rector übergehe, der auch schon bei einer sehr gelinden Temperatur verdunste, während das Oel selbst die Siedehitze des Wassers zu seiner Verflüchtigung erfordere. Diese Annahme von einem Spiritus Rector in den ätherischen Oelen blieb noch ein halbes Jahrhundert nach *Boerhaave* allgemein herrschend, bis *Fourcroy* den Grundsatz aufstellte, daß die Fähigkeit, unser Geruchsorgan zu afficiren, mit sehr verschiedener chemischer Mischung verbunden seyn könne, und daß man also so viele verschiedene Classen von Spiritus Rectores aufstellen müsse, als es Classen von riechbaren unmittelbaren nähern Principien des Pflanzenreichs gebe. Ferner bewiesen *Gren* und *Fourcroy*, daß die Verharzung der ätherischen Oele durch den Zutritt des Sauerstoffes der Luft bewirkt werde, so daß jene Ansicht gänzlich ausgegeben ist, und die ätherischen Oele als solche als die Ursache des Geruches bei den riechenden Pflanzen angesehen werden.

*Buchner* (*Repert. XV. S. 57.*) hat die Ansicht ausgesprochen, daß, in Folge der bekannten Erfahrungen, wie verschiedene Pflanzenstoffe, als *Flores Verbasci, Rosarum, Sambuci*, scharf getrocknet fast geruchlos werden, aber, wenn sie an feuchter Luft erweicht werden, wieder Geruch erhalten, das Wasser als das Vehikel anzusehen sey, durch welches die ätherischen Oele als Hydrat verflüchtigt werden, und auf die Geruchsorgane wirken. Daher müsse man die ätherischen Oele nur mit Wasser rectificiren; daher müsse man Pflanzentheile, die reich an ätherischem Oele sind, um sie zu conserviren, gut getrocknet und an einem trocknen Orte, vor dem Zutritte des Lichts geschützt, aufbewahren. Eine Bedingung sey jedoch noch notwendig zur Entwicklung des Geruchs, vielleicht Elektrizität, wenigstens könne man nur so begreifen, warum frisch destillirte Wässer, die gleich nach der Destillation fade und widrig riechen, an einem kühlen Orte der Luft ausgesetzt bald ihren natürlichen angenehmen Geruch zeigen.

*Nobiquet* (*Trommsd. N. J. V. 2. S. 153.*) hat die Meinung aufgestellt, daß das Ammoniak das Vehikel sey, durch welches erst das Aroma vieler Stoffe verflüchtigt werde und Geruch erzeuge. Er beruft sich auf eine Erfahrung *Wauquelin's* mit dem Tabak, dessen destillirtes Wasser einen faden und krautartigen Geruch hatte, dessen Geruch aber höchst stark und durchdringend wurde, als man Kali (das ein ammoniakalisches Salz zersetzte) oder Ammoniak hinzusetzte. Eben so beruhe die Entwicklung des

Parfums des Tabaks auf der Zerfetzung seiner vegetabilischen stickstoffhaltigen Materie, wodurch sich Ammoniak entwickele. Dieser Meinung ist wohl nur in so weit beizupflichten, als an sich wenig oder gar nicht flüchtige Theile durch andere flüchtige Substanzen mit verflüchtigt werden können, und daß dadurch erst ihr Geruch zum Vorschein kommt. Im Allgemeinen aber müssen wir uns mit der Annahme begnügen, daß die an sich flüchtigen Materien, wie namentlich die ätherischen Oele, besonderer Behülfel zur Entwicklung ihres Geruchs nicht bedürfen.

Die flüchtigen Oele finden sich in allen Theilen der Pflanzen, aber bei der einen ist das flüchtige Oel in diesem, bei der andern in jenem Theile enthalten. Gewisse Pflanzen, z. B. Thymian, enthalten in allen ihren Theilen flüchtiges Oel; bei einigen ist es in den Blumenkronen, bei andern in den Saamen, bei noch andern in den Blättern, in der Wurzel, in der Rinde enthalten. Bisweilen ist es der Fall, daß bei einer und derselben Pflanze verschiedene Theile auch verschiedene Oele enthalten; so hat z. B. der Pomeranzenbaum ein verschiedenes Oel in den Blüthen, in den Baumblättern und in den Schalen der Früchte. Dieses ist theils in eigenen Bläschen, theils in eigenen Gefäßen und gefäßartigen Schläuchen enthalten. Nach Verschiedenheit der organischen Haupttheile, in welchen das ätherische Oel vorkommt, zeigen sich auch jene Absonderungsorgane und Behälter verschieden, und nach diesen theilt *Wahlenberg* (*J. für Chem., Phys. u. Min.* VIII. 1808. S. 134.) die ätherischen Oele ein 1) in solche, die in den eigenen Gängen oder Treppengängen (*ductus proprii vel subspirales*) des Holzes oder des Zellengewebes der Rinde abgefondert werden, wie das Zimmt- und Sassafrasöl u. s. w.; 2) solche, welche in unter der Oberhaut der Blätter, Zweige, Kelche, Früchte u. s. w. befindlichen Bläschen oder eigenen kleinen Höhlen (*Cryptulae*) abgefondert werden, wie bei *Aurantiis*, *Myrtis* u. s. w.; 3) solche, welche durch unsichtbare oder ununterscheidbare Poren der obern (äußern) Seite der Blätter, Kelche u. s. w., ausgedunstet werden, wie bei den meisten *Verticillatis* und vielen *Corymbiferis*. Desters sey das Oel besonders in den Blättern dieser Pflanzen mit dem Bittern verbunden; meistens finde es sich aber reiner und reichlicher in dem Kelche der Blumen der *Verticillatae*, und in dem besondern Kelche von *Tanacetum*, *Artemisia*, *Chamomilla* u. s. w. Die Blumenkrone der *Verticillatae* selbst aber giebt nur wenig Oel, und die der *Corymbiferae* gar keines; 4) solche, welche in eigenen kleinen Schläuchen oder Nöhren des äußern Häutchens, nicht der innersten Bedeckung, der Saamen abgefondert werden, bei den *Umbellatis*, als *Anisum*, *Foeniculum* u. s. w. Sie entstehen durch den Vegetationsproceß aus den Tropffästen (*guttae nativae*) dieser Pflanzen. Immer ist dieses Oel unschädlich, auch wo die Tropffäste des nämlichen Krautes giftig sind, wie z. B. *Cicuta*. 5) Bei vielen Pflanzen ist jene vielartige Haut der Saamen fast ganz mit ätherischem Oele erfüllt, wie bei den *Scitamineis*, als *Cardamomum*, *Grana Paradisi* etc. Bei den frischen *Muskatnüssen* sitzt jedoch alles ätherische Oel in der innersten Bedeckung

und ihren in die Buchten des Albumens eindringenden Fortsätzen, und wenn die frische Nuß mit einer Nadel angestochen wird, so tröpfelt das Del heraus. Durch das ganze allgemeine Zellgewebe der Pflanzen verbreitet und gleichsam aufgelöst kommt das ätherische Del kaum irgendwo vor, ausgenommen jenes feine Aroma in den stärkeartigen und knolligen Wurzeln der Scitamineae, des *Calamus aromaticus* &c. Das Kraut der Scitamineae ist immer ohne Gewürz, und auch die Kapsel, z. B. die saftige Kapsel der Cardamomen, ist eben so gewürzlos. Von diesen Behältern und Gefäßen ist das ätherische Del in den Pflanzentheilen so gut umschlossen, daß die Pflanzen vertrocknen können, ohne daß das Del verdunstet, und daß sie sich Jahre lang aufbewahren lassen, ohne daß das Del durch Einwirkung der Luft gänzlich zerstört wird. Bei einigen Pflanzentheilen, vorzüglich in den Blüthen, wo es sich auf der Oberfläche selbst bildet, scheint es auch in demselben Augenblicke zu verdunsten.

Die Menge des ätherischen Oels ist sehr verschieden, nicht allein bei ungleichen Pflanzen, sondern auch bei einer und derselben Species, je nach dem Erdreiche und besonders nach dem Klima, indem sich in den warmen Ländern die flüchtigen Oele in den Pflanzen in weit größerer Menge als in den gemäßigten und kalten entwickeln, und die auf trockenem Erdreiche wachsende Pflanze öreicher ist, als wenn dieselbe von einem nassen Boden genommen worden. Aber auch die Theile der Pflanze, aus welchen das Del genommen werden soll, müssen im Allgemeinen dann dazu verwendet werden, wenn sie ihre höchste Ausbildung erhalten haben, und gleichsam auf der höchsten Stufe ihres eigenen Lebens stehen; Wurzeln also im Frühjahr oder Spätherbste (in den Wurzeln der *Angelica*, *Imperatoria*, *Inula* wird das Del erst im Herbste und Winter abgefondert); Blätter, wenn sich die Blüthen eben entwickeln; Blüthen, wenn sie vollkommen entfaltet sind, und noch keine Spur von Welkseyen eingetreten ist; die Saamen und Früchte auf dem Punkte der höchsten Reife.

Die ätherischen Oele gewinnt man aus einigen wenigen Pflanzentheilen, bei denen die Delbläschen auf der Oberfläche liegen, wie aus den Schalen der Pomeranzen, Citronen, durch Ritzen dieser Bläschen und gelindes Pressen, bei den übrigen durch die Destillation mit Wasser; und zwar werden die meisten in der Heilkunde angewendeten flüchtigen Oele aus trocknen Pflanzentheilen, einige, wie das Pomeranzenblüthöl und Rosenöl, aus frischen Blumenblättern bereitet. Diese gut getrockneten Pflanzentheile werden, nach ihrer verschiedenen Beschaffenheit zerquetscht, zerschnitten oder zerstoßen, dann in die Destillirblase gegeben und mit soviel Wasser (dem Achtfachen ungefähr) übergossen, daß die Substanz darin schwimmt, wobei aber auch die Blase nicht zu sehr angefüllt seyn, sondern wenigstens  $\frac{1}{4}$  des Raums leer bleiben muß, damit die Masse nicht übersteige. Eine lange Einweichung der zu destillirenden Substanzen ist in der Regel überflüssig, und nur allenfalls bei einigen harten Rinden und Hölzern eine 24stündige Maceration anzuwenden. Der Helm wird jetzt luftdicht verklebt, eine Flasche

zur Aufnahme des Destillats vorgelegt, und der Inhalt der Blase zum Kochen erhitzt; die ätherischen Theile, die für sich nicht so flüchtig sind wie das Wasser, verdampfen jetzt beim Kochen in dem sich bildenden Wassergase, und wenn sich dann das aus Wasser und Del gemengte Gas im Kühlapparate des Destillationsgefäßes condensirt, so trennen sie sich und das Del schwimmt auf dem überdestillirten Wasser oder sinkt darin unter. Das Wasser selbst hält noch einen Theil Del, wird dann in der Kälte, wo es nicht mehr soviel Del aufgelöst halten kann, trübe, und läßt in der Ruhe noch einen Theil Del ausscheiden. Gewisse Oele sind weniger flüchtig und gehen schwer über; man kann dann zum Wasser Kochsalz zusetzen, dessen gesättigte Auflösung erst bei  $+ 109^{\circ}$  C. kocht, wodurch das Ueberdestilliren des Oels durch die höhere Temperatur erleichtert wird. Setzt man bei diesen Destillationen zu viel Wasser zu den Pflanzen, so bekommt man kein Del, weil es in einem gewissen Grade, wie erwähnt, in Wasser auflöslich ist. Setzt man dagegen zu wenig Wasser zu, so geschieht es leicht, daß sich die eingelegte Pflanze an den Boden festsetzt, anbrennt, und das Destillat durch eingemengtes brennliches Del verdirbt. Da aber die Menge des überdestillirenden Wassers nicht sowohl auf der des zugesetzten Wassers, als vielmehr auf der Größe der erhitzten Oberfläche beruht, so geht daraus hervor, daß man durch die Gestalt der Destillirblase dieser Unannehmlichkeit abhelfen kann, weil, je schmaler und höher die Blase innerhalb eines gewissen Verhältnisses wird, man um so mehr aus gegebenen relativen Mengen von Pflanzensubstanz und Wasser die Menge des überdestillirenden Wassers vermindern und die des Oels vermehren kann. Daraus folgt, daß die zum Branntweinbrennen am besten sich eignenden Destillirblasen, d. h. die sehr weiten und niedrigen, zur Gewinnung der flüchtigen Oele unvortheilhaft sind, weil aus denselben das Wasser in einem zu großen Verhältnisse gegen das Del überdestillirt. Auch hat man versucht, in den nicht angefüllten Theil der Blase und des Helms den Pflanzenstoff, woraus das Del destillirt werden soll, in einen Sack von dünnem Leinen aufzuhängen, um auf diese Weise das Del in den durchstreichenden Wasserdämpfen verdunsten zu lassen. Dadurch ist man vor aller Gefahr des Anbrennens sicher, wenn man nicht bis zur Trockne destillirt. Während der Destillation muß man für eine gute Abkühlung sorgen, das Wasser im Kühlfasse also immer recht kalt halten, damit das Destillat gut abgekühlt in die Vorlage komme; bei einigen Oelen jedoch, als Anis-, Fenchelöl, darf das Kühlwasser nicht kälter als  $+ 6^{\circ}$  C. seyn, weil sonst das Del im Kühlapparate erstarret. Die Destillation wird so lange fortgesetzt als das Wasser milchig und trübe übergeht, und man wendet das Wasser, von dem man das gewonnene Del abgefondert hat, bei der neuen Destillation mit einem Zusatze frischen Wassers an, da es schon mit den Deltheilchen getränkt ist, und daher eine reichere Ausbeute gewährt. Ist eine hinreichende Menge ätherischen Oels bereitet, so kann man das Wasser der letzten Destillation nebst der unter dem Oele befindlichen schleimigen trüben Flüssigkeit mit Vortheil in die ge-

reinigste Blase zurückgeben, und bei ganz gelinder Destillation einen Theil wieder abziehen; mit den ersten Unzen des Destillats erhält man beinahe die ganze Menge des in der ganzen Quantität Wasser aufgelöst gewesenen Oels. Manche Substanzen lassen bei der gewöhnlichen Siedehitze des Wafers ihr ätherisches Del nicht auf einmal fahren, z. B. die erotischen Gewürze, als Gewürznelken u., diese müssen dann, um alles Del zu gewinnen, einer bisweilen öfters zu wiederholenden, etwas lebhaft geleiteten Destillation unterworfen werden. Bei Pflanzentheilen, die so wenig Del geben, daß man nichts anderes, als eine Auflösung von Del in Wasser erhält, giebt man dies Wasser auf eine neue Quantität von Pflanzen in die Blase zurück, und setzt dies so lange fort, bis sich das Del abscheidet.

Zur Absonderung des ätherischen Oels sammelt man die Destillate in einer großen Vorlage, oder man bedient sich auch hierzu der sogenannten florentiner Vorlage. Dies ist eine konische, oben schmale und am Boden breite Flasche, die gleich über dem Boden einen Tubulus hat. In denselben setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre, die so gebogen ist, daß sie neben der Flasche bis zu  $\frac{2}{3}$  ihrer Höhe aufsteigt, sich da in einem rechten Winkel von der Flasche abbiegt, und an dem Ende eine kleine Biegung nach unten bekommt, so daß sie diese Form hat:



In die Mündung der Flasche wird die Röhre vom Kühlfasse eingeführt; Del und Wasser sammeln sich in der Flasche, indem das Del obenauf schwimmt und den obern schmälern Theil einnimmt, während sich das Wasser in dem untern und breitem Theile ansammelt. Sobald so viel überdestillirt ist, daß die Flüssigkeit in der Flasche mit der obern Biegung der Röhre gleich hoch zu stehen kommt, so fließt das Wasser durch das obere nach unten gebogene Ende der Röhre ab, unter welche man eine Flasche mit einem Trichter zu seiner Aufnahme gesetzt hat. Auf diese Art sammelt sich fortwährend das Del in dem obern Theile der Flasche, während das Wasser abfließt. Es versteht sich, daß diese Vorlage nur für solche Oele paßt, die leichter als Wasser sind. Da die Vorlage an die Kühlrohröhre luftdicht angefügt wird, um das Verflüchtigen des Oels zu verhüten, so wird bei zu starkem Abkühlen die äußere Luft die Flüssigkeit in der Röhre zurückdrängen, so daß dadurch eine Art von Aufwallen entsteht, und das oben angesammelte Del mit dem Wasser in mehrfache Berührung gebracht wird. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, hat *Veek* (Buchn. Repert. XIV. S. 431.) vorgeschlagen; einen obern seitlichen Tubulus an der Auffangflasche mit einer Sicherheitsröhre zu verbinden, welche bei einem entstehenden luftverdünnten Raum in der Flasche der äußern Luft den Zutritt ohne jenen Uebelstand gestattet. *Geiger* giebt zu gleichem Zwecke folgende Vorrichtung an: statt der Sicherheitsröhre wird die Flasche mit einem Heber luftdicht verbunden, dessen einer Schenkel in die obere Oeffnung derselben, der andere in den *Dulk's* vrenß. *Pharmak.* II.



das letztere das des Sassafrasöls ist. (Tafel über die specifischen Gewichte einiger ätherischen und fetten Oele von Brandes und Reich in Brandes's Archiv XXI. S. 155. und Geiger's Magazin 1827. December. S. 311.). Ungeachtet sie flüchtige Oele heißen, haben sie doch eine geringere Tension als Wasser. Ihr Kochpunkt ist verschieden, fällt aber gewöhnlich bei  $+160^{\circ}$  C. Einige brauchen noch höhere Temperatur, und man hat bemerkt, daß Dämpfe von flüchtigen Oelen bisweilen geröthetes Lactmuspapier bläuen, ohne Ammoniak zu halten. Für sich destillirt werden sie meistens zersezt, und zwar so, daß ein Theil unverändert mit den gasförmigen Producten von der Zerföhrung des andern übergeht. Wird ein flüchtiges Del mit Thon oder Sand vermischt, so wird der größte Theil davon bei der Destillation zersezt, und leitet man die Dämpfe von Del durch eine glühende Röhre, so erhält man brennbare Gase und in der Röhre sezt sich eine poröse und glänzende Kohle ab. Dagegen destilliren sie mit Wasser leicht über, weil das beim Kochen sich bildende Wassergas unaufhörlich aus dem Destillationsgefäße das Gas vom Oele wegföhrt, indem es durch seine beim Kochpunkte der Flüssigkeit vermehrte Tension beständig verdunstet. In freier Luft brennen sie mit klarer, leuchtender, stark rusender Flamme. Die Consistenz der meisten ist dünnflüssig, nur bei wenigen ist sie dickflüssig, beinahe butterartig, einige nehmen eine krystallinische Form an. Ihr Erstarrungspunkt ist daher sehr ungleich; einige gestehen bei  $0^{\circ}$ , einige bei noch niedrigeren Graden, andere dagegen bleiben bei gewöhnlicher Lufttemperatur erstarrt. Sie zeigen in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten, wie die fetten Oele, und können, wie diese (1 Th. S. 26.), Gemenge von mehreren Oelen von ungleichen Erstarrungspunkten seyn, so daß es durch Abkühlung glückt, einige derselben in ein erstarrendes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Del, und in ein bei niedriger Temperatur flüssig bleibendes Del zu trennen. Wir können daher diese beiden Oele durch analoge Namen, wie bei den fetten Oelen, von einander unterscheiden, indem wir mit *Berzelius* das feste Del *Stearopten* und das flüssige *Elaeopten* (von *πτηνον* flüchtig, *στεαρ* Talg und *ελαιον* Del) nennen, wodurch wir den Uebelstand vermeiden, die festen flüchtigen Oele, wie es bis sezt üblich ist, *Campher* zu nennen, welche Benennung dann der bekannten ausgezeichneten Substanz allein bliebe. Man trennt diese beiden Oele nach dem Erkalten durch Auspressen in der Kälte zwischen Löschpapier, auf dem das *Stearopten* zurückbleibt, während man das *Elaeopten* durch Destillation des Papiers mit Wasser erhält. Aus einigen Oelen sezt sich das *Stearopten* bei langem Aufbewahren ab; ob es während dessen auch gebildet werde, ist nicht mit Gewißheit ausgemacht.

Dem Einflusse der Luft ausgesetzt, verändern sie die Farbe, werden dunkler und nehmen nach und nach Sauerstoff auf. Dieß fängt mit ihrem ersten Freiwerden aus der Pflanze an, geschieht anfangs stärker und nimmt nachher ab. Das Licht wirkt dabei sehr bedeutend mit. Es entwickelt sich dabei aus dem Oele etwas Kohlen säuregas, das aber bei weitem nicht das

Volum des absorbirten Sauerstoffs ersetzt; es bildet sich aber kein Wasser. Das Del wird allmählig immer dickflüssiger, verliert an Gerüche und verwandelt sich in ein zuletzt erhärtetes Harz, bisweilen setzen sich Krystalle von Benzoesäure ab. De Saussure fand, daß frisch destillirtes Lavendelöl in 4 Wintermonaten bei einer Temperatur unter  $+ 12^{\circ} \text{C.}$ , 52mal sein Volum Sauerstoffgas absorbirt und sein doppeltes Volum Kohlen säuregas gebildet hatte; es hatte sich aber noch nicht völlig mit Sauerstoffgas gesättigt. Stearopten aus Anisöl absorbirte bei einer Temperatur, wobei es geschmolzen blieb, in 2 Jahren sein 156faches Volum Sauerstoffgas, und bildete 26mal sein Volum Kohlen säuregas. Ein Del, welches sich so zu oxydiren angefangen hat, besteht aus Harz, aufgelöst in unverändertem Oele, das sich durch Destillation mit Wasser abscheiden läßt. Man muß daher, wenn man die ätherischen Oele unverändert erhalten will, sie in kleinen und vollgefüllten, mit gut eingeschlifsenen Stöpseln versehenen Flaschen im Dunkeln aufbewahren. Werden sie in großen nur zur Hälfte oder darunter angefüllten Flaschen, die oft geöffnet werden, aufbewahrt, so sind sie bald verdorben.

Die ätherischen Oele sind in geringem Grade in Wasser auflöslich. Das damit geschüttelte Wasser nimmt den Geruch und Geschmack des Oels an. Das mit den Oelen zugleich überdestillirte Wasser ist eine gesättigte Auflösung von Del in Wasser. Sie lösen sich auch in Alkohol auf, und zwar um so besser, je wasserfreier dieser ist. Einige ätherische Oele, welche keinen Sauerstoff enthalten, wie z. B. Terpenthinöl, Citronenöl, sind in einem wasserhaltigen Alkohol, der Lavendelöl u. a. in großer Menge auflöst, sehr schwer auflöslich. De Saussure schließt aus seinen Versuchen, daß die flüchtigen Oele in demselben Verhältnisse, als sie Sauerstoff enthalten, in Alkohol leicht auflöslich seyen. Diese Auflösungen der ätherischen Oele in Alkohol bilden unsere sogenannten riechenden Wasser, wie Eau de Lavande, Eau de Cologne, Eau de Jasmin u. dergl. Diese Auflösungen werden von Wasser getrübt, welches die flüchtigen Oele abscheidet. Sie sind auch in Aether auflöslich.

Die ätherischen Oele lösen im Kochen Schwefel auf, der beim Erkalten der gesättigten Auflösung in rothen prismatischen Krystallen anschießt. Bei fortgesetztem Kochen mit Schwefel zersetzt sich das Del unter Gasentwicklung, und es entsteht eine stinkende, braune, schmierige, noch nicht gehörig untersuchte Masse. Eben so lösen sie Phosphor im Kochen auf, und setzen beim Erkalten den größten Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln (vergl. 1. Th. S. 776.). Gießt man sie in ein Glasgefäß, welches man gut verschließt, und schüttelt sie um, so daß die innere Fläche des Gefäßes überall damit befeuchtet wird, so wird es in dem Augenblicke, wo man es im Dunkeln öffnet, leuchtend.

Chlorgas wird von den ätherischen Oelen aufgenommen, die sich dadurch auf ähnliche Weise, wie durch Oxydation in der Luft, verändern; die Verbindung scheint aus Chlornasserstoffsäure und einer harzartigen Substanz

zu bestehen. Mischt man Chlornasser zu einer Auflösung von ätherischem Oele in Wasser, so scheidet sich das Del in Kurzem in Gestalt eines Harzes ab. Sie verbinden sich auch mit Jod, welches sie sogar beim Schütteln mit einer Auflösung desselben in einer Salzanlösung aufnehmen. Sie verbinden sich, oder lassen sich vermischen mit Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff und Chlorarsen, so wie auch mit der Verbindung von Chlorkohlenoxyd und unterschwefliger Säure.

Von den stärkern Säuren wird die Zusammensetzung der ätherischen Oele auf verschiedene Weise verändert. Mit Schwefelsäure vereinigen sie sich unter Wärmeentwicklung und bilden damit eine braune, dicke Flüssigkeit, aus der Wasser eine braune, saure Masse abscheidet, die von Alkohol, von Alkali, und in einem gewissen Grade auch von mehr hinzugegebenem Wasser aufgelöst wird. Wird das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich unter Verkohlung des Oels schweflige Säure. Schwefligsaures Gas wird von den ätherischen Oelen ohne sichtbare Veränderung in Menge absorbiert. Concentrirte Salpetersäure, plöblich mit einem flüchtigen Oele in einem erwärmten Gefäße vermischt, zersetzt das Del mit solcher Heftigkeit, daß die Masse oft in Flammen ausbricht. Ein Zusatz von Schwefelsäure, welche der Salpetersäure eine Portion Wasser entzieht und sie dadurch concentrirt, trägt viel zur Entzündung bei. (Man bewirkt diese Entzündung gewöhnlich so, daß zu 30 Th. [Gramm] Terpenthinöl, in einer zuvor erwärmten Porzellantasse, ein Gemenge von 45 Th. [Gramm] rauchender Salpetersäure und 15 Th. [Gramm] concentrirter Schwefelsäure gegossen wird. Das Gefäß, worin die Säure enthalten ist, muß man an einem langen Stabe befestigt haben, weil die Masse umherspritzt.) Bei milder heftiger Einwirkung wird das Del in Harz verwandelt, und durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Säure entsteht zuletzt Dralsäure. Stickstoffoxydgas wird nach Priestley's Versuchen in Menge von flüchtigen Oelen absorbiert, die sich dadurch in Harz verwandeln. Chlornasserstoffsauregas wird von den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen in Menge verschluckt, ohne daß sie sich dadurch verdicken, sie werden aber dunkler von Farbe und rauchend; mehrere derselben verbinden sich mit concentrirter liquider Chlornasserstoffsaure zu einer dicken, braunen, sauren Masse. Fluorkieselgas wird ebenfalls unter Wärmeentwicklung in Menge absorbiert, ohne daß das Del dick wird. Auch Cyanwasserstoffsaure verbindet sich begierig mit ihnen, so daß sie dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser aufnehmen; sie werden dadurch schwerer als Wasser, und die Cyanwasserstoffsaure erhält sich, nach v. Ittner's Erfahrung, in dieser Verbindung, ohne zersetzt zu werden.

Die ätherischen Oele verbinden sich mit mehreren Pflanzen Säuren, wie mit Essigsäure, Dralsäure, Bernsteinsäure, mit den fetten Säuren, sowie mit Campher Säure und Kortsäure. Mit den Salzbasen scheinen sie sich nicht zu verbinden, und wo dieses geschieht, nicht immer in ihrer Mischung verändert zu werden (siehe weiter unten bei *Oleum Caryophyllorum*), wogegen doch auch andere Verbindungen bekannt sind, in denen die Mischung der

angewandten ätherischen Oele verändert ist, und aus denen sie durch Säuren in mehr oder weniger harzartiger Form abgeschieden werden (weiter unten bei *Oleum Terebinthinae rectificatum* in der Starkeyischen Seife). Ammoniakgas wird von den flüchtigen Oelen bis zum 6-8fachen ihres Volums eingesogen; Lavendelöl nimmt sein 47faches Volum davon auf. Metalloryde, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, z. B. Kupferoryd, Mennige u. a., werden durch Kochen mit flüchtigen Oelen zerlegt, indem sich diese mit dem Sauerstoffe verbinden und sich in Harze verwandeln. Von den vegetabilischen Salzbasen lösen sie auf: Cinchonin, Chinin, Morphin, Narkotin, Strychnin, Brucin, Veratrin und Delphinin.

Auf Salze haben die ätherischen Oele wenig Wirkung. Einige leicht desoxydirbare Mittelsalze verwandeln dieselben in Harze, z. B. salpetersaures Quecksilberoryd, Zinnchlorid und Antimonchlorid. Die Einwirkung zwischen letzterem und den Oelen ist bisweilen sehr heftig, und es wird dabei nicht selten Metall reducirt. Quecksilberchlorid wird von ätherischen Oelen aufgelöst, die davon so schwer werden, daß sie in einer gesättigten Auflösung dieses Salzes untersinken, und dabei verdicken sie sich zugleich. Wasser zieht daraus das Quecksilbersalz aus, und hinterläßt das Oel so dünn, wie zuvor. Mitunter bildet sich auch dabei eine kleine Menge Quecksilberchlorür.

Mit Zucker gerieben lassen sich die flüchtigen Oele besser mit Wasser vermischen. Sie selbst lösen alle fetten Oele, Harze und thierisches Fett auf.

Zu Gasen verhalten sie sich wie Flüssigkeiten im Allgemeinen, und können von gewissen Gasen bedeutende Mengen einsaugen, die sie beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder entweichen lassen. Nach de Saussure's mit Terpenhinoöl angestellten Versuchen absorbirt dieses Oel 0,16 bis 0,2 seines Volums Kohlenorydgas, 1,7 bis 1,9 Volum Kohlenensäuregas, 2,1 bis 2,6 Volum ölbildendes Gas, 2,5 bis 2,7 Volum Stickstofforydulgas und nach Gay-Lussac's Versuchen das 5fache Volum Cyangas.

Die Zusammensetzung der ätherischen Oele suchte man in den früheren Zeiten durch wiederholte Destillationen derselben sowohl für sich, als über Kreide, gebrannten Kalk und thonerdige Körper aufzuklären. Homberg hat zuerst solche Versuche mit Genauigkeit angestellt, und das merkwürdige Resultat dieser Versuche war, daß eine große Menge Wasser erhalten wurde; aus 16 Unzen erhielt er durch ein 16maliges Abziehen über an der Luft von selbst gelöschten und wieder scharf getrockneten Kalk 15½ Unze Wasser. Diese Versuche wurden von W. B. V. Bernh. Trommsdorff nicht bloß wiederholt, sondern auch mannigfaltig abgeändert. Jedoch erst in den neueren Zeiten hat man eine wirkliche Zerlegung der ätherischen Oele in ihre letzten Bestandtheile verschiedentlich ausgeführt, und dies ist mit vorzüglicher Genauigkeit von de Saussure (Schweigg. J. XXIX. S. 165.) geschehen. Nach diesen Analysen zerfallen die ätherischen Oele hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in zwei Classen: a) solche, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, und b) solche, welche zugleich Sauerstoff enthalten.

## a) Nicht sauerstoffhaltige ätherische Oele.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Analysirt von:
Terpenthinöl	87,6	12,3	—	Houttou-Tabillat- biere.
Dasselbe	87,788	11,616	0,566	de Saussure.
Stearopten v. Rosenöl	87,743	14,889	—	—
Citronenöl	86,899	12,326	0,775	—

## b) Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

	Kohlenst.	Wasserst.	Sauerst.	Stickst.	Analysirt von
Lavendelöl	75,50	11,07	13,07	0,36	De Saussure.
Anisöl	76,49	9,55	15,82	0,81	—
Stearopten desselben	83,47	7,55	8,54	0,46	—
Rosenöl	82,05	13,12	3,95	0,88	—
Rosmarinöl	82,21	9,42	7,75	0,64	—
Pfeffermünzöl	75,1	13,4	11,5	—	Göbel.
Del v. Laur. Cinnam.	78,1	10,9	11,0	—	—
— Laur. Cassia	76,7	9,7	15,6	—	—
Fenchelöl	75,4	10,0	14,6	—	—
Campher	74,38	10,67	14,61	0,34	De Saussure.
Derselbe	74,67	11,24	14,09	—	Göbel.

Was den kleinen Stickstoffgehalt betrifft, welchen de Saussure gewöhnlich bei seinen Analysen der meisten organischen Materien fand, so muß man es vor der Hand dahin gestellt seyn lassen, ob er als wesentlicher Bestandtheil dieser Körper zu betrachten sey oder nicht. Aus diesen Analysen ein Resultat zur Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen zu ziehen, ist um so viel weniger möglich, als die meisten dieser Oele Gemenge von mehreren, von ungefähr gleicher Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, seyn können, wie wir es beim Citronen- und Terpenthinöle wahrscheinlich finden werden.

Die ätherischen Oele werden häufig in der Heilkunst als stark reizende Mittel angewandt, sie müssen also in möglichst reinem Zustande unverfälscht vorhanden seyn, worauf man also besonders zu sehen hat. Die gewöhnlicheren der vorkommenden Verfälschungen sind folgende:

a) Fette Oele, Harz, Copaiwabalsam, aufgelöst in dem ätherischen Oele. Dies entdeckt man, wenn ein Tropfen des Oels auf Papier gebracht und bei gelinder Wärme eingetrocknet wird. Das reine ätherische Oel verdampft ohne Rückstand, aber das auf jene Weise verfälschte hinterläßt einen durchscheinenden Fleck, der sich jedoch auch bei einem ursprünglich unverfälschten Oele zeigen kann, wenn in demselben durch Aufnahme von Sauerstoff Harz gebildet worden. Ist die Verfälschung mit fettem Oele geschehen, so bleibt dieses unaufgelöst, wenn das Oel mit 3 Volum Alkohol von 0,840 umgeschüttelt wird. Auch ein Theil von Copaiwabalsam bleibt auf diese Art unaufgelöst und läßt sich so entdecken. Das Harz, es mag

nen durch allmähliges Verderben des Oels entstanden, oder absichtlich zugesetzt worden seyn, scheidet man durch Destillation mit Wasser ab. Ist das zu prüfende Oel specifisch schwerer als das Wasser, so ist auch die bloße Zumischung von Wasser hinreichend, die Verfälschung zu entdecken, da alsdann das ätherische Oel sich auf dem Boden, das fette Oel auf der Oberfläche sammeln wird.

b) Das Oel wird mit etwas Spiritus vermischt. Dies erkennt man durch Schütteln mit Wasser in einem graduirten Glase. Die Flüssigkeit wird milchig, und das Oel nimmt, wenn es sich endlich getrennt hat, ein geringeres und das Wasser ein größeres Volum ein, als zuvor.

c) Theure Oele werden mit wohlfeilen vermischt. Dies läßt sich nur schwierig anders, als durch den Geruch und Geschmack entdecken. Man tropft das Oel auf ein Tuch, schwingt es eine Weile in der Luft und riecht inzwischen daran. Es glückt dabei, aus gemengten Oelen den Geruch des einen im Anfange, und den des andern zu Ende der Verdunstung zu erkennen. Auf diese Art läßt sich der Geruch des Terpenhinds sehr deutlich unterscheiden. Dieses entdeckt man außerdem beim Schütteln mit dem 3- oder 4fachen Volum des Oels Weingeist von 0,840, wovon das meiste Terpenhindl unaufgelöst bleibt. Auch nehmen solche mit Terpenhindl verfälschte Oele, bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung, nach einiger Zeit einen widrigen Terpenhingengeruch an und verdicken sich. Ist ein ätherisches Oel, welches schwerer als Wasser ist, mit einem leichtern verfälscht, und wird es lange mit Wasser geschüttelt, und dann in Ruhe gelassen, so schwimmt das leichtere oben auf, und das schwerere sinkt zu Boden. Aber bisweilen ist es der Fall, daß man auf diese Weise aus einem unverfälschten Oele kleine Mengen eines Oeles abscheiden kann, welches schwerer oder leichter als das Ganze ist.

Das *Wermuthöl*, *Oleum Absinthii*, ist, aus der frischen Pflanze destillirt, nach *Friedr. Hoffmann* gesättigt grün, das aus der trocknen und aufbewahrten Pflanze braungelb, welche Veränderung wohl dem Sauerstoffe der Luft zuzuschreiben ist. Einer Erfahrung von *Bucholz* zufolge war ein anfangs ganz grünes *Wermuthöl* nach 40 Jahren ganz dunkelbraun, undurchsichtig und etwas zähe geworden. Es hat einen sehr kräftigen *Wermuthgeruch*, der etwas widrig ist, und einen unangenehm bitterlich scharfen Geschmack; doch ist es bei weitem nicht so bitter wie das Kraut.

Das *ätherische Bittermandelöl*, *Oleum Amygdalarum amararum aethereum*, von dem man oft eine sehr verschiedene Ausbeute erhält (nach *Duflos* in *Kastn. Archiv*. XIV. S. 102. von einem Centner bittern Mandeln  $3\frac{1}{2} - 5 - 7\frac{1}{2} - 13\frac{1}{2} = 17\frac{1}{2}$  Unzen; vergl. auch *Krüger* in *Brandes's Archiv* XII. S. 338.), ist goldgelb, schwerer als Wasser, hat einen durchdringenden, aber angenehmen *Bittermandelgeruch*, und einen bitteren brennenden Geschmack. Der erwähnte Geruch rührt von *Blausäure* her. *Robiquet* (*Trommsd. N. J.* VII. 1. S. 217., und

Berl. Jahrb. XXIV. 2. S. 140.) hat daraus, daß man bekanntlich durch kaltes Auspressen der bitteren Mandeln ein fettes Del gewinnt, welches von Blausäure ganz frei ist (daher man denn auch von den der Destillation zu unterwerfenden bitteren Mandeln vorher das fette Del kalt abpressen, und den Rückstand mit Wasser angerührt in die Destillirblase geben kann), die Schlussfolge gezogen, daß das blausäurehaltende ätherische Del noch nicht als solches in den bitteren Mandeln vorhanden sey, sondern erst durch Anwendung der Wärme, oder auch bei Anwendung chemischer Mittel, welche die Blausäure anzeigen, darin aus dem von ihm angenommenen stickstoffhaltigen Princip des Dels die Blausäure gebildet werde. Wenn man jedoch den Rückstand von den kalt gepressten Mandeln mit Alkohol kalt einige Tage hindurch macerirt, so erhält man nach Schradet (Berl. Jahrb. XXVII. 2. S. 43.) eine wenig gefärbte Flüssigkeit von Bittermandelgeruch, welche Berlinerblau giebt. Die Blausäure ist also an das ätherische Del gebunden, und zwar mit so großer Verwandtschaft, daß sie nicht durch Wasser dem Oele entzogen werden kann, auch die Auflösung des Dels in Alkohol mit Eisensalzen kein Berlinerblau giebt. Behandelt man aber das Del mit kauftischem Alkali oder Barytwasser, so zieht die Salzbase die Blausäure aus, und das Del wird frei, und hat nun seine Giftigkeit verloren. Ungeachtet der großen Neigung der Blausäure, sich zu zersetzen, erhält sie sich doch in diesem Oele sehr gut; man hat zwar gefunden, daß ihre Menge mit der Zeit abnimmt, ist aber das Del vor dem Zutritte der Luft wohl verwahrt, so kann es, ohne bemerkbaren Verlust an Blausäure, mehrere Jahre lang aufbewahrt werden. Nobilquet fand, daß das Bittermandelöl eigentlich aus einem Gemenge von zweien besteht, von denen das eine flüchtiger ist, Blausäure hält und giftig ist; das andere weniger flüchtige ist nicht giftig. In der Luft absorbiert das Bittermandelöl Sauerstoff, und es schießen nach Versuchen von Grischow und Bemerkungen von Giese (Berl. Jahrb. XXIII. S. 155. und 317.) darin eine Menge von Krystallen an, welche nach Stange's Versuchen Benzoesäure sind. Schradet (Berl. Jahrb. XXII. S. 114.) erhielt aus 100 Th. frischem Bittermandelöl in Weingeiste aufgelöst und mit einer spirituösen Auflösung von Kalkhydrat vermischt, woraus hernach das Del durch Wasser ausgefällt wurde, eine Quantität Cyankalium, die 22½ Th. Berlinerblau bildete. Aus einem 3 Jahre alten Oele erhielt er 17,6 Th. Berlinerblau. Das ausgeschiedene Del hat noch in bedeutendem Grade seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, giebt aber keine Blausäure mehr, und ist nach Versuchen von Vogel noch giftig. In andern Versuchen von Hertwig (Berl. Jahrb. XXVII. 2. S. 63.) und auch von Stange, welcher das Bittermandelöl mit Barytwasser schüttelte und dann destillirte, hat es sich ohne Wirkung gezeigt, oder vielmehr nur solche Wirkungen hervorgebracht, die einem ätherischen Oele zuzuschreiben sind und auch wirklich von rectificirtem Kiendle bei Thieren hervorgebracht wurden. Der Geruch ist also einem ganz geringen Rückhalte von Blausäure, welcher

durch chemische Mittel nicht entzogen werden kann, zuzuschreiben. Auch das Bittermandelwasser, welchem die Blausäure entzogen worden, zeigte sich eben so unwirksam. Nach Stange (Buchn. Repert. XIV. und XVI. 1.) hatte das von Blausäure befreite Bittermandelöl in einem flachen Gefäße sich nach wenigen Minuten in Benzoesäure umgewandelt, so, daß die Blausäure an dieser Umwandlung keinen Antheil hat, ihr vielmehr hinderlich ist. — In sauerstoffgasfreiem Wasser ist das Bittermandelöl in sehr geringem Grade auflöslich, dem es seinen Geruch und Geschmack ertheilt. Das Wasser, welches bei der Destillation des Oels übergeht, schlägt beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd Eyan-silber nieder, und bildet mit Quecksilberoxyd Eyanquecksilber. Wird das Del, von wenigem Wasser bedeckt, aufbewahrt, so wird es dick und undurchsichtig; wird es aber unter einer größern Menge Wassers aufbewahrt, so löst es sich auf, und zerfällt sich allmählig unter Zurücklassung von braunen Flocken, wahrscheinlich einer stickstoffhaltigen Kohle.

Ganz ähnliche ätherische Oele werden aus den Blättern des Kirchlorbeers, der Rinde der Vogelkirsche u. s. w., überhaupt aus der natürlichen Ordnung der Drupaceen, deren Vegetationskraft die Blausäure in Blättern, Blüten und Früchten entwickelt, durch Destillation mit Wasser gewonnen, welche sämmtlich, sowie das Bittermandelöl, höchst gefährliche Gifte sind.

Das Dillöl, *Oleum Anethi*, von *Anethum graveolens*, ist blaßgelb, riecht durchdringend nach Dill, schmeckt süßlich und brennend. Sein spec. Gew. ist 0,881. Es ist in 1500 Th. Wassers auflöslich und wird von Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen.

Anisöl, *Oleum Anisi* (1. Th. S. 89.). Es ist weißgelblich, hat einen starken Anisgeruch und schmeckt angenehm süß und hintennach aromatisch. Es gefriert nach und nach bei + 10° C. gänzlich zu einer spießigen Masse, wird aber nicht eher als bei + 17° wieder flüssig. Sein spec. Gew. ist bei + 25° C. = 0,9857, und seine Dension bei + 15° 5 trägt eine Quecksilbersäule von 1½ Millimeter Höhe. Es läßt sich mit Alkohol von 0,806 in allen Verhältnissen vermischen, aber Alkohol von 0,840 löst bei + 25° nur 0,42 seines Gewichts davon auf. Durch Verharzung in der Luft verliert es seine Neigung zu gestehen, und ist auch in Weingeiste viel leichter löslich als zuvor. Auch der Sonne ausgesetzt scheint es seine Erstarrungsfähigkeit bei + 10° C. zu verlieren. Es besteht aus zwei Oelen, einem bei gewöhnlicher Temperatur festen und einem flüssigen. Das erstere, Stearopten vom Anisöle, wird durch Auspressen bei 0° zwischen Löschpapier erhalten, und beträgt ungefähr ¼ vom Gewichte des Oels. Es bildet eine weiße krystallinische Masse, die sich zu einem trocknen Pulver zerreiben läßt, die Härte von Zucker hat, erst bei + 20° C. schmilzt, im Krystallisirten Zustande schwerer als Wasser ist, bei + 12° = 1,014, aber bei + 25° = 0,9849, bei + 50° = 0,9669, und bei + 94° = 0,9256 spec. Gew. hat, verglichen mit dem des Wassers

bei + 12°. Es ist weniger flüchtig als das Claeopten, und seine Tension entspricht einer Quecksilbersäule von 1 Millimeter. Es ist auch schwerer in Alkohol auflöslich, und braucht bei + 10° 4 Th. Alkohol von 0,806, wiewohl es bei + 15° in  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts von demselben Alkohol aufgelöst wird. So lange es seine Krystallform behält, verändert es sich nicht in der Luft; im geschmolzenen Zustande unterliegt es derselben Veränderung wie die andern Oele. Das verharzte Del krystallisirt nicht mehr. Das flüssige Del, das Claeopten, ist nicht weiter untersucht. Die Bestandtheile des Anisöls sind oben, die vorkommenden Verfälschungen desselben im 1. Th. S. 90. angegeben.

Pomeranzenschalenöl, *Oleum Aurantium Corticum* (1. Th. S. 146.).

Kalmusöl, *Oleum Calami*. Es ist röthlichgelb, riecht stark nach Kalmus und hat einen durchdringend gewürzhaft bitterlichen Geschmack. Spec. Gew. = 0,899. Es wird mit der Zeit roth und dicklich.

Nelkenöl, *Oleum Caryophyllorum*. Es ist im frischen Zustande dünnflüssig, hell, schwach gelblich, nimmt aber mit der Zeit eine dunklere, mehr oder weniger braune Farbe an. Es hat einen starken Geruch nach Gewürznelken und einen brennenden Geschmack. Spec. Gew. = 1,034; sinkt also im Wasser zu Boden. Es ist eins der am wenigsten flüchtigen Oele und schwer überzudestilliren. Mit der Zeit setzt es ein krystallinisches Stearopten ab, wahrscheinlich mit dem Caryophyllin (1. Th. S. 237.) von gleicher Beschaffenheit. Ueber das Verhalten des Nelkenöls vorzüglich gegen die Alkalien und andere Salzbasen sind von Karls und vorzüglich von Bonastre (Poggendorff's Annalen 1827. 8. S. 609 und 611.) mehrere Versuche angestellt worden. Das rectificirte Gewürznelkenöl hat nach Bonastre folgende Eigenschaften. Es ist durchsichtig und farblos, schmeckt scharf und brennend, bleibt bei - 18 bis 20° C. flüssig, löst sich wenig in Wasser, aber sehr stark in Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und in fetten Oelen auf, siedet und verfliegt über + 100° C., wirkt weder auf Lackmus- noch auf Sturkumepapier, und hat ein spec. Gew. von 1,055 und 1,061 (die erstere Zahl gilt für unrectificirtes, die zweite für rectificirtes Del; bei der Rectification verliert das Del immer einen Theil, der leichter ist als Wasser.). Schon von kalter Salpetersäure wird es zersezt, von heißer in Drallsäure verwandelt. Durch Chlor wird es verdicke und grün gefärbt, aber nicht in Krystalle umgewandelt.

Mit Natron gesezt das Del und wird undurchsichtig, mit Kali giebt es eine in schönen Schuppen krystallisirende Verbindung. Aetzammoniak macht es körnig und etwas dunkel. Aehnlich verhalten sich Barot, Strontian, Kalk, Magnesia, Bleioryd. Bonastre folgert aus seinen Versuchen, daß das Gewürznelkenöl mit den Salzbasen eigenthümliche Verbindungen eingehe, bei denen aber das Del keine Zersezung zu erleiden scheint. Die Bleiverbindung, dadurch erhalten, daß die Kaliverbindung mit essigsaurem Bleioryd versetzt wurde, wodurch ein gelblicher, reichlicher Niederschlag ent-

stand, der durch längeres Sieden consistenter und an der Luft zäher wurde, war nach der Austrocknung hart und zerbrechlich. Er wurde gepulvert mit Wasser angerührt, und mit verdünnter Schwefelsäure vermischt. Ein Theil des Oels schied sich dadurch ab, ein anderer blieb mit dem Bleiorde vereinigt. Als das Ganze darauf der Destillation unterworfen wurde, ging eine milchige Flüssigkeit über, in der sich in weißen Tropfen das Oel zu Boden setzte, das alle Eigenschaften des rectificirten Nelkenöls besaß. Das Nelkenöl vereinigt sich also, schließt Vonastre, wie die in kaltem Alkohol auflösblichen Harze unzerseht mit den Alkalien.

Auch Soubeiran (Brandes's Archiv XXIV. S. 287.) hat die Verbindungen der ätherischen Oele der Nelken und des Nelkenpfeffers mit Alkalien beschrieben, und ist zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Die vorkommenden Verfälschungen des Nelkenöls sind im 1. Th. S. 238. angegeben worden.

Das einfache Kamillenöl, *Oleum Chamomillae simplex*, hat eine dickflüssige Consistenz, ist dunkelblau, undurchsichtig. Durch Einfluß der Luft geht die blaue Farbe in eine braune über, und das Oel wird schmierig. Krieger (Trommsd. J. XII. 1. S. 196.) will bemerkt haben, daß das Kamillenöl weiß übergegangen sey, und sich erst beim Zutritte der Luft blau gefärbt habe. Sind nicht die reinen Blumen, sondern auch beigemischtetes Kraut der Destillation unterworfen worden, so nimmt das Oel eine grünliche Färbung an. Das Oel riecht wie Kamillen, und schmeckt kamillenartig, aromatisch, bitterlich. Es löst sich in Weingeist von 75° vollkommen auf und ertheilt dem 40fachen Volumen desselben eine sehr gesättigt blaue Farbe. Salpetersäure löst das Oel mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt daraus ein nach Moschus riechendes Harz nieder. Zuerst mit Schwefelsäure und mit Wasser vermischt soll es sich, nach Haffse, mit Explosion entzünden.

Ähnliche blaue Oele erhält man aus den römischen Kamillen, *Anthemis nobilis*, von den Blüten der *Arnica montana*, sowie von den Schafgarbenblüthen, *Achillea Millefolium*; letztere muß aber auf fettem Boden gewachsen seyn, weil sonst das Oel grün ist.

Mutterkümmelöl, *Oleum Cuminii*, ist blaßgelb, dünnflüssig, von starkem Geruche und einem gewürzhaften brennenden Geschmacke. Spec. Gew. = 0,975.

Fenchelöl, *Oleum Foeniculi*. Es ist farblos oder gelblich, schmeckt und riecht nach Fenchel, und hat 0,997 spec. Gew. Es besteht unter + 10° C. zu einer krystallinischen Masse, die sich durch Auspressen zwischen Löschpapier zerlegen läßt in ein Stearopten, welches schwerer als Wasser ist, breite, der Borarsäure ähnliche Krystallblätter bildet, bedeutend weniger flüchtig und weniger in Wasser auflösblich ist, als das Elaeopten, welches auf dem Wasser schwimmt, sich darin in bedeutender Menge auflöst, und welches zu Anfange der Destillation des ganzen Oels mit Wasser in einem größern Verhältniß als das Stearopten übergeht. In der Auflösung

des Fenchelöls in Wasser, im Fenchelwasser, bleibt daher das Stearopten gelöst, während das Stearopten in der Kälte herauskrystallisirt. In Weingeiste ist das Fenchelöl leicht löslich, auf den Zusatz von Wasser wird das Ganze milchig, klärt sich aber bald auf, und es sammelt sich am Boden ein hellgelbes dickes Del, das Stearopten, welches absondert krystallisirt. Mit concentrirter Salpetersäure prasselt das Stearopten stark auf, und Wasser scheidet daraus ein weiches, orangefarbenes, angenehm und schwach fenchelartig riechendes Harz ab.

**Wachholderbeerenöl, Oleum Baccarum Juniperi.** Das Del liegt in den Beeren in kleinen Behältern, die geöffnet werden müssen, wenn das Del soll verdampfen können; die Beeren müssen daher gut zerquetscht der Destillation unterworfen werden. Das Del ist wasserklar oder bisweilen grüngelb. Es riecht nach Wachholder und hat einen balsamisch bitterlichen Geschmack. Spec. Gew. = 0,911. Von Wasser wird es in geringer Menge, und auch von Alkohol nur schwer aufgelöst. Es kommt im Handel mit Terpenthinöl, welches man bei der Destillation in die Blase gethan hatte, verfälscht vor. Die Verfälschung wird durch das spec. Gew. entdeckt, indem dasselbe dann bedeutend geringer ausfällt. In der Medicin wird das Wachholderbeerenöl für ein gutes urintreibendes Mittel gehalten; auch ertheilt es, wie das Terpenthinöl, dem Urine einen Weichengeruch. Dem Branntwein in geringer Menge beigemischt, bildet es den sogenannten *Genievre* oder *Gin* der Engländer. Auch aus dem Wachholderholze wird durch Destillation ein ätherisches Del gewonnen, welches aber einen verschiedenen, weniger angenehmen Geruch hat.

**Majoranöl, Oleum Majoranae,** grünlichgelb, auch citronengelb, dünnflüssig, durch das Alter bräunlich und zähe werdend, von starkem Majorangeruche und einem erwärmenden, scharfen, etwas bitterlichen Geschmacke. Nach langem Aufbewahren setzt sich aus demselben bisweilen eine krystallinische Substanz ab, die nach *Hagen's* Versuchen Benzoesäure ist.

**Melissenöl, Oleum Melissae,** von einem lieblichen Citronengeruche und weißer Farbe, die aber mit der Zeit gelblich, auch wohl gelbröthlich wird. Jeder Tropfen Salpetersäure, in dieses Del getropfelt, bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, und nach dem Auswaschen bleibt ein dunkelbraunes Harz zurück.

**Krauseminzöl, Oleum Menthae crispae,** von grüngelber oder bläsgelber Farbe, mit der Zeit dunkler gelb und rothgelb werdend. Es zeigt den Geruch der Pflanze, schmeckt bitterlich gewürzhaft, brennend, und bringt hintenach eine kühlende Empfindung, jedoch weniger als das Pfefferminzöl, im Munde hervor. Spec. Gew. = 0,975. Einem höhern Kältegrade ausgesetzt, gesteht es beim Schütteln.

**Peterillienöl, Oleum Petroselinii.** Die Absonderung des Deles von dem mitüberdestillirten Wasser muß nicht gleich nach beendigter Destillation vorgenommen werden, weil man dann weniger erhält, sondern man muß das Wasser an einen kalten Ort hinstellen, wo es die milchige Be-

schaffenheit verliert und durch Ausscheidung des Oels sich ganz aufhellt. Es ist ein hellgelbes, im höchsten Grade nach Petersilie riechendes Del. Es besteht aus zwei durch Schütteln mit Wasser trennbaren Oelen. Sein Claeopten schwimmt obenauf und ist dünnflüssig, sein Stearopten sinkt zu Boden, ist butterartig und in der Kälte krystallisirbar. Aus der gesättigten Auflösung des Petersilienöls, dem Petersilienwasser, schießt bei längerem Aufbewahren an einem kühlen Orte das Stearopten in langen weißen Nadeln an, die man Petersiliencampher genannt hat. In diesem Zustande schmilzt es erst bei + 50° C.

**Rautenöl, Oleum Rutae,** blaßgelb, etwas dickflüssig, von Rautengeruche und bitterlich scharfem Geschmacke.

**Sadebaumöl, Oleum Sabiniae.** Es ist wasserklar oder weißlichgelb, dünnflüssig, von durchdringendem Geruche nach Sadebaum, und einem widerlich bitterscharfen Geschmacke. Man erhält aus dieser Pflanze mehr Del, als aus irgend einer andern.

**Baldrianöl, Oleum Valerianae.** Ein blaßgelbes oder gelbgrünliches dünnflüssiges Del, mit der Zeit bräunlich und dickflüssig werdend; es riecht stark nach Baldrian, und hat einen bitter gewürzhaft campherartigen Geschmack. Es färbt sich nach Bonastre mit Salpetersäure blau, und giebt dann Dralsäure. Spec. Gew. = 0,954 bei 20° R.

### Oleum Absinthii coctum. Gefochtes Wermuthöl.

(Oleum Absinthii infusum.)

Nimm: frisch getrocknetes Wermuthkraut ein halbes Pfund,

Baumöl vier Pfund.

Macerire einige Stunden hindurch, darauf koche bei gelinder Hitze, bis ein klein wenig von dem Kraute, auf glühende Kohlen geworfen, ohne Prasseln verbrennt. Hernach presse das Del aus, filtrire und bewahre es gut auf.

Es sey klar, von gelbgrüner Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet und aufbewahrt:

### Oleum Chamomillae coctum. Gefochtes Kamillenöl, von gelbgrüner Farbe.

— **Hyoscyami coctum.** Gefochtes Wilsenkrautöl,  
von grüner Farbe.

\* — **Hyperici coctum.** Gefochtes Johanniskrautöl,  
wobei man gegen das Ende des Kochens hinzusetzt  
zerschnittene Alkannawurzel eine hinreichende  
Menge, daß das Del eine rothe Farbe annimmt.

Nach der bisherigen Pharmacopöe wurden diese Oele durch Digestion bereitet, und hießen daher *Olea infusa*, jetzt werden sie wieder, wie früher, durch Kochen bereitet, welches so lange fortgesetzt werden muß, bis die Feuchtigkeit aus dem Kraute verdampft ist, und dieses daher auf glühenden Kohlen ohne Prasseln verbrennt. Das Kochen muß aber nur gelind geschehen, damit die riechenden Theile der Pflanzen nicht verflüchtigt werden, und diese fetten Oele noch den Geruch und Geschmack der Pflanze erkennen lassen, aus der sie bereitet worden. Bei dem Johanniskrautöle wird die rothe Farbe durch einen Zusatz von Alkannawurzel gegen das Ende des Kochens erhöht.

### **Oleum Amygdalarum.** Mandelöl.

Aus zerstoßenen frischen süßen Mandeln, die in einen härenen oder hanfenen Sack eingeschlossen sind, werde mit Hülfe der Presse, bei in heißem Wasser warm gemachten Platten, das Oel ausgepreßt, welches, nachdem die Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, filtrirt und in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden muß.

Es sey von gelber Farbe, fast geruchlos und werde in der Kälte nicht dick.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Oleum Lini rec. paratum.** Frisch bereitetes Leinöl,  
von blaßgelber Farbe.

— **Nucum Juglandis.** Wallnußöl,

(aus den Kernen), gut aufzubewahren, von gelber Farbe, geruchlos, und

— **Papaveris rec. paratum.** Frisch bereitetes Mohnöl,  
von gelber Farbe, fast ohne Geruch.

Zur Bereitung der kalt bereiteten ausgepreßten Oele müssen die nicht warm gemachten Platten der Presse angewendet werden.

Die fetten Oele kommen im Pflanzenreiche vorzüglich in den Saamen vor, und sind dann in den Saamenlappen enthalten, fehlen aber in der Substanz der Plumula und Radicula. In den Oliven ist das fette Oel sowohl in dem Kerne als in der fleischigen Saamenhülle enthalten. Eine einzige Wurzel, nämlich von *Cyperus esculentus*, enthält fettes Oel. Die wachsähnlichen Pflanzenfette finden sich aber auch in mehreren andern Theilen von Pflanzen, z. B. im Saft, in dem sie mit Pflanzeneiweiß grünes Saamehl bilden, im Saamenstaube, und oft bilden sie einen Ueberzug auf Blättern und Früchten.

Die fetten Oele werden gewöhnlich durch Auspressen der zerquetschten Saamen erhalten, indem man diese in einen Sack von starkem Leinen bringt und zwischen Metallplatten mittelst einer Schraubenpresse preßt. Ein großer Theil der Saamen giebt bei gewöhnlicher Temperatur Oel, und dieses ist das reinste und beste. Um aber die ganze Menge davon zu bekommen, muß das Auspressen bei einer höheren Temperatur geschehen. Zu diesem Endzwecke wird die Saamenmasse, so stark sie es vertragen kann, vorsichtig erhitzt, und zwischen den vorhin erwärmten Platten ausgepreßt. Durch dieses Verfahren erlangt das Oel eine größere Flüssigkeit, es gerinnt dadurch das Eiweiß in den emulsionbildenden Saamen, welches sich dadurch besser vom Oele trennt, und es trocknet dadurch in schleimigen Saamen der Schleim aus; es hat aber dagegen das Unvortheilhafte, nicht selten die Beschaffenheit des Oels zu verändern, theils dadurch, daß die Saamen gelind angebrannt werden, theils dadurch, daß das heiße Oel aus den Saamen Stoffe aufnimmt, welche nicht in das kalt gepreßte übergehen, und wodurch das Oel viel eher ranzig wird und verdirbt. Das Gerinnen des Pflanzeneiweißes und das größere Flüssigwerden des Oeles wird schon bei  $+100^{\circ}$  C. erreicht; man schreibt deshalb vor, die zerstoßene Saamenmasse im Dampfbade und die Platten in kochendem Wasser zu erhitzen, und dann, wenn die Masse durch und durch  $+100^{\circ}$  erlangt hat, sie schnell unter die Presse zu bringen, und das Oel auszudrücken. — Bisweilen scheidet man fettes Oel auch durch Kochen in Wasser aus, wobei sich das Oel auf dem Wasser ansammelt.

Die Menge von Oel ist bei den verschiedenen Saamen, und vielleicht auch bei derselben Art, je nach der Witterung und dem Klima, sehr ungleich. Die Wallnußkerne enthalten ihr halbes Gewicht Oel, die Saamen von *Brassica oleracea* und *campestris*  $\frac{1}{2}$ , und die Varietät von *Brassica campestris*, welche Neys heißt,  $\frac{2}{3}$ , Mohlsaamen  $\frac{4}{10}$ , Hanfsaamen  $\frac{1}{2}$  und Leinsaamen  $\frac{1}{2}$ .

Die fetten Oele haben im ersten Augenblicke keinen Geschmack, sondern sind nur, wie auf den Fingern, durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die meisten haben den Geruch der Pflanze, aus welcher sie erhalten werden, wenigstens so lange sie frisch sind. Sie zeigen weder alkalische noch saure Reaction. Ihr specifisches Gewicht ist geringer, als das des Wassers, auf dem sie folglich schwimmen; es wechselt ab zwischen 0,918 und 0,936, und zwar haben im Allgemeinen die schmierig bleibenden Oele im Mittel ein geringeres, die leichter trocknenden ein größeres spec. Gewicht, jedoch nicht ohne alle Ausnahme; die Oele von den Saamen des Spindelbaums (*Erythronium europaeus* L.) und des gemeinen Wunderbaums (*Ricinus communis* L.) sind die schwersten, demungeachtet gehört ersteres zu den schmierigen, letzteres wenigstens zu den langsam trocknenden Oelen. Unter den Oelen von mittlerem spec. Gew. finden sich sowohl schmierige als trocknende Oele. Auf Papier getropft durchdringen sie dasselbe, machen es durchscheinend, oder machen darauf, wie man es nennt, Fettflecke. Auch

ihre Consistenz ist sehr verschieden, wie man aus der des Wachses sieht, welches erst bei  $+ 68^{\circ}$  C. schmilzt, und der des Leinöls, welches sich noch bei  $- 20^{\circ}$  C. flüssig erhält. Mit Erniedrigung der Temperatur vermindert sich ohne Ausnahme die Flüssigkeit der Oele. Mehrere, als Leinöl, Hanfsaamenöl, Wallnußöl u. a., gehen erst bei sehr großen Kältegraden in den festen Zustand über, und diese Verschiedenheiten beruhen ohne Zweifel auf dem verschiedenen Verhältniß an Elain, Stearin und schleimigen Stoffen, aus welchen die fetten Oele bestehen, deren Schmelzbarkeit verschieden ist, und deren Trennung auf die im 1sten Th. S. 26. angegebene Weise bewirkt werden kann. Hierbei gehen die Oele nicht, wie das Wasser, bei einem bestimmten Temperaturgrade aus dem flüssigen Zustande unmittelbar in den festen über, sondern sie werden mit steigender Kälte nach und nach dicker, und erstarren erst nach und nach zu zusammenhängenden Massen. Das Stearin scheidet zuerst in Form von Flocken, wie beim Olivenöl, oder in Form runder Kügelchen, wie bei mehreren Reispölartern, aus, während der übrige Theil des Oels noch flüssig bleibt.

Die fetten Oele sind in Wasser ganz unauflöslich. Wenn man sie damit schüttelt, so wird das Gemenge unklar, aber nachher schwimmt das Oel wieder oben auf, und das Wasser bleibt darunter. Dies dient oft als Reinigungsmethode der Oele, indem dabei das Wasser Pflanzenstoffe aufnimmt, welche das Oel theils aufgelöst, theils aufgeschwemmt enthält. Man pflegt zu diesem Endzwecke in einem Buttersasse das Oel so lange mit immer erneuertem Wasser zu schlagen, als dieses noch etwas daraus aufnimmt. Das Oel schließt nach dieser Behandlung Wasser ein, welches durch gelindes Erwärmen in Berührung mit der Luft ausgetrieben werden muß. Die fetten Oele werden wenig von Alkohol aufgelöst, indessen mehr von warmem als von kaltem. Nur wenige, wie z. B. das Ricinusöl, werden davon in der Kälte aufgelöst. Dagegen ist Aether ein gutes Auflösungsmittel für dieselben, und man bedient sich desselben bei Analysen ölhaltiger Pflanzenstoffe zur Ausziehung der Oeles, welches man durch Abdestillirung des Aethers wieder erhält.

Die fetten Oele können in verschlossenen Gefäßen sehr lange, ohne Veränderungen zu erleiden, aufbewahrt werden, aber beim Zutritte der Luft verändern sie sich nach und nach. Gewisse Oele werden dicker und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen gelblichen und weichen Substanz ein, die gewöhnlich anfangs eine Haut auf der Oberfläche des Oels bildet, und dadurch um so länger das darunter befindliche Oel schützt. Diese nennt man trocknende Oele, und man benutzt diese Eigenschaft zur Bereitung von Firnissen und zum Oelmalen. Andere dagegen trocknen nicht, werden aber dick, weniger brennbar und nehmen einen widrigen Geruch an, was man Ranzigwerden nennt und was schneller erfolgt, wenn sie von dem beigemischtem Schleime, nachdem derselbe sich zu Boden gesetzt hat, nicht abgossen werden, und wobei sie die Eigenschaft bekommen, sauer zu reagiren und beim Schmecken ein krazendes Gefühl im Halse zu erregen. Die Ur-

sache hiervon ist eine im Oele gebildete oder entwickelte Säure, welche größtentheils weggenommen werden kann, wenn das Oel mit etwas Zalkerdehydrat und Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde oder so lange gekocht wird, bis es die Eigenschaft, das Lactmus zu röthen, verloren hat. Diese beim Ranzigwerden entwickelte Säure ist bei den vegetabilischen Oelen wenig oder nicht untersucht.

Bei den Veränderungen, welche die Oele so erleiden, nehmen sie nach und nach das Mehrfache ihres Volums Sauerstoff aus der Luft auf. De Saussure führt an, daß eine Schicht von Rusöl, welche er 8 Monate lang über Quecksilber im Sauerstoffgase ließ, davon ihr dreifaches Volum aufgenommen hatte; aber nach Verlauf dieser Zeit begann eine schnellere Absorption, so daß sie innerhalb 10 Tagen ihr 60faches Volum aufnahm; dies nahm wieder ab, und hörte nach 3 Monaten auf, wo das Oel 145 Volum Sauerstoffgas absorbiert hatte. Diese stärkere Absorption fand zu Anfange Augusts statt, woran also die höhere Temperatur der Luft Theil nahm, wobei kein Wasser gebildet wurde, sich aber 21,9 Volume Kohlenensäuregas entwickelten, das Oel auf eine anomale Weise verändert wurde, sich in eine gelatinöse Masse umwandelte, und auf Papier keine Fettstee mehr gab. Das Wallrusöl gehört zu den trocknenden Oelen, und wir haben hierin ein entsprechendes Beispiel zu der erhöhten Temperatur, welche entsteht, wenn Wolle mit Leinöl, welches ebenfalls zu den trocknenden gehört, eingeschmiert und die Masse in Haufen zusammengelassen wird, wobei sie sich oft entzündet, und auf diese Art schon viele Tuchfabriken zerstört hat. Es ist wahrscheinlich, daß eine solche schnelle Sauerstoffabsorption die Ursache dieser Temperaturerhöhung sey.

Die fetten Oele sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so können sie eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ehe sie sich zu zersetzen anfangen, was mit Kochen geschieht, wobei es aber nicht das Oel ist, welches in Gasform aufsteigt, sondern flüchtige Producte seiner Zerziehung. Diese beginnt zwischen  $+ 300^{\circ}$  und  $320^{\circ}$  C., und erfordert nachher eine immer höhere Temperatur. Die Producte davon sind anfangs Wasserdämpfe, hierauf ein flüchtiges, sich leicht entzündendes Oel, wodurch ein kochendes Oel leicht in Brand geräth, und dabei kommen auch Kohlenwasserstoffgas und Kohlenensäuregas. Wenn unsere Oellampen mittelst eines Dochtes brennen, so saugt der Docht Oel ein, welches in demselben kocht; das dabei sich bildende flüchtige brenzliche Oel brennt und bildet die Flamme, an der auch die brennbaren Gase Theil haben. Die Brennbarkeit der Oele ist verschieden, jedoch steht dieses weder mit ihren trocknenden Eigenschaften, noch mit ihrem spec. Gew., noch mit ihrer verschiedenen Flüssigkeit und Fähigkeit, in der Kälte mehr oder weniger leicht zu erstarren, in einem bestimmten Verhältnisse. Im Allgemeinen zeigen die meisten Oele, welche in dochtlosen Lampen gut brennen, auch ein schnelleres Brennen in gewöhnlichen Lampen, jedoch ist dieses nicht bei allen Oelen in gleichem Verhältnisse der Fall. In dochtlosen Lampen geschieht die Zerziehung der Oeltheile in Gasarten vollständiger, wobei die Oele verhältnismäßig weniger Ruß absetzen,

was bei den gewöhnlichen Lampen schon in den Dochten selbst erfolgt, aus welchem Grunde in ihnen in derselben Zeit mehr Del verzehrt wird, als in dochtlosen Lampen; jedoch ist der Unterschied nicht so sehr bedeutend, da der Docht durch wiederholtes Hervorziehen erneuert wird. Werden die Oele künstlich durch Schwefelsäure gereinigt, so erhalten sie dadurch eine hellere Farbe, ihr spec. Gew. vermindert sich, sie werden etwas dünnflüssiger, ihre Brennbarkeit vermehrt sich, und sie brennen reiner, mit weit weniger Rußabsatz, wobei jedoch die Schnelligkeit des Brennens beim Brennen in Lampen nicht bedeutend vermehrt wird. (Vergl. Schübler in Erdmann's J. für techn. und ökonom. Chem. II. 1828. S. 319., aus einer Inauguraldissertation von Bentsch.)

Wird fettes Del für sich bis zum Kochen erhitzt, so schäumt es sehr, wird dick und kocht gern über, wenn es nicht in einem, im Verhältnisse zur Delmenge, sehr großen Gefäße behandelt wird. Die Producte seiner Zerstörung sind indessen nach der ungleichen Temperatur, wobei sie geschieht, sehr verschieden. Vermischt man Del mit Sand, oder läßt man frischgeglühte kleine Ziegelsteinstücke Del einsaugen, und legt sie nun in einen Destillationsapparat, so entsteht kein Schäumen, und man kann die Temperatur, so schnell man will, ungehindert erhöhen; es entsteht dann eine Menge brenzliches Del (Ziegelsteindel), Oleum laterum, Oleum Philosophorum genannt, welches man auch auf die Weise erhält, daß man das fette Del, Leindel, mit gestoßenem Thone, oder gestoßenen heisgemachten Ziegelsteinen, oder auch mit an der Luft zerfallenem Kalk zu einem Teige zusammenknetet, daraus Ballen macht, und diese in einer eisernen Retorte der Destillation unterwirft. Wird Del in ein glühendes, Ziegelsteinstücke enthaltendes Gefäß getropft, so wird der größte Theil in ölbildendes Gas und andere gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff verwandelt.

Bei der Destillation fetter Oele, deren Resultate schon im 1. Th. S. 27. angegeben worden, zeigen sich nach Bussy und Lecanu und nach Dubuy (a. dort a. D. und Geiger's Magazin. Februar 1827. S. 146.; Trommsd. N. J. XIII. 2. 1826. S. 167.) folgende Erscheinungen. Dubuy setzte Baumöl in einem Destillationsapparate einer Temperatur aus, welche der, wobei das Del ins Kochen kommt, nahe war, und unterhielt diese Temperatur so lange, als noch etwas überdestillirte. Es zeigte sich ein weißer Dampf, welcher sich im Retortenhalse zu einer Flüssigkeit condensirte, und in die Vorlage herabstieß, wo sie erstarrte und nach Verlaufe von 5 Tagen war das Del überdestillirt; 0,765 davon bestand aus einem festen Fette, 0,235 aus einem flüssigen brenzlichen Oele, und die Retorte enthielt 0,0367 Kohle. Es war demnach eine Gewichtszunahme entstanden, die wahrscheinlich von aus der Luft aufgenommenem Sauerstoffe herrührte. Das feste Fett war ein Gemenge von Del- und Margarinsäure, oder derselben Art von Säuren, in welche die Oele bei dem Seifenbildungsprocesse verwandelt werden, und enthielt zugleich einen eigenen flüchtigen Stoff, wel-

cher die Nase und die Augen reizte. Außer diesen beiden Säuren hatten sich noch zwei andere gebildet, welche bei Behandlung der Destillationsproducte mit Wasser, so lange als dieses noch sauer wurde, erhalten wurden. Wurde dieses Wasser destillirt, so war es von einer eignen flüchtigen Säure sauer, die nicht weiter untersucht ist, als daß sie zu derselben Classe von flüchtigen Säuren gehörte, welche gewöhnlich aus thierischem Fette entstehen. Am nächsten kam sie der Phocänsäure (1. Th. S. 886.). Der Rückstand in der Retorte enthielt eine durch Delsäure verunreinigte Benzoësäure, oder, wie man sie genannt hat, Fettsäure.

B u s s y und L e c a n u destillirten Mohnöl bei einer Temperatur, welche das Del beständig in gelindem Kochen erhielt. Sie beobachteten dabei, daß, wenn  $\frac{1}{2}$  vom Fette übergegangen ist, das Destillationsproduct bei gewöhnlicher Temperatur feste Form hat und bei  $+ 20^{\circ}$  C. weich ist. Das so übergehende feste Fett enthält einen flüchtigen, übelriechenden Stoff, welcher Nase und Augen reizt, und welcher Versuche mit den Destillationsproducten von Fett so äußerst unangenehm macht. Die Hauptmasse davon besteht aus Margarinsäure, Delsäure und Benzoësäure, und löst man sie in einer schwachen Lauge von kaustischem Kali auf, so bleibt ein gelbes Del zurück, das bei der Destillation in ein flüchtigeres farbloses und in ein wenig flüchtiges gefärbtes zerfällt. Keins davon ist sauer oder kann mit Salzbasen verbunden werden. — Nach dem festen Fette geht ein brenzliches Del über, welches nichts von dem übelriechenden Stoffe enthält, grünlich ist, und sich durch Zutritt der Luft sehr schnell verändert, indem es braun und undurchsichtig wird. Es brennt mit klarer Flamme, wird wenig von Alkohol aufgelöst, auch nicht von kaustischem Alkali angegriffen, und kann ohne Rückstand überdestillirt werden. Es erhält sich bei  $0^{\circ}$  flüssig. Zuletzt, wenn sich nichts mehr von diesem Dele bildet, fängt die Retorte am Boden an zu glühen, und erfüllt sich mit einem gelben Gas, welches sich im Retortenhalse zu einer gelben, durchsichtigen, dem Realgar nicht unähnlichen Materie condensirt. Dieses rothgelbe Fett besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt in kochendem Wasser, wird von kochendem Alkohol aufgelöst und schlägt sich daraus beim Erkalten wieder nieder. Es wird von kaltem Aether aufgelöst. Während des Destillationsprocesses bilden sich auch Gase. Diese sind zu Anfange am häufigsten und bestehen aus Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche letztere sich in einem abnehmenden Verhältnisse bildet (vergl. 1. Th. S. 268.).

U n v e r d o r b e n (Poggendorff's Ann. VIII. S. 255. u. 397.) hat über das Verhalten organischer Stoffe in höheren Temperaturen sehr beachtenswerthe Versuche angestellt, so daß die Resultate derselben hier noch eine Stelle finden mögen. Nach ihm finden sich bei allen Destillationen: 1) flüchtige Basen, die einen eigenthümlichen Geruch besitzen und ölarzig sind; 2) nicht flüchtige Basen, die gefärbt sind, und sich nicht im Wasser auflösen, jedoch nur in den Destillaten stickstoffhaltiger Körper; 3) ätherische Dele, leicht- und schwerflüchtige, die im Zustande der Reinheit, auf den sie

sich oft nicht bringen lassen, ohne allen brenzlichen Geruch sind; 4) ölartige Säuren, die das Brenzliche in den Destillaten von organischen Körpern ausmachen; 5) Harze, und zwar a) in Kali und nicht in Alkohol, b) in Alkohol und nicht in Kali, c) in beiden lösliches; 6) brauner Extractivstoff, der mit den Alkalien, Kalk und Baryt in Wasser auflösliche, mit den Erden unauflösliche Verbindungen giebt; 7) ein im Wasser unauflöslicher Körper, der oft pulverartig oft harzartig ist.

Die Destillate von thierischen Körpern zeichnen sich durch Anwesenheit von Ammoniak, durch eine größere Menge von dem organischen flüchtigen Alkali, und durch einen Gehalt von Dippelschem Oele aus, und die bei der Destillation des sinkenden thierischen Oels erhaltenen Producte sollen bei *Oleum animale aethereum* angegeben werden.

Die Producte der Destillation des Indigo bestanden aus: 1) einem ungefärbten ätherischen Oel, das wie stark erhitzter Indigo roch. Dieses oxydirt sich in der Luft, wird gelb, und bringt hervor: a) Ammoniak; b) einen eigenthümlichen Stoff, das Krystallin; c) einen rothen, in Wasser mit gelber Farbe auflöslichen Körper; d) eine Schleimharzsäure; e) eine Spur eines in Kali auflöslichen Harzes; f) ein nur in Alkohol und Aether lösliches gelbbraunes Harz, und g) einen braunen nur in Vitriolöl löslichen Körper. 2) Aus einer sehr geringen Menge einer flüchtigen Säure, die der Buttersäure ähnlich ist; 3) aus einem in Kali, Alkohol und Aether auflöslichen Harze; 4) aus unzerstörtem Indigo; 5) aus einer in Alkohol und Aether unlöslichen schwarzen Materie; 6) aus einem in Wasser löslichen braunen Extracte, und 7) aus einem eigenthümlichen Körper, dem Krystallin.

Das Krystallin ist flüchtig, farblos, mit Wasser leicht zu verflüchtigen, schwerer als Wasser, und in diesem weniger auflöslich als das Olorin (siehe *Oleum animale aethereum*). Es verbindet sich mit Säuren und giebt krystallisirbare Salze. Es riecht stark und dem frischen Honig ähnlich. Geröthetes Lackmuspapier bläuet es nicht.

Der Kleber gab bei trockner Destillation: 1) ein dem Thieröle ähnliches ätherisches Oel; 2) eine geringe Menge von der Thierbrandsäure; 3) viel Harz; 4) eine Spur von Olorin, und 5) kohlensaures Ammoniak.

Der Tabak gab Wasser, Oel und Harz, welche bestanden aus: 1) ätherischem Oele; 2) einer ölartigen Säure; 3) Brandsäure; 4) Harz; 5) einer Spur eines in Kali und Säuren unlöslichen Pulvers; 6) einer geringen Menge Olorin; 7) einer in Wasser unlöslichen Basis; 8) Fuscin; 9) einem rothen, in Säure auflöslichen Körper; 10) zwei extractartigen Körpern.

Das Guajakharz lieferte ein dünnflüssiges Oel, nebst etwas Wasser und schwarzem Theer. Das Oel zerfiel durch Destillation mit Kali und Wasser und fernere analytische Behandlung, in 1) zwei ätherische Oele, von denen das eine leichter, das andere schwerer als Wasser war; 2) Olorin; 3) einen nur in Vitriolöl löslichen braunen Körper; 4) vier verschie-

dene Harze, welche sich durch Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Alkohol, Aether und Alkalien unterscheiden; 5) eine öartige Säure.

Noch untersuchte *Unverdorben* das Kolophon, das Benzoharz, den Bernstein und mehrere stinkende Schleimharze, die ihm mehr oder weniger ähnliche Producte lieferten.

Die fetten Oele vereinigen sich mit mehreren der einfachen Körper. Im Kochen lösen sie Schwefel auf; siehe *Oleum Lini sulphuratum*. Auch Phosphor wird vom Oele aufgelöst. 1 *Lb.* Phosphor bedarf 36 *Lb.* kalten Oels, und vom warmen wird er in etwas größerer Menge aufgelöst, woraus der Ueberschuß sich beim Erkalten absetzt, und zwar bisweilen krystallisirt. Die Auflösung riecht nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln. Auch Selen löst sich im fetten Oele auf, und giebt eine Auflösung, die im Durchsehen klar, aber bei auffallendem Lichte unklar und röthlich ist. Chlor und Jod werden von den Oelen aufgelöst, was aber mit einer Zersetzung verbunden zu seyn scheint; es bilden sich Chlornwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, die nachher als Säuren auf das Oel wirken, wodurch es größere Consistenz bekommt, und zuletzt hart wie Wachs wird.

Die Säuren, wenigstens die stärkeren, zerstören die Zusammensetzung der Oele, und erzeugen damit mehrere andere Körper, in welche die Oele vornehmlich sowohl bei der Destillation, als bei der Behandlung mit Alkali verwandelt werden, nämlich die drei verschiedenen Säuren: Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure (1. *Lb.* S. 885.). Vermischt man Schwefelsäure mit einem fetten Oele, mit der Vorsicht, daß sich die Masse nicht erwärmt, so löst sich das Oel in der Schwefelsäure zu einer braunen, dickfließenden Flüssigkeit auf, welche von Wasser zersetzt wird, indem es daraus das aufgelöste Oel in verändertem Zustande niederschlägt. Die saure Flüssigkeit enthält außer Schwefelsäure eine saure Substanz, welche *Chevreul* *Acide sulfoadipique* (eine eigenthümliche, der sogenannten Schwefelweinsäure analoge Säure?) nennt, und die nach *Berzelius* eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer organischen Materie, und durch die reducirende Wirkung des Fettes auf die Schwefelsäure gebildet ist. Das gefällte Fett bildet mit darauf gegossenem frischem Wasser eine Emulsion, die durch Zusatz einer Basis wieder zersetzt wird, und aus den drei eben erwähnten fetten Säuren und einer Portion *Acide sulfoadipique* besteht. *Chevreul* glaubt dabei unter den Producten von der Einwirkung der Säuren auch *Scheele's* süßes Princip, Delzucker, gefunden zu haben. — Wird die Verbindung von Schwefelsäure mit Oel erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, die Masse verkohlt, und zuletzt bleibt Kohle, gemengt mit künstlichem Gerbestoffe, zurück. Salpetersäure verändert die Oele ungefähr auf gleiche Weise wie die Schwefelsäure; wird aber die concentrirte Säure mit dem Oele vermischt, so erhitzt sich das Gemische, und bricht bisweilen in Flammen aus. Wird Oel mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entsteht zuletzt auch Aepfelsäure, Oxalsäure, und die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung der Säure auf Pflanzenstoffe. Mehrere Pflanzen Säuren lösen

sich in den Oelen auf, ohne sie aber sichtbar zu verändern. Arsenige Säure wird von fetten Oelen aufgelöst, die davon schwerer, dickflüssiger und von Farbe heller werden.

Mit den Salzbasen gehen die fetten Oele Verbindungen ein, wobei sie, auf gleiche Weise wie von den Säuren, zersetzt werden, und Salzsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Oelzucker hervorbringen. Das Product ihrer Vereinigung mit Kali und Natron wird Seife genannt (1. Th. S. 883.). Kaustisches Ammoniak verwandelt die Oele in eine milchige Flüssigkeit, Liniment genannt, aus welcher Verbindung das Oel durch Wasser unverändert abgeschieden wird; nach längerer Zeit wird es indessen wie von den firen Alkalien verändert.

Die fetten Oele verbinden sich mit mehreren Salzen. Wird ein fettes Oel mit kohlensaurem Kali oder Natron gekocht oder geschüttelt, so entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, welche sich nicht klärt, und aus welcher Säuren das Oel wieder abscheiden, indem sie sich mit dem Alkali verbinden und die Kohlensäure austreiben. Die butterartigen Oele und Wachs erzeugen diese Verbindung erst in der Temperatur, wobei sie flüssig sind. Kochsalz wird in geringer Menge von fetten Oelen aufgelöst. Auch basische Kupferoxydsalze, z. B. Grünspan, und selbst Kupferoxyd werden von den Oelen mit grüner Farbe aufgelöst, aber ohne daß davon das Oel in Seife verwandelt wird. Sie verbinden sich mit Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorarsen, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Sie lösen ferner mehrere vegetabilische Salzbasen auf, wie Morphin, Cinchonin, Chinin, Strychnin und Delyphinin.

Zu Gasen verhalten sie sich wie die Flüssigkeiten im Allgemeinen. Die Gase werden in ihre Poren aufgenommen, und wieder von Wärme und andern Gasen, oder unter der Luftpumpe ausgetrieben; aber wegen ihrer Consistenz nehmen sie dieselben nur schwierig auf, und lassen sie nur schwierig wieder fahren. Nach de Saussure nimmt Baumöl bei + 18° C. Temperatur 1½mal sein Volum sowohl von Stickstoffoxydgas, als von Kohlensäuregas auf. Von Stickstoffoxydgas absorbiren die Oele viel, werden davon dicker und nehmen an specifischem Gewichte zu. Von ölbildendem Gas nimmt Baumöl das 1,22fache seines Volums auf. Arsenwasserstoffgas nehmen sie in geringer Menge auf, verdicken sich dadurch und werden dunkler.

Die Oele durchdringen leicht die Körper, womit sie in Berührung kommen, und benezen sie stark; sie erweichen sie aber nicht, wie Wasser. Wenn man mit Oel Leder und dergleichen einschmiert, um es mittelst des Oels weich und geschmeidig zu erhalten, so muß man es wenn es hart geworden ist, zuvor in Wasser aufweichen, und dann beim Trocknen mit dem Oele einschmieren; das Oel nimmt dann die vorher vom Wasser geöffneten Poren ein. Das Oel hat ein großes Bestreben, sich in Thon einzuziehen, ohne daß dies auf einer chemischen Verbindung beruht; man pflegt daher Oelfeste auf Papier, auf den Kleidern oder selbst im Fußboden mit Psei-

seithon zu belegen, den man vorher mit Wasser und Spiritus zu einem steifen Teig gemacht hat. Beim Trocknen saugt der Thon das Del ein, so daß alle Spuren davon verschwinden, und mit bloß trockenem Thon, den man oft erneuert, nimmt man Delflecke von solchen Dingen weg, die nicht naß gemacht werden dürfen, z. B. Papier. Es versteht sich, daß der Delfleck nicht alt seyn darf, weil sich sonst das Del mit der Zeit verändert hat, und dann nicht mehr vom Thone angezogen wird.

Die Zusammensetzung der fetten Dele ist viel weniger variierend, als die vieler anderer zu einem und demselben Genus gehörender Stoffe. Ihre atomistische Zusammensetzung hat nicht bestimmt werden können, da sie sich nicht ohne Zersetzung mit andern Körpern vereinigen lassen, und also das Gewicht ihres Atoms nicht bestimmt werden konnte. Uebrigens ist es nicht möglich, sie jemals in absolut reinem Zustande zu bekommen. Gay-Lussac und Thénard, sowie de Saussure sind es vorzüglich, welche bis jetzt fette Dele analysirt haben, und folgendes ist eine Zusammenstellung ihrer Resultate:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	
Leinöl	76,01	11,35	12,64	—	Saussure
Nußöl	79,77	10,57	9,12	0,54	—
Ricinusöl	74,18	11,03	14,79	—	—
Baumöl	77,21	13,56	9,43	—	G. L. u. Th.
Stearin v. Baumöl	82,17	11,23	6,30	0,30	Saussure
Clain von Baumöl	76,03	11,54	12,07	0,35	—
Mandelöl	77,40	11,48	10,83	0,29	—
Pinetalg	77,00	12,30	10,70	—	Babington
Weißes Wachs	81,61	13,86	4,53	—	Saussure
Desgleichen	81,79	12,67	5,54	—	G. L. u. Th.

Man findet aus dieser Uebersicht, daß die schwerer schmelzbaren Fettarten den meisten Kohlenstoff und den wenigsten Sauerstoff enthalten, und de Saussure nimmt, auf seine Versuche gestützt, an, daß die Dele in Alkohol in dem Grade auflöslicher seyen, als sie mehr Sauerstoff enthalten.

Die Anzahl der fetten Dele im Pflanzenreiche ist nicht zu berechnen, von denen mehrere zu technischem und medicinischem Behufe bereitet und angewendet werden. Berzelius bringt dieselben in 3 Abtheilungen, nämlich in trocknende, nicht trocknende und in feste. Zu den trocknenden gehören: Leinöl, Wallnußöl, Hanföl, Rohnöl, Ricinusöl, Crotonöl. Zu den nicht trocknenden gehören: Mandelöl, Baumöl, Rüßöl, Senföl. Feste Dele sind Cacaobutter, Palmöl (aus der Frucht von Cocos butyracea oder nach Andern von Avoira Elais), Pinetalg (durch Auskochen aus der Frucht der auf Malabar wachsenden Vateria indica), Muskatbutter, Lorbeeröl, gewöhnliches Wachs, Myrtenwachs (durch Auskochen der Beeren verschiedener Myrtenarten mit Wasser, vorzüglich der Myrica cerifera, erhalten), Palmwachs (durch Abschaben der Rinde

von *Ceroxylon andicola*), Wachs aus der Milch des Kuhbaums, Wachs aus grünen Blättern und Stengeln (Blattgrün, Chlorophyll).

Das officinelle Mandelöl wird aus den süßen Mandeln gepreßt, da die bitteren Mandeln nur beim kalten Pressen ein von Blausäure freies Del geben. Die oben erwähnte Eigenschaft der gebrannten Talkerde, den ranzig gewordenen Oelen die Säure zu nehmen, kann man nach Horst's Vorschlag dahin benutzen, daß man gleich beim Auspressen der Mandeln etwas davon zusetzt, doch wird dieser Zusatz unnöthig seyn, wenn recht gute frische Mandeln zum Pressen genommen werden. Die Mandeln werden hierzu zu einem gröblichen Pulver zerstoßen, das man durch ein Drahtsieb abschlägt, und unter fleißigem Umrühren gelind erwärmt, in einen leinenen oder härenen Beutel gegeben, und in der durch kochendes Wasser erwärmten Presse ausgepreßt. Zu Preßtüchern bedient man sich sehr zweckmäßig der Beutel aus Segelgarn, wie man sie in mehreren Oelmühlen anwendet. Hr. Apotheker Widmann hat vorgeschlagen, graues Löschpapier statt des Preßtuches anzuwenden, wodurch man den Vortheil gewinne, daß sich in das Löschpapier nicht soviel Del einziehe, als in die Leinwand, und daß das Del sogleich klar erhalten werde. Einigen hat dieses Verfahren nicht glücken wollen, weil die Bogen Papier zu klein sind und das Papier reißt, es gelingt indessen, wenn man, um nachher den Preßtuch aus der Pressschale herausheben zu können, gewöhnlichen Bindfaden unterlegt, dann einen Bogen Löschpapier ausbreitet, die gelind erwärmten Mandeln hineinschüttet, darauf die Enden des Bogens Löschpapier zusammenschlägt, so daß die Form der Presse ausgefüllt ist, den noch unbedeckten Theil der Mandeln mit einem passenden Stückchen Löschpapier bedeckt, und jetzt den Deckel der Presse darauf legt. Wie immer wird auch hier von Anfang sehr langsam gepreßt, und der Druck nur ganz allmählig verstärkt, damit das Preßtuch oder Papier nicht reiße. Wenn kein Del aus der geneigten Presse mehr abtröpfelt, wird der Mandelkuchen herausgehoben, bei der man bei vorsichtigem Pressen das Löschpapier unbeschädigt finden wird, das Papier abgenommen, der Mandelkuchen wieder zerstoßen, durchgeschlagen und mit einem kleinen Zusatze von Wasser wieder und zwar etwas stärker, jedoch nicht über 100° C. erhitzt, und wie vorhin verfahren. Dieses durch das zweite Pressen erhaltene Del wird besonders aufgehoben. Man erhält aus 16 Unzen guter Mandeln 6 Unzen Del, welches frisch gepreßt etwas trübe ist, und sich durch einen schleimigen Bodensatz aufhellt, von dem es beim Aufbewahren abgesehen werden muß. Der Rückstand wird zerstoßen und als Mandelkleie (*Furfur Amygdalarum*) zum Waschen verbraucht.

Das Mandelöl ist hellgelb, dünnflüssig, hat keinen Geruch und einen angenehmen milden Geschmack. Sein spec. Gew. ist bei + 15° C. 0,917 — 0,920. — Beim Erkalten bis zu — 10° C. giebt es 0,21 Stearin, welches bei + 6° schmilzt, und 0,76 Elain, welches in der stärksten Kälte nicht erstarrt. Das Mandelöl wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochend heißen Alkohols aufgelöst, und läßt sich mit Aether in allen Ver-

hältnissen vermischen. Es wird leicht ranzig, muß daher nicht in großer Menge vorrätzig gehalten, sondern öfter frisch gepreßt werden. Eine Vermischung mit Baumöl giebt der Geruch und die Gerinnbarkeit des Oels zu erkennen.

Das frisch (am besten durch kaltes Auspressen) bereitete Leinöl ist hellgelb und hat einen eigenen schwachen Geruch und Geschmack, der weniger ekelhaft ist als bei dem künstlichen. Sein spec. Gew. variiert zwischen 0,928 und 0,932. De Saussure fand es bei  $+ 12^{\circ} \text{C.} = 0,9395$ , bei  $+ 25^{\circ} = 0,93$ , bei  $+ 50^{\circ} = 0,9125$  und bei  $+ 94^{\circ} = 0,8815$ . Bei  $- 20^{\circ} \text{C.}$  nimmt es eine blässere Farbe an, ohne Stearin abzusetzen, bei  $- 27^{\circ} \text{C.}$  jedoch erstarrt es nach Schübler zu einer festen gelben Masse. Es wird von 5 Th. kochenden und 40 Th. kalten Alkohols, sowie von 1,6 Th. Aether aufgelöst. Es wird gleichfalls leicht ranzig. Leinöl, welches lange in einer halbgefüllten Flasche gestanden hat, wird dick und trocknet dann weniger leicht. Es wird dann von Alkohol bedeutend leichter als das frische Del aufgelöst, und diese Auflösung wird mit Vortheil zu den hellen Lactirauten gemischt, um die Sprödigkeit des Harzübergangs zu vermindern.

Das Wallnußöl wird aus den Kernen der Wallnüsse gewonnen. Frisch ist es grünlich, wird aber mit der Zeit blaßgelb. Es ist geruchlos und hat einen angenehmen milden Geschmack. Sein spec. Gew. ist nach de Saussure bei  $+ 12^{\circ} \text{C.} = 0,9283$ , bei  $+ 25^{\circ} = 0,9194$ , bei  $94^{\circ} = 0,871$ . Es trocknet noch schneller als Leinöl. Bei  $- 15^{\circ} \text{C.}$  ist es noch völlig klar und flüssig; bei  $- 16$  bis  $17^{\circ} \text{C.}$  verdickt es sich, wird weißlich trübe, und erstarrt bei steigender Kälte nach und nach bei  $- 27^{\circ} \text{C.}$  zu einer festen weißen Masse. In der Medicin wird es äußerlich gegen trockne Flechten, und besonders wenn es schon etwas ranzig ist, gegen Hornhautflecke gebraucht.

Das frisch bereitete Mohnöl gleicht in Aussehn und Geschmacke dem Baumöle, und enthält nichts von den narcotischen Eigenschaften des Opiums. Spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 0,9249$ . Es gesteht bei  $- 18^{\circ} \text{C.}$ , wird aber selbst nach mehreren Stunden nicht bei  $2^{\circ}$  flüssig. Es wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochend heißen Alkohols aufgelöst, und läßt sich leicht mit Aether in allen Verhältnissen vermischen. Trocknet minder schnell an der Luft als Leinöl. Läßt sich leicht am Sonnenlichte zu einem wasserhellen Del bleichen; bleicht sich auch mit der Zeit an dunkeln Orten unter Luftzutritte. Wird in der Medicin und auch zu Speisen angewendet. Es gehört zu den weniger brennbaren Oelen.

### Oleum animale aethereum. Aetherisches thierisches Del.

(Oleum animale Dippelii. Dippel's thierisches Del.)

Nimm: stinkendes thierisches Del, soviel als gefällig.

Es werde in einen gläsernen Kolben gegossen, mit Hülfe eines Trichters, damit nicht die Seiten des Kolbens verunreinigt werden. Dann, nachdem ein Helm und ein Aufnahmegefäß angefügt und gut lutirt worden, geschehe die Destillation bei einer sehr gelinden Wärme des Sandbades, so lange ein dünnes Del übergeht. Das auf diese Weise erhaltene Del werde mit derselben Vorsicht in einen neuen Kolben mit dem vierfachen Gewichte Wasser gegossen, und nachdem ein ganz reines Aufnahmegefäß angefügt worden, werde es wiederum bei gelinder Wärme überdestillirt, so lange es völlig klar wie Wasser erscheint. Es werde sogleich in gläserne Fläschchen gegossen, die mit einem gläsernen Stöpsel genau verschlossen, umgekehrt unter Wasser eingesenkt und an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden müssen.

Es sey sehr klar, farblos oder wenig gelblich, von einem sehr strengen und gewürzhaften Geruche.

Das ätherische Thieröl wurde zuerst von Dippel dargestellt, indem er das aus dem getrockneten Blute erhaltene empyreumatische Del wiederholten Destillationen unterwarf, es führt daher auch jetzt noch seinen Namen. Das Verfahren zur Gewinnung desselben ist in der obigen Vorschrift angegeben, erfordert aber gelinde Destillationswärme und große Reinlichkeit. Nicht selten jedoch ist das im Handel vorkommende stinkende Thieröl bereits der Destillation zur Gewinnung des ätherischen Thieröls unterworfen worden.

Das ätherische Thieröl ist ein wasserklares, sehr dünnflüssiges Del von 0,75 spec. Gew.; es riecht äußerst durchdringend, brenzlich, ätherisch, nicht so widrig als das stinkende Thieröl, und hat einen balsamisch scharfen, hintennach kühlend bitteren Geschmack. Es ist sehr flüchtig, leicht entzündlich, und nächst dem Aether die leichteste Flüssigkeit. Es enthält nach Döbereiner Blausäure (wahrscheinlich blausaures Ammoniak). Es wird durch Luftzutritt sehr schnell verändert, wird erst gelb, dann braun, endlich schwarzbraun und dickflüssig wie das stinkende Thieröl; es muß daher in kleinen gläsernen Fläschchen mit Glasstöpseln unter Wasser aufbewahrt werden. Mit Terpenthin gemischt röthet es sich an der Luft. Es ist in Wasser etwas löslich, 1 Th. in 80 Th., und ertheilt demselben Geruch und Geschmack. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich, mit den Alkalien bildet es seifenähnliche Verbindungen. Mit rauchender Salpetersäure entzündet es sich; mit weniger Salpetersäure bildet es ein Harz; es löst sich reichlich durch Digestion in wäsriger Salzsäure auf, von der es durch Schwefelsäure

und Salpetersäure, die mit dem Oele eine braune niederfallende Verbindung bilden, getrennt wird.

Das ätherische Oel wird in Aether oder Weingeist aufgelöst, oder auch mit Zucker abgerieben, innerlich gegeben; es muß aber hierbei auf die schnelle Veränderung des Oels Rücksicht genommen, und dasselbe daher nur in schnell zu verbrauchenden Gaben gereicht werden.

Bei den oben bei *Oleum Amygdalarum* erwähnten Versuchen über das Verhalten organischer Körper in höheren Temperaturen fand Unverdorben, daß das *Oleum animale foetidum* bestehe aus: a) Odorin; b) Fuscin; c) Harz, in Kali löslich; d) Harz, in Aether und Aether, aber nicht in Kali löslich; e) flüchtigem Oel; f) einem eigenthümlichen, nur in Nitriolöl löslichen Körper; g) Bräunensäure; h) zwei verschiedenen extractivstoffähnlichen Körpern.

Das Odorin besitzt den Charakter des Ammoniacs, und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die etwas schwerer beweglich ist, als Wasser. Ungefähr 15 Th. Wasser lösen einen Theil Odorin auf, das übrige bleibt wie ein ätherisches Oel obenaufschwimmen. Im Alkohol ist es gleichfalls löslich. Es grünt das Heidelbeerpapier, und macht geröthetes Lackmuspapier wieder blau. Mit Säuren geht es neutrale und saure Verbindungen ein, welche nicht zu krystallisiren schienen, und sich, selbst die Verbindung mit der Weinsäure, in absolutem Alkohol in jedem Verhältnisse auflösen.

### Oleum Cacao. Cacaobf.

(Butyrum Cacao. Cacaobutter.)

Gelind gerösteten, von den Schalen befreiten, zerstoßenen und in einen hanfenen Sack eingeschlossenen Cacao schwängere mit dem Dampfe siedenden Wassers an, und presse mit Hülfe einer Presse, deren Platten in kochendem Wasser warm gemacht worden sind, aus. Das talgartige Oel schmelze an einem warmen Orte oder unter heißem Wasser, und sondere es nach dem Erkalten von dem unreinen Bodensatz ab.

Es sey von gelblichweißer Farbe, fester als Hammeltalg, durch die Wärme der Hand zu erweichen, von ranzigem Geschmacke und Geruche frei.

Das fette Oel aus den Cacaobohnen kann auf zweierlei Art erhalten werden, nämlich durch Auslöchen und durch Auspressen. Zu ersterem Zwecke werden die von den Schrauben gereinigten und zu einem feinen Teige oder auch bloß zu Pulver gestoßenen, und in einen leinenen Beutel geschütteten Cacaobohnen mit dem vierfachen Gewichte Wasser gekocht, nach dessen Erkalten mit einem durchlöcherten Löffel die Cacaobutter von der Oberfläche

abgenommen, und dieses Kochen mit wenigerem Wasser noch zweimal wiederholt wird. Allein man erhält auf diese Weise nicht alles Del aus den Cacaobohnen, auch ist das gewonnene Del leichter dem Ranzigwerden ausgesetzt, als das durch Auspressen bereitete. Hierzu setze man die ausgeschlaubten, gestoßenen und in einen leinenen Beutel geschütteten Bohnen in einem Drahtsiebe den Dämpfen des kochenden Wassers aus, so daß diese ganz davon durchdrungen werden, und presse sie dann ganz allmählig in einer erwärmten Presse, so daß die Leinwand nicht reiße, wobei man aus 16 Unzen Cacaobohnen 3 — 4 Unzen Del erhält. Dieses ist zwar noch immer von beigemengten staubigen Theilen verunreinigt, und daher braun gefärbt, wovon man es durch anhaltendes Digeriren mit heißem Wasser, in welchem sich die färbenden Theile zu Boden setzen, reinigen kann. Noch vollkommner erreicht man diesen Zweck dadurch, daß man die unreine Cacaobutter in ein Filtrum auf Löschpapier legt, das auf einem Trichter liegt, aus welchem dann, in die Röhre eines Stubenofens gestellt, die durch die Wärme flüssig gewordene Cacaobutter völlig rein in das untergesezte Glas abfließt. Zweckmäßig kann man sich hierzu des von *Plage man n* (Buchn. Repert. XV. S. 455.) beschriebenen doppelten mit einem Deckel versehenen Trichters, wie er bei *Lini-mentum saponato-camphoratum* angegeben ist, bedienen. Einige empfehlen, statt die Cacaobohnen mit Wasserdampf anzuschwängern, Wasser zuzusetzen; so empfiehlt *Stein* die geschälten Cacaobohnen zum feinsten Brei zu reiben, zu 12 Unzen von diesem fließenden Breie 2 Unzen heißes Wasser zuzugießen, und alles wohl umzurühren, wodurch das Ganze eine bröckelnde Consistenz erhält, und sich in einer erwärmten Presse ohne alle Schwierigkeiten auspressen läßt. Der Zusatz der Feuchtigkeit hat den Zweck, das Austreten des Dels aus den Bohnen zu erleichtern, und auch zu verhüten, daß sich das Del nicht in die Leinwand einziehe.

Das Cacaool ist gelblich, kann aber durch Schmelzen und Schütteln in warmem Wasser fast farblos erhalten werden. Es riecht wie die Bohnen, hat einen angenehmen, milden Geschmack, und eine etwas festere Consistenz als Talg. Spec. Gew. = 0,91. Es schmilzt bei + 50° C. In Aether ist es bis auf wenige nieder sinkende Tropfen vollkommen auflöslich, gewöhnlicher Alkohol löst nur wenig auf. Mit äzendem Natron giebt es eine gute Seife, die Cacaoeife. Es zeichnet sich durch seine Unveränderlichkeit aus; man hat schon Del 17 Jahre lang aufbewahrt, ohne daß es ranzig geworden wäre. Man wendet es daher in der Medicin zu Salben besonders da an, wo eine rancide Beschaffenheit der Fette zu vermeiden ist. Eine Verfälschung des Cacaools durch Hammeltalg oder ein anderes thierisches Fett wird daher schon durch den gewöhnlichen ranzigen Geruch eines solchen Dels, noch mehr aber durch die Unauflöslichkeit in Aether angezeigt. Daß das durchs Auskochen erhaltene Del leichter dem Verderben ausgesetzt ist, liegt in den zurückgehaltenen schleimigen Theilen.

654 Oleum Cajeputi rectificatum — Cerae

**Oleum Cajeputi rectificatum.** Rectificirtes Cajeputöl.

Nimm: Cajeputöl, so viel als du willst,

Brunnenwasser, so viel als hinreichend ist.

Es geschehe die Destillation aus einer gläsernen Retorte, so lange das Del farblos hervorgeht.

Das die grüne Farbe des Cajeputöls wohl nur selten einem Kupfergehalte zuzuschreiben sey, ist bereits im 1. Th. S. 196. bemerkt worden. Unterwirft man es einer Rectification, so geht es strohgelb und zuletzt von grünlicher Farbe über, und im Rückstande bleiben Harztheile, die sich im Weingeiste mit grüner Farbe auflösen, so daß der grüne Stoff des Cajeputöls Chlorophyll oder eine wenig davon abweichende Substanz zu seyn scheint. Sollte das Del aber wirklich kupferhaltig seyn, so bleiben die Kupfertheile gleichfalls im Rückstande, sind in Weingeist unauf löslich, werden aber von Salmiakgeist mit blauer Farbe aufgenommen. Kupfergehalt wird auch dadurch erkannt, wenn das Del, mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt, entfärbt, eine blaue Farbe desselben aber durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit mit Ammoniak wieder hervorgerufen wird; am sichersten wird ein Kupfergehalt in dem Cajeputöl durch das Spaneisenkalium (blausaures Kali) entdeckt, welches durch die Farbenänderung ins Braunrothe auch den kleinsten Antheil von Kupfer anzeigt.

**\* Oleum camphoratum.** Campherhaltiges Del.

Nimm: Campher einen Theil,

frisches Mohndl acht Theile.

Löse es auf durch Reiben.

**\*\* Oleum Cerae.** Wachsöl.

Nimm: geschabtes gelbes Wachs,

gepulverten gebrannten Kalk, von jedem ein Pfund.

Es geschehe die Destillation aus einer gläsernen Retorte, die in ein Sandbad eingelegt worden. Das übergezogene butterartige Del rectificire durch eine neue Destillation über

ein halbes Pfund gebrannten Kalk.

Diese Vorschrift ist aus der bisherigen Pharmacopöe noch hier aufgenommen worden, weil das Wachsöl doch noch bisweilen, wiewohl selten, zu Einreibungen verordnet wird. Es erfolgt bei dieser trocknen Destillation des Waxes eine Zersetzung desselben, die mit Erzeugung von Gasarten verbunden ist, daher der Destillationsapparat mit einem Gasleitungsrohre versehen seyn muß. Daß bei diesem Prozesse der angewendete Grad der Temperatur von großem Einflusse sey, geht aus den Versuchen von Frommherz (1. Th. S. 268.) hervor.

**Oleum Chamomillae citratum — — terebinth. 655**

Das Wachöhl ist frisch fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringend brenzlich ätherischem Geruche und Geschmacke; es färbt sich mit der Zeit, jedoch langsam, und verdickt sich.

**Oleum Chamomillae citratum. Citronenöhlhaltiges Kamillenöhl.**

Nimm: gemeine Kamillenblumen ohne Stengel, im laufenden Jahre gesammelt, sechzig Pfund.

In eine Destillirblase geschüttet setze hinzu  
Citronenöhl anderthalb Unzen  
und auch

Brunnenwasser eine hinreichende Menge,  
dann geschehe die Destillation. Das Del sondere von dem destillirten Wasser ab.

Es sey von gesättigt blauer Farbe, und mit dem specifischen Geruche der Kamillenblumen begabt.

Anmerkung. Es werde dieses Del dispensirt, wenn nicht das reine ätherische Kamillenöhl vorgeschrieben seyn sollte.

Wegen der Schwerflüssigkeit und der butterartigen Consistenz des reinen Kamillenöhs, so daß von der an sich geringen Ausbeute noch ein Antheil verloren geht, wodurch das reine Del einen sehr theuren Preis ertreibt, ist das mit dem vorgeschriebenen Zusatz von Citronenöhl bereite Kamillenöhl neben dem reinen Kamillenöhl in die Pharmacopöe aufgenommen worden, und das nach dieser Vorschrift bereitete Del zeigt noch in der That eine so gesättigt blaue Farbe, und einen so durchdringenden Kamillengeruch, daß es ohne Zweifel zu den sehr kräftigen Heilmitteln, deren Gebrauch nicht durch einen zu hohen Preis beschränkt ist, gezählt werden muß.

**\* Oleum Chamomillae terebinthinatum. Terpenthinöhlhaltiges Kamillenöhl.**

Nimm: gemeine Kamillenblumen ohne Stengel sechzig Pfund.

In eine Destillirblase geschüttet setze hinzu  
Terpenthinöhl zwölf Unzen,  
Brunnenwasser, soviel als genug ist.

Es geschehe die Destillation, nach deren Beendigung das Del von dem destillirten Wasser abgesondert werde.

Es sey von einer etwas hellen blauen Farbe.

656 Oleum contra Taeniam Chaberti — Myrrhae

Dieses Del giebt gewiß ein sehr kräftiges äußeres Heilmittel ab von einem mäßigen Preise.

\*Oleum contra Taeniam Chaberti. Chabert's Del wider den Bandwurm.

Nimm: Terpenthindl zwölf Unzen,  
stinkendes thierisches Del vier Unzen.

Wenn sie mit Hülfe eines gekrümmten Trichters in eine gläserne Retorte gebracht, und eine Vorlage damit verbunden worden, werden bei gelinder Destillation zwölf Unzen übergezogen, die sogleich in kleine gut zu verstopfende gläserne Gefäße gegeben werden müssen.

Es sey farblos oder gelblich, klar, von sehr stinkendem Geruche.

Es besteht dieses Del aus Terpenthindl und ätherischem Thieröle, von welchem letzteren es um so mehr enthalten wird, je reichhaltiger das angewendete thierische Del daran war. Es muß vor dem Zutritte der Luft geschützt aufbewahrt werden.

Oleum Galbani. Mutterharzöl.

Nimm: Mutterharz zwei Pfund,  
Brunnenwasser das Achtfache.

Es geschehe die Destillation aus der Destillirblase, so lange das Del vom Brenzlischen frei hervorgeht. Das klare auf dem destillirten Wasser schwimmende Del sammle.

Es sey von weißlicher oder gelblicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

Oleum Myrrhae. Myrrhenöl,  
von bräunlich-gelber Farbe.

Das Galbanöl riecht durchdringend, schmeckt bitterlich gewürzhaft, campherartig, hintennach kühlend. Spec. Gew. = 0,912.

Das Myrrhenöl ist dünnflüssig, riecht wie Myrrhe, schmeckt anfangs mild, balsamisch, hinterher campherartig. Es ist schwerer als Wasser. An der Luft verdampft es nur einem kleinen Theile nach, und läßt einen klebrigen Firniß. Mit Salpetersäure bildet es eine trübe blasrothe Flüssigkeit; mit Vitriolöl giebt es ein dunkelrothes Gemisch, aus welchem Wasser weiße Flocken scheidet; mit Salzsäure liefert es eine helle röthlichgelbe Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Weingeiste, Aether und fettem Oele; der ätherischen Lösung entzieht wäsrige Salzsäure das Del, eine untere, dunkelpurpurothe Schicht bildend. Brandes (1. Th. S. 715.).

**Oleum Lini sulphuratum.** Geschwefeltes Leinöl.

(Corpus pro Balsamo Sulphuris s. Balsamum Sulphuris simplex.)

Nimm: Leinöl ein Pfund.

Wenn es in einem irdenen glasirten oder einem eisernen geräumigen und hinreichend hohen Gefäße erhitzt worden, so setze allmählig hinzu

gepulverten gelben Schwefel drei Unzen.

Koche unter fortwährendem Umrühren mit einem Spatel und unter Vermeidung des Aufschäumens, bis die Masse dick wird, und erkaltet wie eine Gelatina von braunrother Farbe erscheint. Bewahre es auf.

In Terpenthinöl muß es völlig aufgelöst werden.

Wenn man Schwefel bei einer sehr gelinden Hitze ohne Kochen in Leinöl auflöst, bis nichts mehr vom Oele aufgenommen wird, so schießt der Schwefel beim Erkalten wieder in spitzigen octaëdrischen Krystallen an. Werden aber 4 Th. Leinöl mit 1 Th. Schwefel in der Siedehitze behandelt, so erfolgt die Auflösung des Schwefels unter starkem Aufschäumen, Uebersteigen und starker Erhitzung der Masse, so daß sich bisweilen die Mischung entzündet, weshalb man einen wohl passenden Deckel zu dem Geschirre zur Hand haben muß, den man in diesem Falle gleich aufsetzt und das Geschirre vom Feuer entfernt; es wird hierbei Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man thut daher besser, das Leinöl in einem irdenen Gefäße bis zum schwachen Sieden zu erhitzen, und dann nach und nach in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren den Schwefel hinzuzusetzen, wobei man so lange erhitzt, bis das Ganze eine dicke, in der Kälte klebende, gelatinöse erstarrende dunkelbraune Masse von widerlichem Geruche geworden ist, welche als Basis für die Schwefelbalsame dient. Wird die Auflösung des Schwefels in Oel destillirt, so entsteht Schwefelwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff, vermischt mit brenzlichem Oele.

\* **Oleum Menthae crispae terebinthinatum.** Terpenthinöhlhaltiges Krausemünzöl.

Nimm: Krausemünzkraut dreißig Pfund.

In eine Destillirblase geschüttet setze hinzu

Terpenthinöl zwei Pfund,

Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Es geschehe die Destillation. Das Oel sondere von dem übergegangenen Wasser ab und bewahre es auf.

Es sey farblos oder gelblich.

Dulfs preuß. Pharmac. II.

**\* Oleum Ovorum. Eieröl.**

Nimm: Dotter von frischen Eiern, durch Kochen in Wasser erhärtet, so viel du willst.

In einer reinen Pfanne werden sie bei gelinder Wärme mittelst eines hölzernen Distills umgerührt, bis sie rötlich werden, und, zwischen den Fingern gedrückt, Del auszugeben anfangen. Dann presse die in ein Säckchen eingeschlossenen und zwischen die erwärmten Platten gelegten mit Hülfe der Presse aus.

Es sey in der Kälte dick, undurchsichtig, von der Farbe des Eidotters, erwärmt etwas flüssig, durchsichtig, von mildem Geschmacke.

Um dieses Del zu gewinnen, werden die vom Eiweiße befreiten Dotter aus hart gekochten Eiern über gelindem Feuer in einer Pfanne mit einem hölzernen Distill so lange gerieben, bis alle Feuchtigkeit verdunstet, und die Dotter rötlich glänzend werden, auch zwischen den Fingern gedrückt das Del gleichsam auszuschwizen anfangen. Doch muß das Rösten nicht zu lange, bis die ganze Masse flüssig zu werden anfängt, fortgesetzt werden. Hierauf werden sie in einen Beutel geschüttet, und das Del in der erwärmten Presse ausgepreßt. 60 Eidotter wiegen etwas über 33½ Unze, und geben durchs Auspressen 4 Unzen 1½ Drachme Del, durch Ausziehen mit Aether 6 Unzen 2 Scrupel; jedes Ei enthält also circa 48 Gran Del.

Das Eieröl ist von rötlichgelber Farbe, dicklich, leicht in der Kälte erstarrend, von eigenthümlichem Geruche und mildem Geschmacke. Der erstarrende Theil ist Stearin, und kann von dem Glain durch Pressen zwischen Fliesspapier und durch Auflösen in Alkohol befreit werden. Das Verhältniß ist 3 Th. Stearin und 27 Th. Glain. (Manche in Schw. N. J. IX. S. 444. und Berl. Jahrb. XXVI. 1. 1824. S. 178.)

Das Eieröl wird bald ranzig, und nach Seiger mit der Zeit entfärbt. Verfälschung durch ein anderes fettes Del giebt dem Eieröle eine hellere Farbe und dünnere Consistenz.

**\* Oleum phosphoratum. Phosphorhaltiges Del.**

Nimm: gut trocknen und zerschnittenen Phosphor zwölf Gran.

Schütte sie in eine Phiolen, die

eine Unze frisch bereitetes Mandelöl

enthält, senke diese in warmes Wasser, bis der Phosphor geschmolzen ist. Dann werde das Gefäß geschüttelt bis der Phosphor aufgelöst erscheint. Das erkaltete Del gieße vorsichtig von dem vielleicht ausgeschiedenen Phosphor ab.

Daß die fetten Oele auch Phosphor aufzulösen vermögen, ist bei *Oleum Amygdalarum* erwähnt.

**Oleum Succini rectificatum.** Rectificirtes Bernsteinöl.

Rohe<sup>s</sup> Bernsteinöl mit dem Achtfachen an Brunnenwasser gemischt werde aus einer gläsernen Retorte destillirt, so daß der dritte Theil des ersteren zurückbleibt.

Es sey von gelblicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Oleum Therebinthinae rectificatum.** Rectificirtes Terpenthinöl,

farblos.

\*\* — **de Cedro rectificatum.** Rectificirtes Citronenöl,  
farblos, und

**Petroleum rectificatum,** rectificirtes Steinöl,  
farblos oder gelblich.

Das rectificirte Bernsteinöl ist blaßgelb, dünnflüssig, von durchdringendem Geruche und scharfem brenzlich-ätherischem Geschmack, an der Luft wird es aber wieder braun und dickflüssig.

Das rectificirte Terpenthinöl ist farblos und wasserklar, von einem eigenen, charakteristischen unangenehmen Geruche, dünnflüssig, und bei + 22° C. ein spec. Gew. von 0,86 nach de Saussure, und 0,872 bei + 10° C. nach Desprez. Sein Kochpunkt ist + 156°, 8. Wird es bis - 27° abgekühlt, so setzt es Stearopten in weißen Krystallen ab, die im Wasser unter sinken, und bei - 7° schmelzen. Das Terpenthinöl röthet das Lackmuspapier, was von einem geringen Gehalte von Säure herrührt, welche von Lecanu und Serbat für Bernsteinsäure erklärt wird (vergl. 1. Th. S. 976.).

Das Terpenthinöl ist in Alkohol, welcher nicht wasserfrei ist, schwer auflöslich. 100 Th. Spiritus von 0,84 lösen 13½ Th. Terpenthinöl bei + 22° C. auf. Hierauf ist das von Niemo angegebene Reinigungsmittel des Terpenthinöls für den innerlichen Gebrauch gegründet: man mischt nämlich 8 Th. Terpenthinöl mit 1 Th. des stärksten Alkohols von 0,83, und schüttelt sie gut. Nach einigen Minuten trennen sie sich; das Del sinkt zu Boden, und der Alkohol, welcher den verharzten Theil des Dels aufgelöst enthält, kann von oben abgegossen werden. Wird dieses Verfahren 3 — 4 mal wiederholt, so erhält man nach Niemo das Del rein, geschmack- und beinahe geruchlos; nach Bauquelin enthält es ½ Alkohol, der von Wasser ausgezogen wird, ohne daß jedoch das Gemenge beim Schütteln milchig wird. Man darf zum medicinischen Behufe nicht viel auf einmal reinigen,

denn es verändert sich bald wieder durch den Zutritt der Luft. Ein wenig Terpenthinöl in Alkohol aufgelöst, ertheilt diesem die Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Terpenthinöl, 4 Monate lang in Berührung mit der Luft gelassen, hatte nach de Saussure sein 20-faches Volum Sauerstoffgas aufgenommen.

Terpenthinöl verbindet sich mit Chlor, und wird von einer geringern Menge desselben dunkelgelb und dicker, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Bringt man eine kleine Menge Del in das Gas, so geht die Vereinigung mit solcher Hestigkeit vor sich, daß sich das Del unter Absatz von Kohle entzündet. Jod wird in Menge von Terpenthinöl aufgelöst, und mit der Auflösung des Jods in Jodwasserstoffsäure oder in Jodsalium geschüttelt zieht es fast augenblicklich das Jod daraus aus. Die Auflösung ist, je nach der Menge von Jod, rothgelb oder gelbbraun. Weder metallisches Silber noch Stärke, die sonst so empfindliche Reagentien auf Jod sind, verrathen seine Gegenwart im Oele. Wird eine Auflösung von Jod in Terpenthinöl destillirt, so geht zuerst das reine Del über, und dann kommt in braunen Tropfen ein mit Jod gesättigtes Del. Mit kaustischem Alkali giebt die Verbindung eine gelbe consistente Masse. Unter den Verbindungen des Terpenthinöls mit Säuren ist die mit Chlorwasserstoffsäure besonders merkwürdig. Sie wurde von K i n d entdeckt, und wegen ihrer großen äußerlichen Aehnlichkeit mit Campher K i n d e n t d e c k t e r C a m p h e r genannt. 100 Th. reines frisch rectificirtes Terpenthinöl nehmen nach de Saussure bei  $+ 22^{\circ}$  C. und 0,724 Meter Barometerhöhe das 163fache Volum Chlorwasserstoffsäuregas auf. Das Del muß während der Absorption des Gases durch Umgebung mit Eis abgekühlt werden, weil es sich sonst erhitzt und das Gas entweicht. Nach beendigter Absorption wird die Masse 24 Stunden lang abgekühlt. Man erhält dann zwischen 26 und 47 Procent einer weißen krystallisirten Substanz, die sich aus einer braunen, rauchenden, durchscheinenden Mutterlauge abgesetzt hat. Sowohl der krystallisirte als der nicht krystallisirte Theil sind beide Verbindungen von Terpenthinöl mit Chlorwasserstoffsäure, und sie scheinen anzuzeigen, daß dieses Del immer ein Gemenge von zwei verschiedenen flüchtigen Delen ist, von welchen das eine die flüssige, und das andere die feste Verbindung bildet.

Die flüssige Verbindung ist leichter als Wasser, welches derselben nicht die Säure entzieht. In der Luft verliert sie bald ihre rauchende Eigenschaft. Entzündet brennt sie mit grünlicher Farbe und Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, hinterläßt aber keinen Rückstand. Bei der Destillation giebt sie zuerst das bloß absorbirte und nicht chemisch verbundene Chlorwasserstoffsäuregas ab; hierauf kommen einige Tropfen eines dicken Dels und dann geht die rectificirte Verbindung als ein hellgelbes Del über. In der Retorte bleibt eine pechartige Substanz, die ein mit Chlorwasserstoffsäure verbundener verharzter Theil von Del zu seyn scheint. Wird die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron behandelt, so nimmt dieses den Ueberschuß von Säure weg, und die Verbindung wird farblos und spe-

cifisch leichter. Mit Kalkhydrat destillirt, geht ein dünnes, farbloses, aromatisches Del über. Die flüssige Verbindung ist sowohl in Alkohol als in Aether auflöslich. Die feste Verbindung, der sogenannte künstliche Campher, wird in Wasser, welches etwas kohlen-saures Natron enthält, gewaschen, vom Alkali mit reinem Wasser abgewaschen, dann ausgepreßt, und in der Luft getrocknet. Er kann dann durch Sublimation mit Kalkhydrat, kohlen-saurer Kalkerde, trockner Asche, Kohlenpulver u. dgl., oder durch Auflösung in Alkohol und Ausfällung mit Wasser noch weiter gereinigt werden. Er hat dann folgende Eigenschaften: Er ist weiß, durchscheinend, krystallinisch oder in Nadeln angeschossen, etwas zähe, schwimmt auf Wasser, riecht schwach wie Campher, und zugleich, wenn er nicht ganz rein war, etwas nach Terpenthinöl, und schmeckt mehr gewürzhast als campherartig. Er röthet nicht das Lackmuspapier. Wasser löst denselben unbedeutend auf, und nimmt davon den Geschmack an; Alkohol von 0,806 löst bei  $+ 14^{\circ}$   $\frac{1}{2}$  seines Gewichts davon auf, und sättigt man die Auflösung bei einem höheren Wärmegrade, so schießt der Ueberschuß beim Erkalten in Krystallen an. Die Auflösung wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Wasser in hinreichender Menge zugemischt, fällt ihn fast vollständig aus. Er schmilzt bei einer Temperatur über dem Kochpunkt des Wassers und krystallisirt nicht beim Gestehen. Für sich der Sublimation unterworfen, verflüchtigt er sich ohne Rückstand, wobei sich aber ein Theil zersetzt und Chlornasserstoff-säure frei wird. Wird er wiederholt mit Kreide oder weißem Bolus sublimirt, so giebt er ein nicht nach Terpenthinöl riechendes Del und ein braunes Wasser, welches bei Anwendung von Bolus sauer ist. Werden seine Dämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so liefert er brennbare, mit Chlornasserstoff-säure gemengte Gase. Er läßt sich entzünden, und verbrennt ohne Rückstand mit ruhender, an den Händen grüner Flamme, und mit dem Geruche nach Chlornasserstoff-säure. — Von concentrirter Salpetersäure wird er mit Entwicklung von Stickstoffoxyd-gas aufgelöst. Aus der Auflösung wird er von Wasser unvollständig gefällt und bei fortgesetztem Erhitzen derselben entwickelt sich, indem er zerfällt, Chlor. Verdünnte Salpetersäure und Essig-säure lösen ihn nicht auf, und entziehen ihm, selbst mit Hülfe von Wärme, nur wenig von seiner Säure.

Diese Verbindung besteht, nach Houtton-Labillardiere's Analyse, in 108 Th. aus 82,5 Kohlenstoff, 10,4 Wasserstoff und 15,2 Chlornasserstoff-säure, welches, mit dem spec. Gewichte des Dels und der Säure in Gasform verglichen, 3 Atome Del auf 2 Atome Chlornasserstoff-säure ausmacht. Man könnte hieraus die Anzahl von einfachen Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff im Dole berechnen, wenn das mit Chlornasserstoff-säure verbundene Del eben so zusammengesetzt wäre, wie das analysirte Terpenthinöl. Die Analyse der chlornasserstoff-säuren Verbindung gab Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse, daß 2 Atome Chlornasserstoff-säure mit 15 At. Kohlenstoff und 24 At. Wasserstoff verbunden waren; da sich diese beiden Zahlen gerade mit 3 dividiren lassen (was nothwendig der

Fall seyn mußte, wenn die Analyse richtig war), so kann man das mit der Säure verbundene Del als zusammengesetzt betrachten aus 5 *At.* Kohlenstoff und 8 *At.* Wasserstoff, und bezeichnen:  $C^5H^8 = 864,207$ , woraus durch Rechnung als Bestandtheile in 100 *Lb.* Terpenthinöl gefunden werden: Kohlenstoff 88,44 und Wasserstoff 11,56, was sehr gut mit den oben angegebenen Resultaten der chemischen Analyse übereinstimmt.

Das Terpenthinöl enthält, außer dem schon erwähnten, noch eine geringere Menge eines andern Stearoptens, das man besonders aus dem schon lange aufbewahrten Oele erhält, aus dem es sich bisweilen in Krystallen absetzt. Man erhält es theils durch Abkühlung, theils dadurch, daß man das Del längere Zeit in einem Destillationsgefäße einer Temperatur von  $+ 50^\circ$  aussetzt, wobei sich das Stearopten sublimirt, theils durch Destillation des Oels ohne Wasser, wobei gegen Ende ein saures Wasser übergeht, welches dasselbe aufgelöst enthält, und woraus es sich durch Abkühlung bis zu mehreren Graden unter  $0^\circ$  nach mehrtägigem Stehen absetzt. Es schießt in durchsichtigen, farblosen, rechtwinkligen, prismatischen Krystallen an, die oft 5- bis 6strahlige Sterne bilden. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei  $+ 150^\circ E.$ , und sublimirt sich unverändert zwischen  $+ 150$  und  $155^\circ$ . Auf glühende Kohlen geworfen, verflüchtigt es sich mit harzigem Geruche, ohne sich zu entzünden. Es löst sich in 200 *Lb.* kalten und in 22 *Lb.* heißen Wassers auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Es ist auf blaues und geröthetes Lackmuspapier ohne Wirkung. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen; auch von Aether wird es aufgelöst, und daraus durch Wasser niedergeschlagen; warmes Terpenthinöl löst dasselbe auf, ohne es wieder in der Kälte abzusetzen. In warmem Mohnöle aufgelöst, setzt es sich daraus beim Erkalten wieder ab. Von rectificirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe und unter Entwicklung balsamischer, nach Moschus riechender Dämpfe aufgelöst, welche das Lackmuspapier vorübergehend röthen. Aus der sauren Auflösung wird es von Wasser, aber mit veränderten Eigenschaften, niedergeschlagen. Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe in der Kälte unverändert auf, und zerlegt es in der Wärme. Essigsäure löst dasselbe, auch in der Kälte, leicht auf. In dieser Art von Auflösung befindet es sich in dem übergehenden sauren Wasser bei der Destillation des Terpenthinöls. Chlornasserstoffsäure löst dasselbe erst in der Wärme auf. Alkalien wirken nicht darauf, und entwickeln daraus keinen Ammoniakgeruch. — Ist dieses Stearopten (dessen bereits im 1. *Lb.* S. 976. kurze Erwähnung geschehen ist), fragt *Berzelius*, ein Product von der Zersetzung des Oels durch Einwirkung der Luft, oder verliert letzteres dadurch nur das Vermögen, dasselbe aufgelöst zu erhalten?

Das Terpenthinöl hat man auch versucht, mit kauftischem Alkali zu verbinden, wovon die sogenannte *Starkey'sche Seife* (*Sapo Starkeyanus*) ein Beispiel ist. Man erhält dieselbe, wenn frisch geschmolzenes Natronhydrat in einem Mörser zuerst mit etwas Terpenthin gerieben, und hierauf

nach und nach in kleinen Antheilen, unter beständigem Reiben, Terpenthinöl zugesetzt wird, bis die Masse endlich die Consistenz von Seife erlangt hat. Man löst sie hierauf in Spiritus, filtrirt und destillirt den Spiritus ab. Die erhaltene Verbindung besteht aus Natron mit einem aus dem Oele während des Reibens erzeugten Harze. Die alte Bereitungsweise dieser Seife bestand darin, daß man Terpenthinöl mit trockenem Alkali anhaltend digerirte, oder mehrmals darüber abdestillirte. Das Oel verharzte sich nach und nach, und bildete mit dem Kali eine Harzseife.

Wird Citronenöl (1. Th. S. 347.) mit Wasser umdestillirt, bis  $\frac{2}{3}$  übergegangen sind, so erhält man, nach de Saussure, ein farbloses Oel, dessen spec. Gew. bei  $+22^{\circ}$  C. = 0,847 ist, und welches selbst bei  $-20^{\circ}$  nicht erstarrt. Bei  $+15^{\circ}$  trägt sein Gas eine Quecksilbersäule von 9 Millimeter Höhe. Es löst sich in allen Proportionen in wasserfreiem Alkohol auf; aber 100 Th. Spiritus von 0,837 lösen bei  $+16^{\circ}$  nicht mehr als 14 Th. Citronenöl auf.

Mit Chlorwasserstoffsäure geht es Verbindungen ein, die denen vom Terpenthinöle ähnlich sind, und zuerst von Thénard beobachtet, und von de Saussure näher untersucht worden sind. Dieser fand, daß das destillirte Citronenöl bei  $+20^{\circ}$  und 0,724 Meter Barometerhöhe sein 286faches Volum Chlorwasserstoffsäuregas unter Wärmeentwicklung aufnimmt, dabei gelb wird und ungefähr  $\frac{1}{2}$  an Umfang und 0,49 an Gewicht zunimmt. Es erstarrt nachher bei  $+12^{\circ}$  C. zu einer krystallinischen Masse, welche durch Pressen zwischen Löschpapier in einen festen und einen flüssigen Theil, welche von zwei verschiedenen, im Citronenöle mit einander vermischten Oelen herzurühren scheinen, getrennt werden kann.

Die flüssige Verbindung ist gelb, an der Luft rauchend, und riecht, nachdem der Ueberschuß von Säure verdunstet ist, stark nach Thymian. Sie enthält gewöhnlich einen Antheil von der krystallisirten Verbindung aufgelöst, deren ganze Menge sich bei  $+25^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  darin auflöst. Sie ist nicht weiter untersucht. Die feste Verbindung beträgt ungefähr 44 Procent vom Gewichte des Oels. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt entweder durch Sublimation oder aus einer Auflösung in Alkohol, in rechtwinkligen vierseitigen Prismen, die oft sehr platt oder blattförmig sind. Sie hat einen schwachen Geruch nach Thymian, ist sehr zähe, schwerer als Wasser, läßt sich nur sehr schwer entzünden, und brennt unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. In der Luft verändert sie sich nicht, sublimirt sich aber in den Gefäßen, worin man sie aufbewahrt, und setzt sich krystallförmig an die Wände an. Bei  $+41^{\circ}$  schmilzt sie und nimmt beim Erkalten eine glänzende krystallinische Textur an. In einem Destillationsgefäße schnell bis zu einer den Kochpunkt des Wassers weit übersteigenden Temperatur erhitzt, läßt sie sich ohne bemerkbare Veränderung destilliren. Die überdestillirte und krystallisirte Masse nimmt nun einen geringen öartigen Ueberschuß an. Wird sie aber langsam destillirt, oder lange bei  $+60^{\circ}$  erhalten, so zersetzt sie sich theilweise; ein Theil sublimirt sich in mit Regenbogenfar-

ben spielenden Blättern, und ein anderer destillirt als ein saures Del über, das noch einen Antheil der unzeretzten Verbindung aufgelöst enthält. Diese Zerfetzung erleidet sie in noch höherem Grade, wiewohl ebenfalls nicht vollständig, wenn sie mit dem 5- bis 6fachen Gewichte ungelöschten Kalks in einem Destillationsgefäße bis zu  $+ 60^{\circ}$  erhitzt wird. Das überdestillirende Del ist dann frei von Säure. Dasselbe ist flüchtig, dünnflüssig, farblos und durchsichtig, ist aber kein Citronenöl mehr, sondern ein anderes Del, welches Chlorwasserstoffsäuregas in geringer Menge absorhirt und sich dadurch schwärzt, ohne wieder die krystallisirte Verbindung hervorzubringen.

Die feste Verbindung ist in Wasser unauf löslich, aber bei  $+ 14^{\circ}$  in 6 Th. Alkohols von 0,806 auflöslich. Sie wird von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuregas, aufgelöst. Die Auflösung ist gelb, bildet mit Wasser eine Emulsion, worauf ein sehr verändertes, grüngelbes, dickes und stinkendes Del schwimmt. Rauchende Salpetersäure greift dieselbe in der Kälte wenig an. Sie löst sich darin zum Theil auf, zum Theil wird sie dadurch zerstört. Der zeretzte Theil fällt die Silberauflösung, aber der aufgelöste bewirkt die Fällung nur in dem Grade, als er zeretzt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe nicht aufgelöst oder verändert.

Von unbedestillirtem Citronenöl erhält man mit Chlorwasserstoffsäuregas weit weniger von der krystallisirten Verbindung; es wird dadurch dunkler, setzt Krystalle erst bei  $+ 10^{\circ}$  ab, enthält eine schwarze, zähe Substanz nebst einem gelben Farbestoffe aufgelöst und setzt einige Tropfen einer braunen und schweren Flüssigkeit ab, die sich nicht mit dem sauren Oele vermischen läßt.

Die krystallisirte Verbindung gab nach de Saussure, durch Zerfetzung mit Salpetersäure, 108,7 Proc. Chlorsilber, welche 27,6 Procent Chlorwasserstoffsäure entsprechen, oder wonach 100 Th. Del mit 38,12 Th. Chlorwasserstoffsäuregas verbunden sind, was also einen geringeren Säuregehalt in der krystallisirten, als in der flüssigen Verbindung ausweist, da nämlich das Citronenöl 49 Procent an Gewicht zunimmt.

Das rectificirte Steinöl, durch dreimalige theilweise Destillation gereinigt, kommt nach de Saussure auf ein spec. Gew. von 9,758 bei  $19^{\circ}$  R. herab (die persische Naphtha hat nach Thymson ein spec. Gew. von 0,753), ist wasserhell, so flüssig wie Weingeist, kocht bei  $85,5^{\circ}$ . Spec. Gew. seines Dampfes = 2,833, das der Luft = 1,0; hat einen schwachen flüchtigen Geruch und ist fast geschmacklos. Es wird durch Licht und Luft nur sehr langsam verändert, und verhärtet zu einer Substanz, die jedoch kein Asphalt ist. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet liefert es sehr dichte metallische Kohle, brenzliches, theils braunes, theils krystallinisches Del und Gas. Das mit Steinöldampfe gesättigte Sauerstoffgas verpufft nur bei Zusatz von mehr Sauerstoff unter Zerschmetterung der Verpuffungsröhre. Das Steinöl verwandelt das hindurchgeleitete Chlor in Chlorwasserstoffsäure, die mit dem Oele eine rauchende, leichter als das reine

## Oleum Terebinth. sulph. Oxymel simplex 665

Del in Weingeist lösliche, und leichter durch Säuren zersehbare Verbindung von 0,884 spec. Gew. eingeht. Es färbt sich durch rauchende Salpetersäure nur gelblich, ohne alle Zersehung; Vitriolöl wirkt nur beim Erhizen ein wenig zersehend ein. — Wasser nimmt den Geruch des Steinöls an, ohne etwas aufzulösen. Das Del löst in der Hitze  $\frac{1}{2}$  Phosphor und  $\frac{1}{2}$  Schwefel auf, die beim Erkalten zum Theil, meist krystallinisch, niederfallen. Es löst höchstens  $\frac{1}{2}$  Jod auf. Es absorbirt  $2\frac{1}{2}$  Maß chlorwasserstoffsaures und eben soviel Ammoniakgas. In absolutem Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse auflöslich; braucht aber 5 Th. Weingeist von 41° B. und 8 Th. von 36° B. bei 12° C. zur Auflösung. Mit den Oelen ist es in jedem Verhältnisse mischbar. (Schw. J. XXIX. S. 374.)

## Oleum Terebinthinae sulphuratum. Geschwefeltes Terpenthinöl.

(Balsamum Sulphuris terebinthinatum.)

Nimm: geschwefeltes Leindl einen Theil,  
Terpenthinöl drei Theile.

Löse es durch Digeriren auf, und bewahre es in einem gut verschlossenen Gefäße.

Es sey klar, rothbraun.

Es zeigt den eigenthümlichen Geruch des Terpenthinöls mit dem des Schwefelbalsams vereinigt.

## Oxymel scilliticum. Meerzwiebel-sauerhonig.

Nimm: Meerzwiebeleßig ein Pfund,  
abgeschäumten Honig zwei Pfund.

Gemischt werden sie in einem zinnernen Kessel zur Dicke eines flüssigen Honigs gekocht. Bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen an einem kalten Orte auf.

Er sey klar, braun, von Brenzlichem frei und von bitterem scharfen Geschmacke.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

## \* Oxymel Colchici. Zeitlofen-sauerhonig.

## Oxymel simplex. Einfacher Sauerhonig.

Nimm: Essig ein Pfund,  
abgeschäumten Honig zwei Pfund.

Gemischt kochte sie in einem zinnernen Kessel zur Dicke eines

flüssigen Honigs. Bewahre ihn an einem kalten Orte in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey klar, gelbbraun und von Brenzlichem frei.

Die Sauerhonige müssen durch zweckmäßige Aufbewahrung an einem kühlen Orte vor dem Verderben geschützt werden, dem sie besonders im Sommer leicht unterworfen sind. Der Meerzwiebelhonig läßt bisweilen, besonders bei einer etwas dickern Consistenz, eine blumenkohlartige Krystallisation ansetzen, die aus Gerbestoff, citronensaurem Kalke und Honig besteht.

**\*Pasta Cacao cum Lichene Islandico.** Cacaopaste mit isländischem Moose.

Nimm: Isländisches Moos vier Unzen.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser zwei Pfund,  
in welchem aufgelöst sind

zwei Drachmen kohlensaures Kali aus der  
Pota sche.

Sie bleiben drei Stunden hindurch stehen. Dann gieße die Flüssigkeit ab, wasche den Rückstand mit kaltem gemeinem Wasser gut ab, trockne, und bringe ihn in Pulver. Zu drei Unzen von diesem Pulver setze hinzu

gerösteten Cacao, in einem warmen eisernen Mörser  
in die feinste Masse gebracht,

gepulverten weißen Zucker, von jedem andert  
halb Pfund,

gepulverte Salepwurzel drei Drachmen.

Die auß innigste gemischte Masse gieße entweder in Kästchen aus, oder bringe sie erkaltet in ein Pulver.

Dem isländischen Moose kann die Bitterkeit nur bei einem Zusatz von kohlensaurem Kali durch Wasser entzogen werden (1. Th. S. 638.). Daher man denn auch sich dieses Mittels bedient, um dem isländischen Moose, welches zur Bereitung der Mooschocolade angewendet werden soll, den bittern Geschmack zu benehmen. Das hierauf abgewaschene, getrocknete und gepulverte Moos giebt nun mit Cacao und Zucker ein in manchen Krankheiten als ernährendes Mittel sehr gerühmtes Medicament.

**\*Pasta cosmetica.** Schönheitspaste.

Nimm: ausgeschlaubte bittere Mandeln,  
süße Mandeln, von jedem vier Unzen.

Zerstoße sie emsig, und, wenn sie mit Hinzufügung einer hinreichenden Menge Rosenwasser in eine sehr feine PASTE gebracht worden, mische hinzu weißen Honig eine Unze, in Pulver gebrachten Ballrath eine Drachme, zerriebenen Campher eine halbe Drachme.

**Pasta Glycyrrhizae seu Liquiritiae. Süßholzpaste.**

(Brauner Lederzucker.)

Nimm: gröblich zerschnittene gemeine (spanische) Süßholzwurzel zwei Unzen.

Macerire über Nacht in

acht Pfunden gemeinen Wassers.

In dem durch Absetzenlassen und Filtriren gereinigten Aufgusse werden aufgelöst

ausgelesenes Mimofengummi zwei und ein halbes Pfund.

weißester Zucker anderthalb Pfund.

Nach dem Coliren werde es ohne Umrühren und bei vorsichtigem Vermeiden des Anbrennens bei gelindem Feuer verdampft, bis ein Tropfen, auf eine kalte metallene Platte getropfelt, bei der Bewegung zu fließen aufhört. Dann gieße es, nach Entfernung des Häutchens, vorsichtig in eine warme Pfanne aus, und aus dieser, nachdem die Blasen verschwunden seyn werden, in flache, aus verzinnem Eisenblech gefertigte Kästchen, die mit ein wenig Mandelöl ausgeschmiert werden. Die bei mäßiger Wärme hinreichend ausgetrocknete und in Tafeln geschnittene PASTE bewahre an einem trocknen Orte auf.

Sie sey von braungelber Farbe, durchscheinend, und von Brenzlichem frei.

Bei Bereitung der Süßholzpaste müssen, wenn dieselbe recht durchscheinend werden soll, die Auflösungen möglichst klar angewendet, auch muß die Masse bei dem Abdampfen in stetem gelinden Kochen erhalten werden, wodurch sich die trübenden Theilchen coaguliren und einen Schaum bilden, der von Zeit zu Zeit von der Oberfläche abgenommen werden kann.

**Pasta gummosa. Gummipaste.**

(Statt der Altheepaste.) [Weißer Lederzucker.]

Nimm: ausgelesenes Mimosen Gummi,  
 weißesten Zucker, von jedem zwei Pfund.  
 Löse sie auf in  
 acht Pfunden gemeinen Wassers.

Colire, und die durch Absetzenlassen und Klarabgießen gereinigte Flüssigkeit werde in einem sehr reinen kupfernen Kessel bei gelinder Wärme unter fortwährendem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zur Dicke des Honigs verdampft. Nach Entfernung des Kessels vom Feuer werde emsig und schnell gerührt, daß es weiß werde. Dann, nachdem der Kessel wieder auf ein sehr gelindes Feuer gebracht worden, werde nach und nach das Weiße von fünfzehn frischen Eiern, welches mit zwei Unzen Pomeranzenblüthwasser in einen dichten Schaum gebracht worden, hinzugemischt und agitirt, bis ein klein wenig von der Masse herausgenommen nicht mehr von dem bewegten Spatel abfließt. Endlich werde sie in Papierkapseln, die auf ausgespannte Gaze gelegt worden, und die gut bedeckt werden müssen, ausgegossen, und an einem warmen Orte vorsichtig ausgetrocknet. In kleine längliche Tafeln zerschnitten bewahre sie an einem trocknen Orte auf.

*Sie sey sehr weiß, leicht, nicht zähe.*

Zu der früher officinellen Altheepaste wurde ein Aufguß von geschälter Altheewurzel angewendet, in welchem Mimosen Gummi und Zucker aufgelöst wurden. Da aber die gelbliche Farbe dieses Aufgusses der schön weißen Farbe, sobald diese als ein Erfoderniß der Paste angesehen wurde, hinderlich war, so wurde allgemein die sogenannte Altheepaste ohne Althee bereitet, daher dieselbe denn auch jetzt den Namen Gummipaste erhalten hat. Soll nun aber diese Paste von einer möglichst blendenden Weiße dargestellt werden, so müssen die Substanzen selbst, welche zur Bereitung derselben dienen sollen, möglichst rein, das Mimosen Gummi auserlesen rein und weiß, und der Zucker Raffinade seyn. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann man auch, da dann das Coliren unterlassen werden kann, die Menge des vorgeschriebenen Wassers, um dem langen Abdampfen zu entgehen, um die Hälfte verringern, zuerst das Mimosen Gummi und dann den Zucker darin auflösen, worauf die Auflösung zum Absetzen 24 Stunden hindurch stehen bleibt. Die klar abgegoßene Auflösung kann man nun gleich in einem recht blanken kupfernen Kessel in die Wärme bringen, oder auch kalt lassen, und das Weiße von recht frischen Eiern einrühren, deren Anzahl man ohne Nachtheil verdoppeln kann, welches man zu einem recht steifen Schaum

Pilulae Jalapae Plumbum aceticum depur. 669

schlägt, wobei die dickliche Masse unausgesetzt von einem andern Arbeiter gerührt wird, damit der Schaum nicht falle. Ist der Schaum völlig hineingerührt worden, so bringt man den Kessel auf gelindes Kohlenfeuer, wobei das Rühren ununterbrochen fortgesetzt und die Hitze zum Abdampfen nur so weit gesteigert wird, daß der obere Rand des Kessels von der bloßen Hand sehr gut berührt werden kann, weil eine starke Hitze der Weise des Präparats nachtheilig ist. Am besten geschieht das Verdampfen an einem freien Orte, damit nicht die im Laboratorio schwebenden Staubtheilchen in die Masse fallen und sie färben. Hat die Masse eine solche Consistenz erlangt, daß sie von dem aufgehobenen Spatel herunterfließend nicht sogleich in der übrigen Masse verschwindet, sondern eine bemerkbare Zeit stehen bleibt, so mischt man 2 Unzen Pomeranzenblüthenwasser, oder ein paar Tropfen Pomeranzenblüthöl mit Zucker abgerieben darunter und gießt sie in Papierkapseln aus, die man sogleich mit ähnlichen Papierkapseln bedeckt, um das Einfallen von Staubtheilchen zu verhüten, und bringt sie in einer schicklichen Vorrichtung, aus mehreren übereinander befindlichen durchlöchernten Brettern oder neben einander gelegten Stäben bestehend, so daß die Wärme von unten an die Masse gelangt, in eine mäßige, jedoch nicht zu geringe Wärme, z. B. auf einen Backofen, damit nämlich die Masse nicht falle und ihre Lockerheit verliere. Ist sie völlig ausgetrocknet, so benetzt man das Papier mit einem feuchten Schwamme, welches sich jetzt leicht löst, läßt in gelinder Wärme abtrocknen, zersägt die lockere brüchige Masse mit einer kleinen Säge in längliche Tafeln, und bewahrt diese an einem trocknen Orte auf, da sie sonst leicht Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Die Pafie ist dann sehr weiß, locker und auf der Zunge leicht schmelzbar, wogegen eine mißfarbige, zähe, lederartige, nicht zerschmelzende Pafie verwerflich ist.

\* Pilulae Jalapae. Jalapenpillen.

(Pilulae purgantes.)

Nimm: Jalapenseife drei Theile,  
pulverisirte Jalapenwurzel einen Theil.  
Mische, daß es eine Pillenmasse werde, aus welcher Pillen zwei Gran an Gewicht formirt werden.

Die Pilulae purgantes der bisherigen Pharmacopöe, die Pilulae e Resina Jalapae, bestanden aus drei Theilen Jalapenseife und einem Theile Kalomel, sind daher wesentlich verschieden von denen der jetzigen Pharmacopöe.

Plumbum aceticum depuratum. Gereinigtes effigsaures Blei.

(Saccharum Saturni dep. Gereinigter Bleizucker. Acetas plumbicus cum Aqua dep.).

Nimm: rohes essigsaures Blei zwölff Theile.  
Löse es auf in

einer hinreichenden Menge heißen destillirten Was-  
ser s,

wobei man hinzumischt

destillirten Essig einen Theil.

Die Flüssigkeit werde filtrirt und in Krystalle gebracht. Das zurückbleibende Fluidum werde, mit Hinzufügung derselben Menge destillirten Essigs, verdampft, damit es von neuem Kry-  
stalle absetze, und die Operation werde wiederholt, so oft farb-  
lose Krystalle erhalten werden. Bewahre sie vorstichtig in gut  
verstopften Gefäßen an einem dunkeln Orte auf.

Krystalle, welche in Wasser aufgelöst einen Bodensatz fal-  
len lassen, müssen verworfen werden.

Schon bei Acetum plumbicum ist erwähnt worden, daß die Ver-  
bindung des Bleiorids mit der Essigsäure in flüssiger Gestalt als Blei-  
essig bereits dem Basilus Valentinus im 14. Jahrhundert be-  
kannt war, er kannte aber auch die feste Verbindung, den Bleizucker,  
gleichfalls. Dieses Präparat, welches anfangs bloß von Chemikern be-  
reitet worden, wurde später in eigenen Fabriken in Holland, England,  
Frankreich und Deutschland gewonnen. Das Verfahren, welches hierbei  
befolgt wird, ist im 1. Th. S. 792. angegeben worden.

Dieses Salz muß aber durch Auflösen und Umkrystallisiren zum  
medizinischen Gebrauche gereinigt werden. Die Auflösung geschieht in  
destillirtem Wasser mit einem Zusatze von destillirtem Essig, weil das  
künstliche Salz häufig schon durch Verwitterung einen Theil seiner Essig-  
säure verloren hat, und daher nicht ganz auflöslich in reinem Wasser ist.

Das essigsaure Bleioryd schießt, schnell erkaltet, in Nadeln, und lang-  
sam erkaltet, in großen platten, vierseitigen Prismen an. Es hat einen  
süßen und nachher zusammenziehenden Geschmack, und wird sowohl vom  
Wasser als von Alkohol aufgelöst; von Wasser erso:rt es bei mittlerer  
Temperatur nur 2 Th. zur Auflösung. Bei einer erhöhten Temperatur  
schmilzt es in seinem Krystallwasser. In trockner Luft satiscirt es, und  
wird nach einiger Zeit von der Kohlensäure der Luft zum Theil zersezt,  
wobei Essigsäure verdampft. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure  
zerfällt es zum Pulver, und verliert sein Krystallwasser gänzlich. Es wird  
durch Destillation zersezt, und giebt eine bedeutende Menge der ätherarti-  
gen Flüssigkeit (Spiritus Saturni der Alten), die sich gewöhnlich bei der  
Zersezung essigsaurer Metallsalze bildet, aber diese wird hier ziemlich frei  
von eingemischter Essigsäure erhalten. Mit Schwefelsäure destillirt, läßt

es die Essigsäure fahren. Es färbt den Weilsensaft grün, und zeigt selbst diese Eigenschaft, wenn es auch, aus der sauren Flüssigkeit krystallisirt, wegen der den Krystallen anhängenden freien Säure, Lackmuspapier röthet. Durch kohlen-saure Alkalien wird es weiß, durch Schwefelwasserstoffgas schwarz niedergeschlagen. Der durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze erzeugte weiße Niederschlag ist in wenig Salpetersäure unauflöslich. Das krystallisirte Salz besteht nach Berzelius aus 58,71 Bleioryd, 26,97 Essigsäure und 14,32 Wasser; ist also zusammengesetzt aus 1 At. Bleioryd (= 1394,498), 1 At. Essigsäure (= 643,186) und 3 At. Wasser (= 112,479 . 3 = 337,437), erhält also die Zahl  $Pb\bar{A} + 3H = 2375,121$ , woraus durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile gefunden wird: Bleioryd 58,71; Essigsäure 27,02; Wasser 14,27. Das wasserleere Salz ist zusammengesetzt aus 1 At. Bleioryd und 1 At. Essigsäure, erhält die Zahl  $Pb\bar{A} = 2037,684$ , und besteht hiernach berechnet aus 68,44 Bleioryd und 31,56 Essigsäure.

Ein reiner Bleizucker muß trocken, völlig weiß und gut krystallisirt seyn; muß sich in  $1\frac{1}{2}$  - 2 Th. Wasser leicht und vollkommen auflösen und nicht basisches essigsaures Bleioryd zurücklassen, welches an der Auflöslichkeit in zugesetzter Essigsäure erkannt wird; sollte Schwerspath beigemengt seyn, so zeigt sich dieser in Säuren unauflöslich. Die Auflösung des Bleizuckers muß durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden, und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit muß beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; sonst waren fremde Salze beige-mischt. Auch Schwefelwasserstoffgas muß alles Feuerbeständige als Schwefelblei ausfällen. Concentrirte Schwefelsäure darf nur essigsaure, nicht salpetersaure u. Dämpfe aus dem Salze entwickeln.

Dieses Salz wirkt wie alle Bleisalze giftig, daher es nur in seltenen Fällen innerlich mit Vorsicht gebraucht wird. Die geeignetsten Gegenmittel gegen Vergiftungen mit Bleisalzen sind Bitter- oder Glaubersalz in reichlicher Menge, wodurch unschädliches schwefelsaures Bleioryd gebildet und zugleich abgeführt wird.

### Plumbum carbonicum. Kohlen-saures Blei.

(Carbonas plumbicus.)

Nimm: rohes essigsaures Blei, so viel als beliebt.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers.

Filtrire und setze hinzu

gereinigtes kohlen-saures Natron, in destillirtem Wasser aufgelöst, so viel als zur Niederschlagung hinreicht.

Den sorgfältig ausgefüßten Niederschlag sondere mit Hülfe eines Filtrums ab und trockne ihn. Bewahre ihn vorsichtig auf.

Er sey von sehr weißer Farbe.

Da das Bleiweiß des Handels nicht selten verfälscht ist, so bereitet man sich ein reines Präparat zur medicinischen Anwendung, bisweilen als äußeres Heilmittel, wenn man auf die vorgeschriebene Weise verfährt, indem das Natron sich mit der Essigsäure, das Bleiorpd mit der Kohlsäure verbindet (vergl. Natrum aceticum). Das kohlsäure Bleiorpd ist übrigens im 1. Th. S. 273. abgehandelt, und es ist auch dort angeführt worden, daß es nach Berzelius besteht aus 83,5 Bleiorpd und 16,5 Kohlsäure, was mit den Analysen von Klapproth: 83,67 Bleiorpd und 16,33 Kohlsäure, und von Chevreul: 83,64 Bleiorpd und 16,36 Kohlsäure, sehr gut übereinstimmt. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Bleiorpd (= 1394,498) und 1 At. Kohlsäure (= 276,457) und erhält die Zahl  $Pb\ddot{O} = 1670,955$ , woraus durch Rechnung 83,46 Bleiorpd und 16,54 Kohlsäure in 100 gefunden wird.

**\*\* Plumbum phosphoricum. Phosphorsaures Blei.**  
(Saturnus phosphoratus.)

Nimm: frisch niedergeschlagenes salzsaures Bleiorpd,  
so viel als du willst.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge kochenden destillirten  
Wassers,

und setze hinzu

phosphorsaures Natron, in destillirtem Wasser  
aufgelöst, so viel als zur Niederschlagung  
erfordert wird.

Den Niederschlag süße mit kochendem Wasser aus, sondere ihn  
mit Hülfe eines Filtrums ab, trockne ihn an einem schattigen  
Orte und bewahre ihn auf.

Es sey von weißer Farbe.

Um dieses vor einiger Zeit zur innern Anwendung empfohlene Bleisalz  
im reinen Zustande darzustellen, muß man sich einer heißen Auflösung des  
Chlorbleies (salzsauren Bleiorpdes) — aus einer Auflösung des essigsauren  
Bleiorpdes durch Chlornwasserstoffsäure frisch gefällt, und mit kaltem Wasser  
ausgewaschen — bedienen. Man setzt die Auflösung des phosphorsauren  
Natrons tropfenweise zu der heißen Lösung des Chlorbleies, so daß die letz-  
tere vorwaltend bleibt, weil im entgegengesetzten Falle nach Mitscherlich

sich doppelt phosphorsaures Natron bildet, während 3 phosphorsaures Bleioryd (d. h. nicht ganz mit Phosphorsäure gesättigtes Bleioryd) niederschlägt. Der Niederschlag ist nach dem Auswaschen ein weißes unauflösliches Pulver. Von Salpetersäure, aber auch von kaustischem Kali und Natron wird es aufgelöst. Das phosphorsaure Bleioryd bildet mit dem salpetersauren Bleioryd leicht Doppelsalze; man muß es daher nicht aus der Auflösung des salpetersauren Bleiorydes niederschlagen. Bei einer höheren Temperatur schmilzt das phosphorsaure Bleioryd, und krystallisirt während des Erhaltens. Schmelzt man eine kleine Kugel davon vor dem Löthrobre, so krystallisirt es im Augenblicke des Gesehens mit gewöhnlich großen und deutlichen Facetten. Im Momente des Gesehens wird die Kugel wieder auf einen Augenblick glühend. Dieses Salz wird bei einer höheren Temperatur von Kohlenpulver äußerst schwierig zersezt, man erhält Phosphor und es bleibt Blei zurück. Die Bestandtheile dieses Salzes sind nach Berthier 77,5 Bleioryd und 22,5 Phosphorsäure; nach Berzelius 76 Bleioryd und 24 Phosphorsäure; es ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Bleioryd (= 2788,996) und 1 Doppelat. Phosphorsäure (= 892,310), erhält also die stöchiometrische Zahl  $Pb^{\cdot}P = 3681,306$ , woraus sich durch Rechnung folgendes Verhältniß der Bestandtheile ergibt: Bleioryd 75,76 und Phosphorsäure 24,24.

Auch das blaure Bleioryd, Cyanblei (*Plumbum hydrocyanicum, Cyanetum Plumbi*) ist als Heilmittel empfohlen worden. Dasselbe wird bei der Vermischung des aufgelösten gereinigten Bleizuckers mit Blutlaugensalz als ein in Wasser unauflösliches Pulver niedergeschlagen.

### Pulpa Prunorum depurata. Gereinigtes Pflaumenmus.

Rohe s Pflaumenmus werde unter Hinzusezung einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers durch ein Haarsieb geschlagen, und in einem zinnernen Kessel zur Consistenz eines etwas dicken Extracts verdampft. Jedem Pfunde Mus werde zugemischt

pulverisirter weißer Zucker zwei Unzen.

Es werde an einem kalten Orte aufbewahrt.

Es muß nicht brenzlich, auch nicht in die saure Gährung übergegangen, noch weniger kupferhaltig seyn, worauf durch eine blanke Messerklinge zu prüfen ist.

### Pulpa Tamarindorum. Tamarindenmus.

Nimm: Tamarinden, so viel du willst.

Koche mit gemeinem Wasser, und reibe es durch ein Haarsieb. Das Durchgeschlagene werde bei gelinder Wärme in einem

Dulfs preuß. Pharmak. II.

674 Pul. ad Erysip. ext. — aëroph. e Natr. carb. acid.

porzellanenen Gefäße zur Consistenz eines etwas dicken Extracts verdampft. Jedem Pfunde Mus mische dann hinzu pulverisirten weißen Zucker zwei Unzen. Bewahre es an einem kalten Orte auf.

Da die Tamarinden sehr viel Säure enthalten, so müssen bei Bereitung des Muses aus denselben kupferne Geschirre durchaus ausgeschlossen bleiben, wenn nicht das Präparat durch Kupfer vergiftet werden soll, worauf man durch eine hineingestellte blanke Messer Klinge oder dadurch prüft, daß man einige Lothe Mus verbrennt, einen Theil der Asche mit Ammoniak, den andern Theil mit Salpetersäure behandelt; ersteres nimmt eine blaue Farbe an, letztere giebt mit Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) einen rothbraunen Niederschlag. Das Verdampfen darf unter fortwährendem Umrühren nur bei gelinder Wärme geschehen, weil sonst sich etwas an dem Boden ansetzen und das Präparat leicht brenzlich werden kann. Dem Verderben, besonders in der Sommerwärme, ist auch dieses Mus leicht unterworfen.

\* \* Pulvis ad Erysipelas externus. Außerlich; es Rothlaufpulver.

Nimm: gepulverte Kreide acht Unzen,  
gepulvertes Wermuthkraut vier Unzen,  
gepulverte Fliederblumen,  
gepulverten rothen Bolus, von jedem zwei Unzen.

Mische.

Wenn es mit Campher verlangt wird, so werden zu jeder Unze Pulver sechs Gran Campher hinzugesetzt.

\* Pulvis aërophorus e Magnesia carbonica. Luftführendes Pulver, Brausepulver, aus kohlensaurer Magnesia.

Nimm: kohlensaure Magnesia zwei Drachmen,  
zerriebene Weinsäure eine halbe Drachme,  
Citronenzucker eine Drachme.

Mische.

\* Pulvis aërophorus e Natro carbonico acidulo. Luftführendes Pulver, Brausepulver, aus säuerlichem kohlensauren Natron.

**Pulvis alterans Plumeri — antiepilepticus 675**

Nimm: zerriebenes säuerliches kohlensaures Natron  
eine Drachme,  
zerriebene Weinsäure,  
gepulberten weißesten Zucker, von jedem zwei  
Scrupel.

Mische.

Bei beiden Brausepulvern ist es erforderlich, Weinsäure anzuwenden, die recht trocken ist, weil Feuchtigkeit der in Berührung kommenden Stoffe die gegenseitige Einwirkung derselben einleitet, welches sich während des Zusammenreibens durch ein schwaches Aufbrausen zu erkennen giebt. Das säuerliche kohlensaure Natron kann ohne Krystallwasser nicht bestehen; um daher die Wirkung desselben soviel wie möglich unschädlich zu machen, reibt man die Weinsäure mit dem Zucker zusammen, und mischt das Natron zuletzt hinzu. Wenn diese Brausepulver mit, am besten etwas warmen, Wasser eingerührt werden, so entsteht ein Aufbrausen, durch die in Gasform entweichende Kohlensäure herbeigeführt, die aus den kohlensauren Salzen durch die Weinsäure ausgetrieben wird, indem sich bei dem ersteren Salze weinsaure Talkerde — ein unlösliches Salz —, im zweiten Falle auflösliches weinsaures Natron bildet.

**\*\* Pulvis alterans Plumeri. Plumer's alterirendes Pulver.**

Nimm: mildes salzsaures Quecksilber,  
pomeranzenfarbenen Spießglauszschwefel,  
von jedem zehn Gran,  
gepulberten weißen Zucker drei Drachmen.

Mische.

Diese chemischen Grundsähen nicht entsprechende Mengung hat in früherer Zeit einen großen Ruf als innerliches Heilmittel gehabt.

**\*\* Pulvis anthelminthicus. Wurmpulver.**

(Pulvis contra vermes.)

Nimm: gepulberte Baldrianwurzel anderthalb Drachmen,  
Salapenwurzel eine Drachme,  
Zittwersaamen eine halbe Unze,  
natronhaltigen Weinstein zwei Drachmen.

Mische.

**\* Pulvis antiepilepticus. Pulver gegen Epilepsie.**

Nimm: gepulberte weiße Mistel zwei Unzen,

676 Pulvis antiepilepticus niger — cosmeticus

gepulverte Päonienwurzel,  
präparirte Muschelschalen, von jedem eine Unze.  
Sie werden gemengt.

Wenn es verlangt wird, kann man hinzusetzen  
Blattgold, so viel als beliebt.

Es ist diese Vorschrift mit der alten Vorschrift zu dem früher sehr  
berühmten Pulvis epilepticus Marchionis, welches auch rothe und weiße  
Korallen u. s. w. enthielt, dem Wesen nach übereinstimmend.

\*\* Pulvis antiepilepticus niger. Schwarzes Pulver  
gegen Epilepsie.

Nimm: gepulverte Päonienwurzel eine Unze,  
— weiße Diptamwurzel,  
— weiße Mistel, von jedem eine halbe  
Unze,  
— Päoniensaamen,  
präparirte Muschelschalen, von jedem zwei Unzen,  
präparirten Bernstein zwei Drachmen,  
rothe Siegelerde eine halbe Unze,  
Kohlenpulver drei Unzen,  
Blattgold, soviel als genug ist.

Pulvis aromaticus. Gewürzhaftes Pulver.

Nimm: gepulverte Zimtcassia zwei Unzen,  
gepulverten ausgeschlaubten kleinen Cardamom ei-  
ne Unze,  
— Ingwer,  
— weißen Pfeffer, von jedem eine halbe  
Unze,

Mische und bewahre es in einem gut verstopften Gefäße auf.

\* Pulvis cosmeticus. Schönheitspulver.

Nimm: ausgeschlaubte bittere Mandeln,  
— süße Mandeln, von jedem ein halbes  
Pfund.

Nachdem sie gut zerstoßen worden, mische hinzu  
in Pulver gebrachten Wallrath eine halbe Unze,  
gepulverte florentinische Veilchenwurzel,

geglätteten weißen Bolus, von jedem zwei Unzen,  
 gepulverte Benzoes,  
 Potaschenkali, von jedem eine halbe Drachme,  
 Pomeranzenblüthenöl,  
 Lavendelöl,  
 Nelkenöl, von jedem fünfzehn Tropfen.

\* Pulvis dentifricius. Zahnpulver.

Nimm: präparirte Musterschalen sechs Drachmen,  
 gepulverte florentinische Weilschenwurzel eine  
 Drachme.

Wenn sie innigst gemengt sind, so gieße darauf eine aus  
 fünf Gran Coccionella,  
 acht Gran gepulvertem Alaun,  
 und  
 einer hinreichenden Menge heißen destillirten Was-  
 sers

bereitete und filtrirte Flüssigkeit, und mische, bis das Pulver  
 von der Flüssigkeit vollkommen angefeuchtet und roth gefärbt  
 seyn wird. Nach dem Austrocknen mische hinzu  
 Nelkenöl drei Tropfen.

\*\* Pulvis dentifricius Hufelandii. Hufeland's Zahnpulver.

Nimm: gepulvertes rothes Sandelholz zwei Drachmen,  
 gepulverten Alaun eine halbe Drachme,  
 gepulverte braune Chinarinde eine halbe Unze,  
 Citronenöl,  
 Nelkenöl, von jedem einen Tropfen.

\*\* Pulvis dentifricius niger. Schwarzes Zahnpulver.

Nimm: gepulverte Myrrhe,  
 zerriebenes abgeknistertes Küchensalz anderthalb  
 Drachmen,  
 gepulverte florentinische Weilschenwurzel zwei  
 Drachmen,  
 — Gewürznelken eine Drachme,

678 Pulvis digestivus Unz. — Ipecacuanhae opiat.

gepulvertes gebranntes Brod,  
Kohlenpulver, von jedem anderthalb Unzen,  
Bergamottendöl,  
Citronendöl, von jedem zwanzig Tropfen.

Mische.

\*\* Pulvis digestivus Unzeri. Unzer's Digestivpulver.

Nimm: kohlensaure Magnesia,  
gepulverten gereinigten Salpeter und  
gepulvertes schwefelsaures Kali, von jedem gleiche Theile.

Mische.

Pulvis Glycyrrhizae seu Liquiritiae compositus.  
Zusammengesetztes Süßholzpulver.

(Pulvis pectoralis. Brustpulver.)

Nimm: gepulverte Sennesblätter, <sup>3 l</sup>  
gepulverte russische oder spanische geschälte Süß-  
holzwurzel, von jedem sechs Unzen,  
gepulverten weißen Zucker drei Pfund, <sup>3 ZIM</sup>  
— gemeinen Anis zwei Unzen, <sup>3 H</sup>  
gereinigten Schwefel vier Unzen. <sup>3 p 3 p</sup>

Sie werden gemischt.

Pulvis gummosus. Gummiges Pulver.

Nimm: gepulvertes Mimofengummi drei Unzen,  
gepulverte russische Süßholzwurzel eine Unze,  
gepulverten weißen Zucker zwei Unzen.

Mische.

Dieses gummige Pulver nimmt mit Recht die Stelle der Species  
Diatragacanthae ein.

Pulvis Ipecacuanhae opiatus. Opiumhaltiges Brech-  
wurzelpulver.

(Pulvis Doweri. Dower's Pulver.)

Nimm: gepulvertes gereinigtes schwefelsaures Kali  
zwei Unzen,  
gepulvertes Opium,

**Pulvis leniens Theden. — pectoralis viridis 679**

gepulverte Brechwurzel, von jedem eine Drachme.  
Menge genau und bewahre es vorsichtig den Verordnungen ge-  
mäß auf.

Zwanzig Gran von diesem Pulver enthalten  $1\frac{1}{2}$  Gran Opium, oder  
ein Gran Opium ist in achtzehn Granen dieses Pulvers enthalten. Der  
Pulvis Ipecacuanhae opiatus der bisherigen Pharmacopoe enthielt in  
zehn Granen ein Gran Opium.

**\*\*Pulvis leniens Thedeni. Theden's linderndes Pulver.**

Nimm: gepulverten gereinigten Salpeter,  
präparirte Austerschalen,  
trocknes Glaubersalz,  
gepulverte Rhabarberwurzel, von jedem gleiche  
Theile.

Mische.

**\*Pulvis Magnesia cum Rheo. Magnesiapulver mit  
Rhabarber.**

(Pulvis pro Infantibus. Kinderpulver.)

Nimm: kohlensaure Magnesia eine Unze,  
Fenchelblzucker eine halbe Unze,  
gepulverte Rhabarberwurzel zwei Drachmen,  
— florentinische Weilchenwurzel an-  
derthalb Drachmen.

Mische.

**\*\*Pulvis opiatus. Opiumhaltiges Pulver.**

Nimm: gummiges Pulver neun Drachmen,  
gepulvertes Opium eine Drachme.

Mische genau.

Das opiumhaltige Pulver enthält in zehn Granen einen Gran Opium.

**\*\*Pulvis pectoralis viridis. Grünes Brustpulver.**

Nimm: gepulverte Senneblätter,  
gepulverten weißen Zucker, von jedem sechs Drach-  
men,  
— gereinigten Weinstein zwei Drach-  
men,

680 Pulvis pectoralis bals. — stomachalis Birkm.

gepulverten Fenchelsamen,

— Anissamen, von jedem eine Drachme.

Mische.

\*\* Pulvis pectoralis balsamicus Wedelii. Wedel's  
balsamisches Brustpulver.

Nimm: gepulverte Süßholzwurzel eine Unze,

— florentinische Beilschenwurzel zwei  
Drachmen,

gereinigten Schwefel eine halbe Unze,

gepulverte Benzoes anderthalb Drachmen,

weißen Candiszucker zwei Unzen,

Anisöl,

Fenchelöl, von jedem zehn Tropfen.

Mische.

\*\* Pulvis Rhei compositus. Zusammengesetztes Rha-  
barberpulver.

Nimm: gepulverte Rhabarberwurzel eine Unze,

gepulvertes schwefelsaures Kali zwei Unzen,

gepulverten Salmiak eine halbe Unze.

Mische.

\* Pulvis sternutatorius. Niesepulver.

Nimm: gepulvertes Majoranfraut drei Unzen,

— Amberkraut,

gepulverte Maiblumen,

— florentinische Beilschenwurzel, von  
jedem eine Unze.

Mische.

\*\* Pulvis stomachalis Birkmanni. Birkmann's Ma-  
genpulver.

Nimm: gepulverte frische Aronswurzel,

— Kalmuswurzel,

— Bibernellwurzel,

— Wintersche Rinde, von jedem eine  
Unze,

**Pulvis stomachalis Dörfli. Resina Jalapae 681**

gepulverte Zimmtcassia eine halbe Unze,  
kohlen-saures Kali drei Drachmen,  
gepulverten weißen Zucker vier Unzen sieben  
Drachmen.

Mische.

**\*\* Pulvis stomachalis Dörfliensis. Dörfli'sches  
Magenpulver.**

Nimm: Alant-, Kalmus-, Vibernell-, Zittwer-, Süß-  
holz-wurzel und Ingwer, von jedem zwei  
Drachmen, Gewürznelken, kleinen Carda-  
mom, Zimmtcassia, englisches Gewürz, Anis,  
Kümmel, Fenchel, Petersiliensaad, Aloë,  
Rhabarber, von jedem drei Drachmen, Mus-  
katblüthe, Muskatnüsse, von jedem eine Drach-  
me, gereinigten Weinstein anderthalb Un-  
zen, Senesblätter zwei und eine halbe  
Unze, Ehrenpreis, Tausendgüldenkrout,  
Cardobenedictenkrout, Raddigbeeren, von  
jedem vier Scrupel, präparirte Austerschalen  
zwei Drachmen, weißen Zucker zehn Unzen.

Mische sämtliche gepulverte Species genau zusammen.

**\* Pulvis temperans. Niederschlagendes Pulver.**

Nimm: gepulvertes gereinigtes schwefelsaures Kali,  
gepulverten gereinigten Salpeter gleiche Theile.

Mische.

Das rothe Niederschlagpulver (*Pulvis temperans ruber*) wird dar-  
gestellt, wenn dem weißen Niederschlagpulver noch der zwölfte Theil  
präparirter künstlicher Zinnober zugefetzt wird.

**Resina Jalapae. Jalapenharz.**

Nimm: Jalapenwurzel, so viel du willst.  
Wenn sie in ein gröbliches Pulver gebracht worden, so gieße  
in einem passenden Gefäße auf  
rectificirten Weingeist, so viel als genug ist,  
damit er die Wurzeln bis auf einen Zoll bedecke. Sie werden  
bei gelinder Wärme acht und vierzig Stunden hindurch digerirt,

ausgepreßt und aufs neue mit einer andern Quantität rectificirten Weingeistes digerirt. Aus den zusammengemischten und filtrirten Tincturen werde, nachdem ungefähr der vierte Theil gemeines Wasser hinzugesetzt worden ist, aus einer sorgfältig gereinigten Destillirblase oder aus einer gläsernen Retorte durch Destilliren der Weingeist abgezogen. Das am Boden sitzende abgesonderte Harz werde mit heißem Wasser abgewaschen, so lange als das Wasser gefärbt abfließt, und im Wasserbade ausgetrocknet in kleine Stangen geformt. Bewahre es vorsichtig auf.

Es sey braunschwarz, gut trocken, in Wasser und in kaltem Aether nicht aufzulösen.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

### Resina Ligni Guajaci. Guajakholzharz.

Zur Bereitung des Jalapenharzes wird die gröblich gepulverte Jalapenwurzel in eine recht reine, gut verzinnte Destillirblase gegeben und mit Weingeist übergossen, so daß dieser etwas darübersteht. Zu der ersten Ausziehung wendet man gern schwachen Weingeist von 35 — 40 Proc. Richter an, weil hierdurch die Wurzel gleichsam besser aufgeschlossen wird, und der bei der zweiten Digestion anzuwendende starke Weingeist von 70 Proc. Richter das Harz, welches jetzt nicht mehr von den schleimigen und extractiven Theilen umhüllt ist, ungehindert auflösen kann. Man setzt den Helm auf die Blase, lutirt und giebt gelindes Destillationsfeuer. Nach 24 — 48 Stunden gießt man die sehr dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit ab, preßt den Rückstand aus, übergießt ihn jetzt, wie erwähnt, mit starkem Weingeiste, und wiederholt die Digestion, nach deren Beendigung man wie vorhin verfährt. Die Wurzel wird jetzt hinlänglich ausgezogen seyn, doch überzeugt man sich hiervon dadurch, daß man eine kleine Probe derselben in einem kleinen Kolben mit Alkohol übergießt und digerirt; ist der Auszug nicht sehr gefärbt und macht er Wasser, in welches man ihn gießt, fast gar nicht oder nur sehr wenig milchig, so ist die Wurzel wegzuzwerfen, im entgegengekehrten Falle aber muß die Ausziehung mit starkem Weingeiste nochmals wiederholt werden. Die zusammengegossenen, durch Absetzenlassen geklärten und filtrirten Tincturen werden mit einem Zusaze von Wasser in die Destillirblase gegeben, und der Weingeist durch Destillation abgezogen, welcher aber einen besondern Geruch angenommen hat, und am besten zu demselben Gebrauche aufgehoben wird. Nach beendigter Destillation findet man das Jalapenharz von der Consistenz eines weichen Zerpenthins in einer braunen Flüssigkeit auf dem Boden der Blase liegen. Man nimmt es heraus, und wäscht es mit heißem Wasser so lange aus, als dieses noch gefärbt wird. Hierauf bringt man das Harz in einer gut verzinnten Pfanne über gelindes Kohlen-

feuer, oder besser in das Wasserbad, und befreit es durch Verdampfen von den wässrigen Theilen, bis eine von Zeit zu Zeit herausgenommene Probe, auf ein kaltes Blech gebracht, nach dem Erkalten sich brüchig zeigt, worauf man die Pfanne vom Feuer entfernt, das Harz noch warm herausnimmt, und es in Stängelchen rollt, die man nach dem Erkalten aufbewahrt. Aus jedem Pfunde guter schwerer Jalapenwurzel erhält man bis 2 Unzen Harz. Hr. Apotheker G u m m i (Buchn. Repert. XXVI. 1827. S. 106.) befolgt folgendes Verfahren: er weicht erst die ganze Jalapenwurzel mit kaltem Wasser ein, läßt sie 3 — 4 Tage liegen, seihet die braun gefärbte Flüssigkeit ab, und gießt nochmals frisches Wasser auf die Wurzel, die dann noch feucht recht klein zerschnitten, getrocknet, und dann gleich mit Weingeist von 65 — 70 Proc. ausgezogen wird. Von 100 Unzen Wurzeln wurden 11½ bis 15 Unzen reines Jalapenharz erhalten.

Sowohl W o l f f als T o r o s i e w i z (Buchn. Repert. XXIX. S. 368. und 384.) haben die Vortrefflichkeit des von G u m m i angegebenen Verfahrens bestätigt, indem nicht nur eine reichlichere Ausbeute an Harz, sondern dieses selbst auch in reinerer Gestalt, nämlich von Ersterem von weißlich grauer Farbe, erhalten wurde.

Ein gutes, wohl ausgewaschenes Jalapenharz hat, wie es gewöhnlich in geraden, länglichen, gedrehten Stängelchen vorrätzig gehalten wird, eine gelblichbraune oder auch dunkelbraune Farbe, ein glanzloses, unebenes, risfiges Ansehen; auf frischem Bruche erscheint es mattglänzend, braungelblich, ist undurchsichtig, völlig trocken, fest, sehr spröde, leicht zerbrechlich und zerreibbar, von dem eigenthümlichen, etwas widrigen Jalapengeruche, besonders wenn es gerieben, erwärmt oder auf glühende Kohlen gestreut wird, und von bitterlich-scharfem, besonders hinten im Halse stark krazendem Geschmacke. Es ist in Alkohol leicht auflöslich. Seine braune Farbe verdankt es einem eigenen braunfärbenden Stoffe, der ihm durch Kochen der geistigen Auflösung mit Blutlaugenkohle oder thierischer Kohle entzogen werden kann, wie M a r t i u s (Kästn. Archiv VI. S. 382.) gezeigt hat, so daß es weiß oder nur gelblich, übrigens unverändert, erscheint, und nach dem Schmelzen gelb wird. Durch Behandlung mit Schwefeläther kann das Jalapenharz in  $\frac{7}{8}$  eines Weich- oder Balsamharzes und in  $\frac{7}{8}$  Hartharz zerlegt werden. Ersteres, aus der ätherischen Auflösung erhalten, ist nach C a d e t d e G a s s i c o u r t (Buchn. Repert. VI. S. 22.) dunkelbraun, in dünnen Lagen durchsichtig, von der Consistenz eines Plasters, fettig und weich anzufühlen, es macht auf dem Papiere einen Fettfleck, wird in der Wärme leicht zersezt, wobei sich ein bituminöser Geruch und eine erstickende Schärfe verbreitet und Kohle zurückbleibt. Von kauftischem Natron wird es aufgelöst, und wird daraus durch Schwefelsäure nicht gefällt. Das zweite ist in Aether unauflöslich, und wird aus der Auflösung in kauftischem Natron von Schwefelsäure mit gelber Farbe gefällt. Das Jalapenharz besteht also aus zwei mit einander vermischten Harzen. Es ist gänzlich, sowohl in Essignapththa als in Essigsäure auflöslich. In Terpenhöl, sowie in andern ätherischen

und fetten Oelen ist es unauslöslich. Eine geistige Auflösung desselben wird durch äzendes Natron nur leicht getrübt, wobei sich ein Quitten-geruch entwickelt, der auch beim Abdampfen bis zur Trockne bleibt. Jalapenharz in Natronlauge durch Hülfe der Wärme aufgelöst und abgeraucht, giebt eine in Wasser und Weingeist unlösliche Jalapenseife von quittenartigem Geruche und ohne purgirende Eigenschaft. Nach Unverdorben sind alle Harze (1. Th. S. 378.) negativ-elektrische Körper, und also auch das Jalapenharz; dieses hat aber nach seinen Versuchen nur eine geringe Sättigungscapacität, nämlich 1,01. Die Bestandtheile des Jalapenharzes sind nach Göbel's Analyse: Kohlenstoff 56,62; Wasserstoff 9,47; Sauerstoff 55,91. Worin aber die purgirende Eigenschaft dieses Harzes beruhe, ist noch zu erforschen. Daß es ein Alkaloid nicht sey, ist im 1. Th. S. 564. erwähnt. Etwa eine stüchtige Säure?

Ein reines Jalapenharz giebt sich durch die angeführten Eigenschaften zu erkennen. Ist es nicht gehörig ausgewaschen, so ist es dunkler von Farbe, fühlt sich klebrig an, wird an der Luft feucht oder ist beständig schmierig; mit kochendem Wasser zusammengerieben färbt es dieses braun, und in Alkohol aufgelöst hinterläßt es einen schleimigen Stoff. Das auf dem Wege des Handels bezogene Jalapenharz kann aber auch verfälscht vorkommen, und ist wirklich nicht selten mit Geigenharz, Pech oder mit einem andern Tannenharze versetzt. Eine solche Verfälschung wird aber schon durch die Eigenschaften, die von denen eines reinen Jalapenharzes mehr oder weniger abweichen, verrathen, indem sein Aussehen dunkler, bisweilen schwarz ist, es sich nur schwer zerbrechen oder zerreiben läßt, nicht so spröde ist u. s. w. Beim Reiben auf Tuch, noch mehr auf glühende Kohlen geworfen, läßt sich der Pech- oder Terpentingeruch erkennen; auch löst Terpenthinöl das etwanige Geigenharz, aber nicht das Jalapenharz auf. Oder: man löst etwas Harz in der möglichst kleinsten Menge Alkohol auf, zersetzt die Auflösung durch Wasser, und träufelt zu der entstandenen milchigen Flüssigkeit langsam erst Kalilauge, bis der Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und dann setzt man noch eine Portion Aetzlauge hinzu. War das Harz rein, so bleibt alles ungetrübt, ist es aber mit Geigenharz verfälscht, so entsteht ein Niederschlag, weil die entstandene Kolophoniumseife zwar in Wasser, nicht aber in äzender Lauge unlöslich ist. Lerchenschwammharz ist in Terpenthinöl vollkommen unlöslich, wird aber durch einen Ueberschuß von Aetzkalilauge, worin es ebenfalls unlöslich ist, nicht gefällt, durch welches Verhalten es also von zugesetztem Geigenharze unterschieden werden kann. Aloë ertheilt dem Jalapenharze einen auffallend bitteren Geschmack.

Das Jalapenharz wird in Pulverform, als Resina Jalapae praeparata, in Pillen, als Jalapenseife u. s. w. zu 4—6 Gran gegeben.

\*Resina Jalapae praeparata. Präparirtes Jalapenharz.  
Nimm: zu Pulver geriebenes Jalapenharz,

Rotulae Menthae piperitae Sapo aromaticus 685

trocken ausgeschlaubte und in eine gleichförmige sehr feine  
Masse zerstoßene süße Mandeln gleiche  
Theile.

Mische.

Durch das Zusammenreiben des Jalapenharzes mit Mandeln wird  
das Ankleben desselben im Schlunde, welches nachtheilig werden kann,  
verhütet, ohne daß die Wirksamkeit geschwächt wird.

\* Rotulae Menthae piperitae. Pfeffermünzkügelchen,  
Pfeffermünzselten.

Nimm: Zuckerzeltchen vier Unzen.

Schütte sie in ein gläsernes Gefäß, welches vorher  
mit dreißig Tropfen Essigäther

und

zwölf Tropfen Pfeffermünzöl,  
gut gemischt durch Schütteln inwendig überzogen worden. Dar-  
auf werde das Gefäß gut geschüttelt, damit die Zeltchen volls-  
kommen befeuchtet werden.

Die nach dieser Vorschrift bereiteten Pfeffermünzselten sind von  
gefälligem Ansehen, angenehmem Geschmacke und von stets gleicher Be-  
schaffenheit. Sie müssen in einem gut verstopften Glase aufbewahrt  
werden, damit nicht die wirksamen Bestandtheile derselben an der Luft  
sich verflüchtigen.

\* Saccharum aluminatum. Alaunzucker.

Nimm: gepulverten Alaun,

— weißesten Zucker gleiche Theile.

Mische.

\* Sapo aromaticus pro Balneis. Aromatische Seife  
zu Bädern.

Nimm: gepulverte weiße spanische Seife vier Unzen,  
Stärkemehl zwei Unzen,

gepulverte florentinische Beilschenwurzel eine  
Unze,

peruvianischen oder indischen Balsam sieben  
Tropfen,

Bergamottendöl,

Citronenöl,

Lavendelöl, von jedem einen Scrupel.

Sie werden gemischt.

**\* Sapo cosmeticus. Putzseife, Schönheitsseife.**

Nimm: gepulverte weißeste spanische Seife drei Unzen,  
— florentinische Beilschenwurzel eine  
Unze.

Lavendelöl eine halbe Drachme,

Bergamottenöl einen Scrupel,

Rosenwasser eine hinreichende Menge.

Mische, daß es eine Kugel werde.

**\* Sapo guajacinus. Guajakseife.**

Nimm: Aetzkalilauge soviel als du willst,  
destillirtes Wasser das Doppelte.

Wenn sie in einem schicklichen Gefäße erwärmt sind, setze nach  
und nach hinzu

gepulvertes Guajakharz,

bis die letzte kleine Portion unaufgelöst zurückbleibt. Dann werde  
die colirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Consistenz einer  
Pillenmasse verdampft.

Sie sey von grünbrauner Farbe, von dem Geschmacke und  
Geruche des Guajakharzes, nicht gar zu sehr alkalisch, mit in  
Wasser grünbrauner klarer Auflösung.

Die mit dem doppelten Gewichte destillirten Wassers verdünnte Aetz-  
kalilauge wird in einer Porzellanschale bis zum gelinden Kochen erhitzt,  
und unter fortgesetztem Umrühren wird gepulvertes Guajakharz in klei-  
nen Portionen hineingestreut, bis der letzte Antheil unaufgelöst bleibt;  
hierauf wird die Auflösung colirt und bei gelinder Wärme zur Pillen-  
massenconsistenz abgedampft. Sie hat jetzt eine dunkelbraune, ins Grün-  
liche sich neigende Farbe, einen scharfen, alkalischen und kratzenden Ge-  
schmack und Geruch nach Guajak. Sie ist in Wasser und Weingeist  
löslich. Wird nur in Pillenform gegeben.

**Sapo jalapinus. Jalapenseife.**

Nimm: Jalapenharz,

geschabte medicinische Seife, von jedem zwei  
Unzen,

rectificirten Weingeist, soviel als erfordert wird, damit sie durch gelinde Digestion aufgelöst werden. Die Auflösung werde zur Consistenz einer Pilsenmasse verdampft, so daß das Gewicht der ganzen zurückbleibenden Masse vier und eine halbe Unze betrage.

Sie sey braungrau, gerieben weißgrau.

Es ist diese Seife ein bloßes Gemenge aus Jalapenharz und medicinischer Seife, welches die angegebene Farbe, einen etwas widrigen, jalapenharzig-seifenhaften Geruch und Geschmack hat, mit Weingeist eine klare, mit Wasser eine schaumige opalisirende Auflösung giebt.

### Sapo medicatus. Medicinische Seife.

Frisch bereiteter ätzender Natronlauge mische in einem irdenem Geschirre hinzu

das Doppelte des frischesten Provençeröls.

Das Geschirre werde an einem temperirten Orte bei Seite gestellt, und die Masse dann und wann emsig mit einem hölzernen Spatel durchgerührt, bis sie gleichförmig erscheint, und dick zu werden anfängt. Dann werde sie in flache hölzerne Kästen ausgegossen, und an einem nicht gar zu warmen Orte bei Seite gestellt. Erhärtet werde sie in kleine Stangen zerschnitten, welche, bei mäßiger Wärme ausgetrocknet, gut aufbewahre.

Sie sey hart, weiß, schlüpfrig, weder ölig, noch gar zu sehr alkalisch, noch ranzig.

Harte Seifen werden nur durch Verbindung der fetten Stoffe mit dem ätzenden Natron gebildet (1. Th. S. 881.), und zwar mit denjenigen Oelen, die in der Kälte leicht erstarren, wie das Baumöl. Diese Verbindung erfolgt vollständig ohne Anwendung äußerer Wärme, und die auf diese Weise dargestellte Seife ist von vorzüglicher Güte, und nicht so leicht dem Ranzigwerden ausgesetzt, nur muß das Gemisch in einer Porzellanschale öfter tüchtig mit einem hölzernen Spatel durchgerührt werden, um die gegenseitige Berührung und Einwirkung der Stoffe auf einander zu befördern, weil sonst das Natron Kohlen säure aus der Luft anzieht, und das kohlen saure Natron zum Verseifungsproceß untauglich ist, daher dann nicht alles Del gebunden wird, und die Seife schmierig, ranzig wird, auch einen widerlichen Geruch annimmt. Es muß hier also das richtige Verhältniß zwischen Natron und Del genau beobachtet werden.

Die medicinische Seife ist eine weiße, feste, im frischen Zustande knetbare Masse, die aber allmählig zu einer harten Masse austrocknet, so daß

sie sich pulvern läßt. Sie hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch, und einen unangenehmen, etwas scharfen Geschmack. Ihre Bestandtheile sind öl- und talglaures Natron und Wasser (ungefähr 6 — 10 Th. Natron, 50 — 70 Th. Del- und Talgsäure und 20 — 30 Th. Wasser). Sie ist in Weingeist und Wasser völlig auflöslich. In Salzlösungen ist sie unauflöslich, und läßt sich mit salzhaltigem Wasser waschen.

Eine gute medicinische Seife muß fast geruchlos seyn, nicht äzend alkalisch schmecken, aber auch keine Delflecke auf Papier machen, und nicht durch metallische Theile, Eisen und Kupfer (von den Geräthen) verunreinigt seyn. Sie wird gewöhnlich in Pillenform gegeben, und muß nicht mit sauren, erdig-alkalischen und metallischen Salzen zusammengebracht werden.

\* Sapo stibiatus. Spießglanzseife.

(Sapo antimonalis.)

Nimm: pomeranzenfarbenen Spießglanzschwefel  
eine Unze.

Löse ihn durch Digeriren auf in  
einer hinreichenden Menge äzender Kalilauge.  
Der Flüssigkeit, die mit  
dem Doppelten destillirten Wassers  
verdünnt und filtrirt worden, setze hinzu  
sechs Unzen gepulverte medicinische Seife.  
Gemischt werden sie bei gelindem Feuer zur Consistenz einer  
Pillenmasse verdampft, wobei man, wenn die Masse noch roth  
ist, hinzusetzt

ätzende Kalilauge, soviel als genug ist,  
daß sie eine weißlich-ashgraue Farbe annimmt. Bringe sie  
sogleich in kleine Gefäße.

Sie sey in Wasser vollkommen auflöslich, auf den Zusatz  
irgend einer Säure werde sie roth, reichlich Schwefelwasserstoff-  
gas ausgebend, von einem nicht gar zu sehr alkalischen Ge-  
schmacke.

Johann Christian Jacobi, Arzt und Apotheker zu Weimar, war  
der erste, welcher behufs seines flüssigen Spießglanzgoldschwefels die Spieß-  
glanzseife bereitete und im Jahr 1757 bekannt machte, daß er die Flüssig-  
keit, woraus sich der Mineralkermes freiwillig abgeschieden hatte, oder eine  
durchs Kochen der Spießglanzleber in Wasser erhaltene filtrirte Lösung, so  
lange einkochte, bis die auf die eine oder die andere Art erhaltene Lauge  
ein Ei trüge; alsdann zu der einen Hälfte der Lauge eine gleiche Menge  
Mandel- oder Mohnöl setze, und beide mit einander unter stetem Umrühren

so lange im Kochen halte, bis sie eine innige Verbindung eingegangen wären, worauf er die zurückgehaltene andere Hälfte der Lauge hinzufüge, alles bei stetem Umrühren mit einem Spatel zur steifen Seifenconsistenz verdunste, und als Spießglanzseife aufbewahre. 1786 schrieb Wiegleb vor, 2 Unzen Schwefelspießglanz und 1 Unze Schwefel in genugsamer Aetzkalilauge durchs Sieden aufzulösen, zur klaren Auflösung 6 Unzen Mandel- oder Provenceröl zu setzen, und beides bei mäßigem Feuer bis zur völligen Consistenz der Spießglanzseife zu verdunsten. Eine ähnliche Vorschrift gab Klaproth 1787 mit etwas veränderten Verhältnissen und dem Zusätze, daß der fertigen Seife noch etwas Aetzkalilauge zugesetzt werden sollte, bis sie eine weißgraue Farbe angenommen hat. 1793 gab Hermbstädt eine Bereitungsweise an, in Folge welcher 5 Unzen trocknes Aetznatron in 16 Unzen Wasser gelöst, diese Auflösung durch Kochen mit einer Unze Spießglanzschwefel und hierauf mit 5 Unzen Provenceröl verbunden, und nach dem Durchseihen bis zur steifen Consistenz verdunstet werden sollten. 1799 machten endlich die Herausgeber der Pharmacopoea Borussica die noch jetzt beibehaltene Vorschrift zur Bereitung der Spießglanzseife bekannt. Duflos (Berl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 215.) hat neuerlichst eine Vorschrift mitgetheilt, die an sich zweckmäßig ist und Beachtung verdiente. Eine dauerhafte Verbindung wird jedoch nach keiner Vorschrift erhalten, und es würde für den medicinischen Heilapparat kein wesentlicher Verlust seyn, wenn dieses so wenig haltbare Präparat allmählig aus dem Gebrauche verschwände.

Die Auflösung des Goldschwefels in Aetzkalilauge erfolgt unter dem bei Liquor Saponis stibii angegebenen Verfahren, auch ist der chemische Proceß ganz derselbe, daher hier nur darauf verwiesen werden kann. Das gebildete Doppelsulphuretum, aus Schwefelkalkium und Schwefelspießglanz, ist, wie dort erwähnt worden, in Wasser auflöslich, läßt sich mit der zugesetzten medicinischen Seife vermischen, erleidet jedoch schon während des Abdampfens durch den Einfluß der Luft eine theilweise Zersetzung, wodurch Goldschwefel ausgeschieden wird, und die Masse sich färbt; durch zugesetzte Aetzlauge wird der erstere wieder aufgelöst, und die Farbe verschwindet. Ist bei der Aufbewahrung der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgeschlossen, so wird das Schwefelkalkium und zugleich das Schwefelstibium durch den Sauerstoff der Luft gänzlich zerlegt, Kali und Spießglanzoryd werden gebildet und Schwefel ausgeschieden; die Seife löst sich nun nicht mehr völlig auf, Säuren entbinden wenig oder gar kein Schwefelwasserstoffgas, schlagen wenig oder gar keinen Goldschwefel, sondern etwas Spießglanzoryd nieder. Einen zu großen Gehalt an Aetzkali entdeckt der ägende Geschmack.

Die Spießglanzseife wird in Pillen gegeben, doch müssen auch diese in einem zugestopften Glase vor dem Zutritte der Luft geschützt werden.

690 Sapo terebinthinatus Serum Lactis dulcificat.

\* Sapo terebinthinatus. Terpenthinhaltige Seife.  
(Balsamum Vitae externum. Neufferlicher Lebensbalsam.)  
Nimm: gepulverte weiße spanische Seife,  
Terpenthindl, von jedem ein Pfund,  
Fohlensaures Kali aus der Potasche zwei  
Unzen.

Sie werden genau gemischt, daß es eine salbenähnliche gelbliche  
Masse werde.

Es ist diese Seife eine gleichförmige Mischung, welche die Starke'sche  
Seife (siehe Oleum Terebinthinae rectificatum) vertreten kann, und in  
einer gut mit Blase verbundenen Krufe aufbewahrt werden muß.

\* Serum Lactis dulce. Süße Molken.

Nimm: ausgetrockneten Kälbermagen eine halbe Unze.  
Gieße auf

kaltet gemeines Wasser sechs Unzen,  
und stelle es zehn oder zwölf Stunden hindurch bei Seite.  
Eine Unze von dieser Flüssigkeit setze hinzu  
neun Pfunden frischer Kuhmilch.

Dann setze es einer gelinden Wärme aus, und digerire, bis  
die Coagulation erfolgt ist. Endlich gieße die Flüssigkeit klar  
ab und colire.

(Vergl. 1. Th. S. 945.)

\* Serum Lactis dulcificatum. Versüßte Molken.

Nimm: Kuhmilch drei Pfund.

Koche und gegen das Beginnen des Aufwallens setze hinzu  
gereinigten Weinstein eine Drachme.

Nach erfolgter Gerinnung colire die halb wiedererkaltete Flüssigkeit,  
und koche sie mit  
einer hinreichenden Menge zu Schaum geschlagenen  
Eiweißes

bis zur Gerinnung des Eiweißes. Dem Durchgeseihten setze  
hinzu  
präparirte Austerschalen, so viel als zur Neu-  
tralisation der Säure erfordert wird,  
und filtrire. Wenn

\*Serum Lactis acidum, saure Molken,  
verlangt werden, so wird ohne Zusatz von präparirten Auster-  
schalen filtrirt.

Auf ähnliche Weise werde bereitet:

\*Serum Lactis aluminatum. Alaunmolken,  
wobei man statt des gereinigten Weinssteins eine Drachme  
gepulverten rohen Alauns anwendet, sowie auch

\*Serum Lactis tamarindinum, Tamarindenmolken,  
wobei man statt des gereinigten Weinssteins eine Unze Ta-  
mariudenmus anwendet.

(Vergl. 1. Th. S. 616.)

\*Sinapismus. Senfpflaster.

Nimm: gepulverten schwarzen Senf eine Unze,  
Roggenmehl eine halbe Unze,  
Essig, so viel als genug ist,  
daß es ein Pflaster von etwas weicher Consistenz werde.

\*Solutio arsenicalis. Arsenikauflösung.

(Solutio Fowleri. Fowler's Solution.)

Nimm: weißen Arsenik,  
kohlen-saures Kali aus dem Weinssteine, von  
jedem vier und sechzig Gran,  
destillirtes Wasser acht Unzen.

Roche in einem gläsernen Gefäße bis zur vollständigen Auflösung  
des Arsens. Der erkalteten, und wenn es nöthig seyn sollte,  
filtrirten Auflösung setze hinzu

zusammengesetzten Angelikspiritus eine  
halbe Unze,

destillirtes Wasser, so viel als erfordert wird,  
daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit zwölff Unzen betrage.

Dispensire sie vorsichtig den Verordnungen gemäß.

Anmerkung. Aunderthalb Drachmen enthalten einen Gran  
Arsenik.

In dieser Auflösung ist die arsenige Säure mit dem Kali verbunden,

## 692 Species aromaticae — ad Decoct. Lignor.

und dieses arsenigsäure Kali (Kali arsenicosum), welches auch bisweilen für sich in der Auflösung verordnet wird, erhält man dadurch, daß man den weißen Arsenik mit dem aufgelösten kohlensäuren Kali in der Wärme behandelt, die Auflösung filtrirt, und zur Trockne verdampft, wodurch man eine gelbe klebrige, etelhaft riechende Masse erhält, welche auch zweckmäßig im aufgelösten Zustande aufbewahrt werden kann, jedoch so, daß die Menge des aufgelösten Salzes genau bekannt ist.

### Species aromaticae. Aromatische Species.

(Loco Specierum pro Cucuphis.)

Nimm: Majoranfraut,  
Rosmarin kraut,  
Feldkümmel,  
Thymian,  
Lavendelblumen, von jedem zwei Unzen,  
Gewürznelken eine Unze.

Klein geschnitten und vom Pulver gereinigt werden sie gemischt.

Diese Vorschrift weicht von der der bisherigen Pharmakopöe darin ab, daß Pfeffermünzkraut und Kubeben, von dem ersteren zwei Unzen, von den letzteren eine Unze, jetzt weggelassen sind, und daß die Species früher ein gröbliches Pulver darstellen sollten.

### Species ad Cataplasma. Species zum Breiumschlage.

Nimm: Pappelblätter,  
Altheeblätter,  
Melilotenkraut mit Blumen,  
Leinsaamen, von jedem gleiche Theile.

Gröblich gepulvert werden sie gemischt.

Die ältern Species ad Cataplasma bestanden aus gleichen Theilen Pappelkraut, Melilotenkraut, gemeinen Kamillenblumen, Altheewurzel und Leinsaamen.

### Species ad Decoctum Lignorum. Species zum Holzdecocte.

Nimm: Guajaholz zwei Pfund,  
Klettenwurzel,  
Seifenwurzel, von jeder ein Pfund,  
russische Süßholzwurzel,

Species ad Enema — — Infusum pectorale 693

Sassafrasholz, von jedem ein halbes Pfund.  
Zerschnitten werden sie gemischt.

\* Species ad Enema. Species zum Klysiere.

Nimm: Altheekraut zwei Pfund,  
gemeine Kamillenblumen ein Pfund,  
Leinsaamen ein halbes Pfund.  
Zerschnitten und zerstoßen mische sie.

Species ad Fomentum. Species zur Bähung.

Nimm: Hopfen ein Pfund,  
gemeine Kamillenblumen,  
Lavendelblumen,  
Rosmarinkraut,  
Feldkümmel, von jedem drei Unzen.  
Zerschnitten werden sie gemischt.

Hier sind drei Unzen Rainfarntkraut weggelassen worden.

Species ad Gargarisma. Species zum Gurgelwasser.

Nimm: Altheekraut,  
Fliederblumen,  
Malvenblumen, von jedem ein gleiches Gewicht.  
Zerschnitten mische sie.

Die Species ad Gargarisma der bisherigen Pharmacopöe bestanden aus: Altheekraut und Salbei, von jedem sechs Unzen, Fliederblumen und weiße Bibernellwurzel, von jedem drei Unzen.

Species ad Infusum pectorale. Species zum Brust-  
aufgusse.

Nimm: Altheewurzel vier Unzen,  
spanische oder russische Süßholzwurzel an-  
derthalb Unzen,  
florentinische Weilsenwurzel eine halbe  
Unze,  
Huslattigblätter zwei Unzen,  
Klatschrosen,  
Wollkrautblumen,

694 Species resolventes Spiritus Angelicae compos.

Sternanis, von jedem eine Unze.  
Zerschnitten werden sie gemischt.

Hier sind bloß die Verhältnisse der Ingredientien etwas abgeändert.

Species resolventes. Zertheilende Species.

Nimm: Melissenkraut,  
gemeinen Dost ohne Stengel, von jedem sechs  
Unzen,  
gemeine Kamillenblumen,  
Lavendelblumen,  
Fliederblumen, von jedem zwei Unzen.

Zerschnitten mische sie.

In diesen Species ist das Barmuthkraut der bisherigen Pharmakopöe durch Melissenkraut ersetzt worden.

Species ad suffiendum. Species zum Räuchern.

(Species pro fumo.)

Nimm: Weihrauch,  
Benzö,  
Bernstein, von jedem ein halbes Pfund,  
Lavendelblumen zwei Unzen.

Zerstoßen und zerschnitten mische sie.

\*\* Species viscerales pro clismate Kaempfi. Kämpf's

Visceralispecies zum Klystiere.

Nimm: Löwenzahnkraut,  
Löwenzahnwurzel,  
Baldrianwurzel,  
Queckenwurzel,  
weißen Andorn,  
gemeine Kamillen, von jedem eine Unze.

Zerschnitten mische sie.

Spiritus Angelicae compositus. Zusammengesetzter  
Angelikspiritus.

(Loco Spiritus theriacalis.)

Nimm: Angelikwurzel ein Pfund,

**Spiritus camphoratus — Formicarum 695**

Lachenknoblauchkraut ein halbes Pfund,  
Baldrianwurzel,

Wachholderbeeren, von jedem drei Unzen.

Zerschnitten und zerstoßen setze ihnen in einer Destillirblase hinzu  
rectificirten Weingeist sechs Pfund,  
Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Durch Destilliren werden sechs Pfund abgezogen.

In diesen löse auf

Campher anderthalb Unzen.

Er sey klar und werde durch zugesetztes Wasser stark getrübt.

**Spiritus camphoratus. Campherspiritus.**

Nimm: Campher eine Unze,

rectificirten Weingeist ein Pfund.

Sie bleiben an einem kalten Orte stehen, bis der Campher auf-  
gelöst seyn wird.

Er sey klar und lasse durch zugegossenes Wasser Campher  
ausscheiden.

**\* Spiritus camphorato-crocatus. Campherhaltiger  
Safranspiritus.**

Nimm: Campherspiritus zwölf Theile,

Safrantinctur einen Theil.

Sie werden gemischt.

**Spiritus Cochleariae. Löffelkrautsspiritus.**

Nimm: frisches blühendes Löffelkraut zwölf Pfund.

Zerschnitten gieße auf

rectificirten Weingeist sechs Pfund,

Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Es werden sechs Pfund überdestillirt.

**Spiritus Formicarum. Ameisenspiritus.**

Nimm: frisch gesammelte von den Baumabfällen gereinigte

Ameisen zwei Pfund,

rectificirten Weingeist,

Brunnenwasser, von jedem vier Pfund.

Durch Destilliren ziehe bei gelindem Feuer vier Pfund ab.

696 Spiritus Lavandulae — Mastiches compositus

Spiritus Lavandulae. Lavendelspiritüs.

Nimm: Lavendelblumen ein Pfund,  
rectificirten Weingeist vier Pfund,  
Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Nach einer Maceration von vier und zwanzig Stunden ziehe  
durch Destilliren vier Pfund ab.

Auf dieselbe Weise sind zu bereiten:

Spiritus Juniperi, Wachholderspiritüs,  
aus den Beeren,

— Rorismarini, Rosmarinspiritüs,

— Serpylli, Feldkümmelspiritüs.

\*\* Spiritus Lavandulae compositus. Zusammenge-  
setzter Lavendelspiritüs.

Nimm: Lavendelspiritüs drei Pfund,  
Rosmarinspiritüs ein Pfund,  
zerstoßene Zimmtcassie,

— Muskatnüsse, von jedem eine halbe  
Unze,

geraspeltes rothes Sandelholz eine Unze.

Digerire zehn Tage hindurch und colire.

Spiritus Mastiches compositus. Zusammenge-  
setzter Mastixspiritüs.

(Spiritus matricalis.)

Nimm: Mastix,

Myrrhe,

Weihrauch, von jedem drei Unzen,

rectificirten Weingeist sechs Pfund.

Macerire vier und zwanzig Stunden hindurch, und  
ziehe durch Destilliren vier und ein halbes Pfund ab.

Anmerkung. Alle destillirte Spiritüs, welche in gut ver-  
stopften Gefäßen aufzubewahren sind, müssen klar und farblos  
seyn, und den Geruch des Stoffes, über welchen sie destillirt  
worden sind, stark verbreiten.

\* Spiritus Mindereri. Minderer's Geist.

Nimm: effigsaure Ammoniakflüssigkeit,  
destillirtes Wasser gleiche Theile.

Mische.

Spiritus muriatico-aethereus. Salzätherweingeist.

(Spiritus Salis dulcis. Versüßter Salzspiritus.)

Nimm: salzsaures Natron sechzehn Unzen,  
gepulverten Braunstein sechs Unzen.

In eine Retorte geschüttet setze hinzu  
rohe Schwefelsäure zwölf Unzen,  
die vorher mit

acht und vierzig Unzen höchst rectificirten  
Weingeistes

vorsichtig gemischt worden sind. Es werden sechs und dreißig  
Unzen abdestillirt. Wenn Salzsäure oder salzsaures Mangan  
zugegen seyn sollte, so rectificire das Destillat über  
eine Unze gebrannte Magnesia.

Es werde in gut verstopften Gläsern aufbewahrt.

Er sey klar, sowohl farblos als auch frei von Salzsäure  
und salzsaurem Mangan, was durch salpetersaure Silber- und  
kohlen-saure Kaliauslösung erkannt wird. Spec. Gew. = 0,835  
— 0,845.

Schon Raimund Lull im 13. Jahrhundert und Isak Holland  
im 15. Jahrhundert sollen eines versüßten Salzgeistes gedacht haben; allein  
erst von Basilus Valentinus im 15. Jahrhundert wurde das Ver-  
fahren zur Darstellung desselben beschrieben, zufolge dessen über 2 Th.  
Salzsäure 1 Th. Weingeist abgezogen, auf den Rückstand wieder 4 Th.  
Weingeist gegeben, überdestillirt und nach nochmaliger Wiederholung dieser  
Arbeit die zusammengegoßenen Destillate gegen einen halben Monat digerirt  
werden sollten. Derselbe stellte auch auf eine andere Art, durch Destilla-  
tion des Weingeistes mit Spießglaubutter, den versüßten Salzgeist dar.  
Glaubert, vorzüglich in der Mitte des 17. Jahrhunderts wirkend, wollte  
auf eine sonderbare Art die Versüßung der Salzsäure bewirken: 1 Th. con-  
centrirte Salzsäure und 4 bis 6 Th. Weingeist wurden mit einander ge-  
mischt, hierauf das Gemische angezündet, und nachdem das Verbrennen auf-  
gehört hatte, wieder die vorige Menge Weingeist auf den Rückstand gegos-  
sen und das Gemisch wieder angezündet, durch welches Verfahren er Salz-  
äther gewonnen haben will. Indessen führt er doch auch an, durch Destil-

lation einer über Galmei abgezogenen Salzsäure und recht reinen Weingeist eine Art Aether erhalten zu haben. Auf eine richtigere Art suchte Boerhaave 1732 den versüßten Salzgeist durch Destillation eines Theils concentrirter Salzsäure mit 5 Th. Weingeist und wiederholtes Abziehen des Destillats über den Rückstand darzustellen, und den erhaltenen stüchtigen, öligen, wohlriechenden und balsamischen, aber noch freie Säure enthaltenden Geist nennt er *Sal volatilis oleosus, acidus, fragrantissimus, balsamicus laudatissimae virtutis*. Dieses Verfahren Boerhaave's wurde späterhin von mehreren ältern Dispensatorien als Vorschrift aufgenommen. Vielen wollte indeß, obgleich sie das Mischungsverhältniß beider Substanzen auf mannigfaltige Weise abänderten, diese Verfahrungsart zur Gewinnung einer völlig versüßten Salzsäure nicht ausreichen, so daß man an der Möglichkeit eines wahren versüßten Salzgeistes zu zweifeln anfing. Auch Neumann, der 1757 Boerhaave's Darstellungsmethode anführte, wollte dieselbe nicht gelingen, und er rieth, aus abgeknistertem Kochsalze durch starkes Vitriolöl die Salzsäure zu entwickeln, sie in dem in einer Vorlage befindlichen Alkohol zu treiben, und hierauf den salzsäurehaltigen Weingeist mit der Vorsicht, daß zuletzt keine Säure mehr übergebe, zu destilliren. Durch wiederholtes Abziehen von frischem Weingeiste über den Rückstand könne man die Säure endlich ganz versüßen. Heinrich Pott versuchte es 1759, gleich Basilius Valentinus, nicht nur durch Hülfe der Spießglanzbutter, sondern auch sogar der Oxyment- oder Arsenikbutter, durch Distillation mit Weingeiste die versüßte Salzsäure zu erlangen, nachdem er nach Boerhaave's Vorschrift keinen säurefreien versüßten Salzgeist hatte erhalten können. 1757 machte Baumé sein Verfahren bekannt, welches darauf beruhte, daß die aus geglühtem und gepulvertem Kochsalze durch die stärkste Schwefelsäure ausgetriebene gasförmige Salzsäure mit den aus einem andern Ballon verflüchtigten Weingeistdämpfen vereinigt wurde; nach vorheriger einmonatlicher Digestion soll man hieraus einen wahren citronengelben Aether erhalten. Verschiedene andere von mehreren Chemikern, als Nouelle, Spielmann, Wiegleb u. A. angestellte Versuche gaben eben so wenig befriedigende Resultate, bis Scheele, der im J. 1774 die oxydirte Salzsäure (das Chlor) entdeckt hatte, wahrnahm, daß wenn ein Gemisch von Salzsäure und Braunstein mit Weingeiste in Berührung gesetzt werde, ein der versüßten Salpetersäure ähnlicher Geruch entstehe, welche Wahrnehmung zur Gewinnung der versüßten Salzsäure auf einem andern Wege Veranlassung gab. Westrum b stellte jetzt (1781) Versuche über diesen Gegenstand an, und gab dann folgendes von ihm beobachtete Verfahren an. Er nahm 4 Loth Kochsalz und 2 Loth gepulverten Braunstein, übergieß diese mit einem Gemische aus 6 Loth Weingeist und 2 Loth englischem Vitriolöl, und zog beim gelindesten Feuer 4 Loth einer angenehm riechenden Flüssigkeit, deren Annehmlichkeit er durch nochmaliges Rectificiren verbesserte, über, welcher noch 1 Loth in fetten Streifen gehender folgte, aus der sich durch Wasser wenige Tropfen eines in Wasser zu Vo-

den sinkenden hellgrünen Oels, späterhin schweres Salzöl genannt, abscheiden. Die Verfabrungsart Westrumb's wurde gleich darauf von Crell geprüft, und von ihm für sicher und empfehlenswerth erklärt. Auch Scheele stellte 1782 Versuche über den Salzäther an, die aber erst 1784 in Deutschland bekannt wurden. Auch er stellte vermittelst Mischungen aus Kochsalz, Schwefelsäure, Braunstein und Weingeist, und aus Salzsäure, Braunstein und Weingeist, versüßte Salzsäure und zum Theil zu Boden sinkendes, zum Theil oben auf schwimmendes Oel dar. Scheele fand auch zuerst, daß der durchs Schütteln mit geistiger Kaliauflösung und nachherige Rectification völlig von freier Säure befreite Salzäther beim Vermischen mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag von salzsaurem Silber bilde, daß dieses aber beim Abbrennen des Salzäthers in Berührung mit salpetersaurem Silber in bedeutender Menge gebildet werde. Dehne fand bei seinen vielfältigen Versuchen, 1783, gleichfalls, daß zur Bildung des Salzöls Braunstein absolut nothwendig sey, und daß neben dem schweren Salzäther sich auch etwas eines leichtern bilde. Das Bestehen des letzteren, nämlich eines leichten Salzäthers, wurde jedoch von Westrum u. A. bezweifelt und bestritten, von Hermbstädt 1793, von Schrader, Klaproth 1796 indessen wieder bestätigt und bewiesen, daß durch Destillation des Alkohols mit Libav's Geist, salzsaurem Zinn, sich ein wahrer, mit andern Aetherarten in seinen Eigenschaften übereinstimmender Salzäther darstellen lasse, wenn das Destillat aus gleichen Theilen der genannten Stoffe mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei Zinnoryd sich ausscheidet, und nachher rectificirt werde. Im Jahre 1799 nahmen die Herausgeber der Pharmacopoea Borussica Westrum b's Vorschrift auf, und gaben die auch in der jetzigen Ausgabe vorgeschriebene Bereitungsweise nach denselben Verhältnissen der einzelnen Substanzen an. In demselben Jahre stellte Trommsdorff eine Reihe von Versuchen über die Mischung des schweren Salzöls an, und er fand dasselbe zusammengesetzt aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Salzsäure. Im Jahre 1801 zeigte wieder Wasse in Hameln, daß sich auch aus Salzsäure und Alkohol, wenn erstere im verdichtesten und letzterer im wasserfreien Zustande angewendet werden, ohne alle Zwischenmittel ein wahrer Salzäther bereiten lasse. Diese Angabe wurde von Vielen bestritten, da es Mehreren nicht gelingen wollte, auf diese Weise Salzäther darzustellen. Indessen vertheidigte Wasse die Wichtigkeit seiner Methode, so daß Gehlen 1804 zur Anstellung von Versuchen veranlaßt wurde, deren Resultat Salzäthergas war, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Salzsäure bestehend. 1807 stellte Thénard und beinahe gleichzeitig auch Boullay Versuche über diesen Gegenstand an, durch welche das Bestehen eines wirklichen leichten Salzäthers außer allen Zweifel gesetzt, auch die Bereitungsweise desselben verbessert wurde. Von diesem chemischen Producte, leichter Salzäther genannt, wird weiter unten die Rede seyn. Diesen Namen hat dasselbe erhalten zur Unterscheidung von dem sogenannten schweren Salzäther.

Bei Carbo in diesem Theile ist eine Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff aufgeführt unter dem Namen ölbildendes Gas, und schon dort ist erwähnt, daß diese Verbindung den angeführten Namen wegen ihres Verhaltens zum Chlor erhalten habe. Das Chlor kann sich mit dem ölbildenden Gase in 2 Verhältnissen verbinden, und hierdurch werden 2 Arten von Aether gebildet, nämlich a) Chloräther im Maximum von Chlorgehalt und b) Chloräther mit geringerem Chlorgehalt.

a) Chloräther im Maximum von Chlorgehalt. Er wird gebildet, wenn Chlorgas und ölbildendes Gas in einen großen künstlich abgekühlten Glasballon geleitet werden, und die Zuleitung der Gase so moderirt wird, daß ungefähr ein gleiches Volum von jedem Gase zu gleicher Zeit in den Ballon kommt, wobei sich die Gase condensiren, und eine ölartige oder richtiger ätherartige Flüssigkeit entsteht. Dasselbe Product wird erhalten, wenn man getrocknetes ölbildendes Gas in Antimonsuperchlorid streichen läßt, wobei das Gas unter starker Wärmeentwicklung absorbiert wird, das Superchlorid sich bräunt, die Eigenschaft zu rauchen verliert und den Geruch nach Chloräther bekommt. Wenn man es destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, die sich in zwei Schichten trennt, von denen die obere Chloräther ist, und die untere eine Auflösung von Antimonchlorid in Chloräther. Dieser Chloräther ist farblos. Er hat einen süßlichen aromatischen Geschmack und einen ätherartigen Geruch. Sein spec. Gew. ist 1,22. Er besteht aus gleichen Volumen Chlorgas und ölbildendem Gas und erhält die Zahl  $CH^2 + Cl = 310,242$ , woraus 28,66 ölbildendes Gas und 71,34 Chlor als Bestandtheile gefunden werden.

b) Chloräther mit geringerem Chlorgehalte, ehemals schwerer Salzäther genannt. Dieses ist die zuerst von Scheele dargestellte Verbindung, welche auch in den officinellen Salzätherweingeist eingeht. Man erhält diesen Chloräther, wenn man Chlorgas in Alkohol leitet, und diesen damit sättigt, wobei sich der Aether als ein öartiges Liquidum abscheidet, und durch Zumischen von Wasser scheidet sich der übrige Aether ab, oder wenn Chlorgas von Aether absorbiert und derselbe dann destillirt wird. Man erhält auch diesen Aether, wenn 10 Th. Alkohol, 10 Th. Schwefelsäure, 13 Th. Kochsalz und 6 Th. guter Braunstein mit einander destillirt, das Destillat mit Wasser vermischt, der gefällte Aether zuerst mit etwas alkalischem Wasser und darauf mit reinem Wasser gewaschen wird. Der nach einer dieser Methoden erhaltene Chloräther ist eine farblose öartige Flüssigkeit, von angenehmem Aethergeruche, einem sehr scharfen, etwas bitterlichen, hintennach kühlenden Geschmack, hat 1,134 spec. Gew. bei 12,5° C. und bricht das Licht stärker als Wasser. Er kocht bei niedrigerer Temperatur als Wasser. Er ist leicht entzündlich, verbrennt mit grüner Flamme und dem Geruch nach Salzsäure, und hinterläßt dabei flüssige Salzsäure; durch eine glühende Glasröhre geleitet giebt er Kohle, Kohlenwasserstoff und Salzsäuregas. In Wasser ist er schwer löslich, mit

Alkohol und Aether läßt er sich aber in allen Verhältnissen vermischen. Von Salpetersäure wird er nur sehr schwer, unter Entwicklung von Salzsäure und Chlor, zerstört. Wird er mit einer starken Lauge von Kali vermischt, damit lange geschüttelt und nachher destillirt, so wird er zersezt. Er ist zusammengesetzt aus 2 Vol. ölbildendem Gas und 1 Vol. Chlorgas, erhält hiernach die Zahl  $C^2H^4 + Cl = 399,160$ , und besteht in 100 Th. aus 44,55 ölbildendem Gas und 55,45 Chlor.

Außer diesen beiden Verbindungen des ölbildenden Gases mit Chlor giebt es noch eine ähnliche ätherartige Verbindung desselben Gases mit Chlornasserstoff, ehemals leichter Salzäther genannt. Diese Aetherart kann auf mancherlei Weise erhalten werden; entweder man destillirt gleiche Maßtheile concentrirte Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol und 12 Th. wasserfreiem, fein zerriebenem Kochsalz und destillirt, oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn, Bismuth, Antimon, Arsen oder selbst von Eisen oder Zinn mit Alkohol. Das Wesentlichste bei Vereitung dieser Aetherart besteht in der Abkühlung des Destillats, denn der erhaltene Aether ist bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig. Der Chlornasserstoffäther ist farblos, hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süßlichen, zugleich knoblauchartigen Geschmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Sein spec. Gew. ist nach Thénard bei  $+5^{\circ} C. = 0,774$ . Er ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Aus einer feinen Oeffnung strömen gelassen und angezündet brennt er mit smaragdgrüner Flamme, ohne Rausch und mit starkem Geruch nach Salzsäure. In größerer Masse giebt er eine gelbgrüne rauchende Flamme. Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet wird er, nach Thénard, in Chlornasserstoff und ölbildendes Gas zersezt, die zu gleichen Maßtheilen erhalten werden. Von den Alkalien wird er langsam aber vollständig zersezt, unter Bildung von Chloralkalimetall. Seine Zusammensetzung kann durch  $C^2H^4 + ClH = 405,400$  ausgedrückt werden, und das Verhältniß seiner Bestandtheile ist hieraus berechnet: ölbildendes Gas 45,87 und Chlornasserstoff 56,13.

Die Bildung dieser verschiedenen Aetherarten wird aus dem bei Aether Vorgetragenen deutlich werden. Wenn dort die Aetherbildung als auf der Bildung desjenigen Kohlenwasserstoffes, welchen wir ölbildendes Gas nennen, beruhend bezeichnet wurde, so finden wir hier dasselbe; es wird nämlich Chloräther im Maximum von Chlorgehalt gebildet, wenn Chlorgas und ölbildendes Gas unmittelbar in Berührung gebracht werden; eine andere Aetherart aber, nämlich der Chloräther mit geringerem Chlorgehalt, entsteht, wenn sich das aus einer organischen Verbindung (dem Alkohol) durch Einwirkung des Chlors erst entstehende ölbildende Gas im Entstehungsmoment mit demselben in einem andern Verhältnisse verbindet, welches erfolgt, wenn man Chlorgas in Alkohol leitet, bis dieser damit gesättigt ist. Dieser Bildungsproceß könnte ganz einfach erfolgen, wenn 1 At.



andern Producte in größerer oder geringerer Menge beigemischt sind und zu denen sich hier noch Ehlormangan (salzsaures Manganoxydul) gesellen kann, daher das Destillat über gebrannte Magnesia rectificirt werden muß. Da nun dem Obigen zufolge aus 8 Lt. (wasserfreien) Alkohol durch 12 Lt. Ehlor gebildet werden: 4 Lt. Ehloräther, 4 Lt. Wasser, 8 Lt. Ehlorwasserstoff und 1 Lt. Essigäther, so kann auch nicht die ganze Menge des nach Vorschrift unserer Pharmatopde angewandten Alkohols, von dem ein bedeutender Theil in andere Gebilde umgeschaffen wird, durch Destillation wiedergewonnen, sondern es dürfen nur  $\frac{1}{2}$  desselben abgezogen werden.

Bei der Bildung des Ehlorwasserstoffäthers, wenn nämlich Alkohol mit concentrirter Ehlorwasserstoffsäure destillirt wird, können wir annehmen, daß aus  $C^2H^5O$ , = Alkohol, und  $ClH$ , = Ehlorwasserstoff, entstehen  $C^2H^4 + ClH$ , d. h. Ehlorwasserstoffäther und  $H^2O$ , d. h. Wasser.

Der officinelle Salzätherweingeist, Spiritus muriatico - aethereus, welcher demnach als eine Auflösung des Ehloräthers mit geringerem Ehlorgehalte in Alkohol anzusehen ist, mit einer Beimischung von Essigäther, auch wohl möglicherweise von etwas Ehlorwasserstoffäther, ist eine vollkommen klare, farblose und leichtflüssige Flüssigkeit, hat einen durchdringenden, dem Ehloräther ähnlichen Geruch, und einen süßlich gewürzhaften Geschmack. Spec. Gew. 0,835 — 0,845. Lackmuspapier wird von demselben nicht geröthet, denn wenn er einmal säurefrei war, so wird er nicht wieder sauer. Er wird weder durch salpetersaure Silberauflösung noch durch kohlen-saures Kali getrübt; erstere würde Ehlorwasserstoffsäure, letzteres Mangan-chlorür (salzsaures Manganoxydul) anzeigen. Kohlen-saures Kali muß in demselben nicht feucht werden, oder gar zerfließen. Er muß sich völlig versüßtigen; bleibt hierbei eine Salzmasse zurück, so ist er nicht rectificirt. Mit 3 — 4 Th. Wasser gemischt muß er sich trüben und etwas schwere Salznapftha fallen lassen.

**Spiritus nitrico - aethereus. Salpeterätherweingeist.**

(Spiritus Nitri dulcis. Versüßte Salpetersäure.)

Nimm: höchst rectificirten Weingeist vier und zwanzig Unzen.

Mische sie vorsichtig mit

sechs Unzen roher Salpetersäure.

Aus einer mit einer weiten Vorlage gut verbundenen Retorte werden bei sehr gelindem Feuer zwanzig Unzen abdestillirt; diese rectificire über

eine halbe Unze gebrannter Magnesia, und bewahre sie, mit Zusatz einer kleinen Menge gebrannter Magnesia, in vollgefüllten und gut verstopften kleinen Flaschen an einem kalten Orte auf.

Er sey klar, farblos, und so viel als möglich von Säure frei. Spec. Gew. = 0,840 — 0,850.

Die erste Spur von der versüßten Salpetersäure (*Acidum nitri dulcificatum*) findet man in den Schriften Lull's, der im 13. Jahrhundert lebte. Sein Verfahren war folgendes: Gebrannter Vitriol, Salpeter und Alaun, von jedem 1 Th., gebrannter Weinstein und Zinnober, von jedem  $\frac{1}{2}$  Th., wurden mit 1 Th. alkoholisirten Weingeistes in einer Retorte übergossen und in eine angefeuchtete ins Wasser gelegte Vorlage überdestillirt. Besser war das Verfahren von *Vasilius Valentinus* im 15. Jahrhundert, nämlich einfaches Scheidewasser und Weingeist zu destilliren, welches Verfahren dann, nachdem das Verhältniß beider Stoffe verschiedentlich abgeändert worden, durch *Friedrich Hoffmann*, *Leichmeyer*, *Boerhaave*, *Caspar Neumann*, *Spielmann*, *Bucholz* u. A., auch jetzt noch befolgt wird. Der Salpeteräther wurde im Jahr 1681 von *Kunkel* entdeckt. Nach *Spielmann* soll auch *Snelten* eines solchen Salpeteräthers Erwähnung gethan haben. Diese Entdeckung des Salpeteräthers scheint entweder nicht allgemein bekannt geworden, oder wieder in Vergessenheit gerathen zu seyn, denn die von *Navier* 1742 in Frankreich gemachte Beobachtung der Salpeterätherzeugung in einem behutsam gemachten Gemische von 8 Th. rauchender Salpetersäure und 12 Th. Alkohol, nach ruhigem Stehen in einer in kaltes Wasser oder Eis gestellten Flasche, wobei der Aether oben auf schwamm, wurde für etwas Neues gehalten. Doch auch diese Wiedererfindung des Salpeteräthers scheint ebenfalls nicht bekannt geworden zu seyn, wenigstens nicht in Deutschland, denn als *Sebastiani*, der nach dem Zeugnisse des Professor *Vogel* von *Navier's* Wiederentdeckung des Salpeteräthers nichts wußte, seine Entdeckung dieses Aethers 1746 bekannt machte, hielt man den Salpeteräther ebenfalls für eine neue Entdeckung. Entdeckt war nun zwar der Salpeteräther, jedoch waren die Methoden, ihn zu gewinnen, sehr mangelhaft und unsicher. In den Jahren 1757 und 1763 gab *Baume* folgende, mit der von *Wallerius* früher gegebenen in etwas übereinstimmende, jedoch bessere, aber nicht ganz gefahrlose Vorschrift zur Bereitung des Salpeteräthers: Zu 6 Unzen Weingeist, der in einem ein Pfund fassenden und wohl zu verschließendem Glase befindlich und durchs Stehen in eiskaltem Wasser erkaltet ist, soll man auf 4 bis 5mal 4 Unzen rauchende Salpetersäure schütten, und die sogleich fest verstopfte Flasche in dem durch nachgelegtes Eis kalt gehaltenen Wasser stehen lassen. Nach einigen Stunden erscheine durch überall verbreitete Aetherbläschen die Flüssigkeit undurchsichtig, werde aber am folgenden Tage, nachdem sich die Aetherbläschen auf der Oberfläche gesammelt hätten, wieder klar. Der aufschwimmende Aether betrage 2 Unzen, wenigstens aber doppelt so viel, wenn das Ganze 6 bis 8 Tage ruhig stehen bleibe. 1761 zeigte *Henkel* in Erfurt, daß sich der Salpeteräther auch

durch eine behutsame Destillation gewinnen lasse. Zu dieser Bereitungsmethode wendete hernach Peter Woulf 1768 seinen nach ihm genannten Apparat an, und beschrieb das ganze dabei zu beobachtende weitläufige Verfahren genau, wobei er auf 8 Unzen Weingeist 6 Unzen rauchende Salpetersäure zu nehmen vorschrieb. Praktischer und vortheilhafter war das 1775 von Bognes zu Toulouse mitgetheilte Verfahren, nach welchem Weingeist und schwache Salpetersäure, von jedem ein Pfund, gemischt, in eine Retorte gegeben, und erst 6 Unzen, dann noch 3 Unzen abgezogen wurden, worauf man aus dem ersten Destillate den Aether durch Wasser scheidet, und das letzte als veräfltes Salpetergeist aufbewahren sollte. Eines diesem ähnlichen Verfahrens, wobei 12 Unzen Alkohol und 4 Unzen rauchende Salpetersäure mit einander gemischt, destillirt und der ganze Proceß in 1½ Stunden geendigt wurde, bediente sich Mitouard. Ein anderes ergiebigeres Verfahren beschrieb Black in Edinburg im J. 1769, das aber erst durch Crell 1778 mitgetheilt wurde, und darin bestand, daß man in eine enge hohe, 24 Unzen Wasser fassende Glasflasche, die sich mit einem eingeschliffenen Stöpsel genau verschließen läßt, und in einem andern Gefäße mit kaltem Wasser festsetzt, durch eine lange gläserne Röhre oder neue Tabakspfeife vorsichtig 5 Unzen der stärksten Salpetersäure so eingießt, daß die obern Seitenwände nicht berührt werden, dann 1½ Unzen destillirtes Wasser tropfenweise auf den Rand der Flasche fallen läßt, daß es ganz langsam immer an der Seite derselben herabrinnt, und unvermischt über der Säure stehen bleibt, und wenn darauf mit gleicher Behutsamkeit noch 6 Unzen Weinalkohol auf die Oberfläche des Wassers gebracht sind, die Flasche mit ihrem Stöpsel genau verschließt, und alles ruhig stehen läßt. Jetzt werden sich allmählig folgende Erscheinungen zeigen: Wo die Säure mit dem Wasser in Berührung steht, wird sie grün, nach und nach grünlichblau, es steigen Bläschen aus der Säure durchs Wasser zum Alkohol, die allmählig größer werden, und unter schwachem Geziße sich immer schneller empordrängen; die ganze Säure nimmt eine gelbe, dann blaue Farbe an, es entstehen in dieser, wie im Wasser, streifige Wolken oder Flocken, und endlich nach 24 bis 30 Stunden wird das Blasenauftreten seltener, alles hellel sich wieder auf, die Farbe der Säure verschwindet allmählig, und der gelbliche oder grünliche Aether sammelt sich auf der Oberfläche. Wenn sich der Aether nach 48 bis 72 Stunden auf der Flüssigkeit nicht mehr vermehrt, so muß man ihn schnell abscheiden und reinigen. Er wird gewöhnlich so viel als die angewendete Säure an Gewicht betragen.

Diese Black'sche Methode wurde gleich nach ihrer Bekanntmachung von vielen Chemikern geprüft und als gut bestätigt, besonders durch Göttling, durch Hempel, Dehne, Hahnemann, Hagen, Dollfus, Leonhardi, Westrumb. Dehne goß bei kalter Temperatur zu 2 Pfund Alkohol, der in einer Tubulatrete mit angekittetem Ballon enthalten war, alle 4 Stunden tropfenweise 1 Loth rauchende Salpetersäure, erwartete das Ende des nach dem Hineintragen des 13. Lothes entstehenden

Blasenwerfens, wobei gegen eine Unze Aether überging, und setzte das Eintröpfeln nur früh und Abends jedesmal mit  $\frac{1}{2}$  Loth Säure fort, bis am 12. Tage 1 Pfund 5 Unzen Säure hinzugekommen waren. Den bis jetzt gebildeten Aether schied er ab, und fand dessen Gewicht 17 Unzen. Zur übrigen Flüssigkeit setzte er von neuem so lange  $\frac{1}{2}$  Loth Säure hinzu, bis die zuletzt einfallenden Tropfen wie grüne Perlen erschienen, welcher Zeitpunkt bei 5 Unzen eintrat, und wobei noch 2 Unzen und 3 Drachmen Aether erhalten wurden. Im Jahre 1781 gaben die Herausgeber des Dispensatorii Borusso-brandenburgici folgende Vorschrift: Man soll eine beliebige Menge mäßig starker, nicht rauchender Salpetersäure (doppeltes Scheidewasser) in eine zu verschließende Flasche geben, und zu solcher eben soviel als sie beträgt, Alkohol gießen, so daß letzterer darüber stehen bleibt; hierauf soll man das Ganze verstopft 4 Tage an einen kühlen Ort stellen, darauf den obenauf schwimmenden Aether abscheiden, mit Wasser waschen und aufbewahren. Heye erhielt nach dieser Methode von 12 Unzen Alkohol 8 Unzen Aether. 1781 machte Voigt zu Erfurt folgendes Verfahren bekannt: Er that 12 Unzen trocknen gereinigten Salpeter in eine gläserne Tubulatreorte, legte die Retorte in eine Sandtabelle, und goß, nachdem er einstweilen eine Vorlage unlutirt vorgelegt hatte, auf den Salpeter durch den Tubulus der Retorte eine vorher mit aller Behutsamkeit bereitete Mischung aus 5 Unzen englischem Vitriolöle und 8 Unzen höchst rectificirtem Weingeiste, wodurch er ohne Hitze schon einige Unzen Aether erhielt, und aus dem durch Wärme übergetriebenen Destillate noch durch Wasser  $2\frac{1}{2}$  Unzen Aether abschied. Durch wiederholte Destillationen mit frischem Weingeiste und wenig Schwefelsäure wurde noch etwas Salpeteräther und Salpeterätherweingeist erhalten. Weitrumb, 1788, mischte 5 Pfund Alkohol mit 1 Pfund rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen, und zog bei dem gelindesten Feuer 2 Pfund ab. Ein ähnliches Verfahren beschrieb Hermbstädt 1793. Deyeur brachte es um das Jahr 1798, was schon Spielmann und Dehne bemerkt hatten, zur Gewisheit, daß die gelbe Farbe des Salpeteräthers nicht wesentlich sey, sondern von einem eigenen schweren Oele herrühre, und daß sich durch wiederholtes Rectificiren des Salpeteräthers über Zucker das Oel davon trennen und der Aether rein abscheiden lasse. Auch zeigte derselbe durch Versuche, daß die Bestandtheile des Salpeteräthers Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff seyen. 1802 wurde auch die von Brugnatelli mitgetheilte Bereitungsart des Salpeteräthers bekannt, welcher zufolge 1 Unze Zucker und 2 Unzen Alkohol in eine Tubulatreorte gegeben, eine geräumige in kaltes Wasser gelegte Vorlage, deren Fugen bloß mit unwickeltem Papier verschlossen waren, vorgelegt, und durch den Tubulus der Retorte 3 Unzen rauchende Salpetersäure zugegossen werden sollten, worauf sich bald eine Erhitzung und Lösung des Zuckers zeigen, das Ganze ins Sieden kommen und der erzeugte Aether in kurzer Zeit in die kühle Vorlage entweichen würde. 1807 machte Lénard seine Untersuchung des Salpeteräthers bekannt, woraus sich Folgen-

des ergab: 1) der Rückstand bei der Destillation des Salpeteräthers aus Alkohol und Salpetersäure besteht aus salpetriger Säure, Essigsäure, Alkohol, Wasser und einer noch unbekanntem, leicht verkohlbaren Substanz; wird die Destillation bis zur Trocne getrieben, so bleibt ein klebriger Rückstand, der Dralsäure und wahrscheinlich auch Aepfelsäure ist; 2) der Salpeteräther der Apotheker enthält neben reinem Salpeteräther noch Wasser, salpetrige Säure, Essigsäure, Aether und wahrscheinlich auch Alkohol (und nach *Deveur* auch ein gelbes Oel); 3) die bei der Destillation des Salpeteräthers sich entwickelnde Gasart ist ein Gemisch aus Salpetergas, Stickgas, oxydirtem Stickgas, salpetriger Säure, Kohlenensäure und gasförmigem Aether; 4) der Salpeteräther ist zusammengesetzt aus 16,41 Th Stickstoff, 39,27 Kohlenstoff, 34,73 Sauerstoff und 9,59 Wasserstoff (nach seiner spätern Analyse aus 14,49 Stickstoff, 28,65 Kohlenstoff, 8,54 Wasserstoff und 48,32 Sauerstoff). Zur Vereitung des Salpeteräthers wurden gleiche Theile Alkohol von 35° B. und Salpetersäure von 32° B. in eine Retorte gegeben, die Retorte wurde mittelst Glasröhren hintereinander mit 5 hohen Flaschen in Verbindung gesetzt, die zur Hälfte mit einer gesättigten Kochsalzauslösung gefüllt waren; alle waren mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz umgeben. Die Operation wurde bei sehr schwachem Feuer angefangen, aber bald mußte man es auslöschten und selbst die Retorte abkühlen. In allen Flaschen fand sich auf der Salzauge eine gelbliche Flüssigkeit, die durch den Scheidetrichter abgetrennt wurde. *Wucholz* theilte 1812 eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand mit, und fand das folgende Mischungsverhältnis als das vortheilhafteste: 48 Unzen Alkohol, 10 Unzen Schwefelsäure und 16 Unzen Salpeter. Auch fand derselbe, daß das Salpetergas nicht vom Alkohol eingesogen, daß aber die salpetrige Säure vom absoluten Alkohol in Menge aufgenommen, und dieser in Salpeteräther oder wenigstens in versüßte Salpetersäure verwandelt werde, wobei die Eigenschaft der salpetrigen Säure ganz verloren gehe, und wodurch sich nun die so große Neigung des Salpeteräthers und des Salpeterätherweingeistes, bei Verührung mit der atmosphärischen Luft in Säure überzugehen, erklären lasse. *Gay-Lussac* rieth, die durch Destillation des salpetersauren Bleiorpids erhaltene salpetrige Säure unmittelbar mit Weingeiste zu mischen, wo sogleich Naphtha entstehe. *Hermbstädt* hatte schon 1786 gefunden, daß kohlenfaures Kali zum Salpeteräther gesetzt Veranlassung zur Bildung von krystallisirbarem salpetrigsaurem Kali gebe, und später, 1807, hatte auch *Thénard* Salpeteräthergas durch Schütteln mit Aetzkalilösung binnen 36 Stunden vollständig zersezt, und er hatte die alkalische Flüssigkeit Alkohol, Salpetersäure, salpetrige Säure und Essigsäure enthaltend gefunden. *Proust* gab an, Salpeter, der durch längeres Schmelzen größtentheils in salpetrigsaures Kali verwandelt worden ist, kalt mit einem Gemische aus Vitriolöl und Weingeist zu übergießen. Nach *Bouillon-Lagrange* werden gleiche Theile Weingeist von 40° und Salpetersäure von 36° B. gemischt, und in dieses Gemisch durch den Tubulus der Retorte Sal-

petergas, aus Salpetersäure und Kupfer entwickelt, geleitet. Nach 14 Stunden erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen. Man leitet die Dämpfe in erkältete und Salzwasser haltende Woulfsche Flaschen.

Aus der großen Menge von Versuchen, um eine zweckmäßige und gefahrlose Bereitungsweise des Salpeteräthers aufzufinden, erhellt, daß die Darstellung des Salpeteräthers stets große Vorsicht erfordert, welche Methode man auch wohl befolgen mag; vorzüglich bei unmittelbarer Zumischung der rauchenden Salpetersäure zum Alkohol muß alle äußere Wärme vermieden, und das Glas, in welchem die Mischung vorgenommen wird, durch Schnee oder Eis kalt erhalten werden, was auch bei der Black'schen Methode zu berücksichtigen ist. Das Glas muß hierbei mehr hoch als weit, ganz angefüllt seyn und wohl verschlossen werden. Immer kann aber ohne Gefahr nur in kleinen Mengen operirt werden. Bei der Destillation muß eine tubulirte Vorlage angewendet werden, die mit zwei Woulfschen Flaschen durch Röhren in Verbindung gesetzt wird, die sämmtlich durch Eis oder künstliche erkältende Mischungen kalt gehalten werden. Daher eignen sich, wie zu allen Aetherdestillationen überhaupt, vorzüglich kalte Wintertage zu dieser Operation. Der gewonnene Salpeteräther enthält immer freie salpetrige Säure, Essigsäure und Alkohol; man reinigt ihn von den Säuren durch Schütteln mit verdünntem wäsrigem Kali, oder nach *Thénard* durch Schütteln mit Kalkpulver, bis er nicht mehr Lackmus röthet.

Der Salpeteräther hat gewöhnlich eine gelbe Farbe, welche nach *Deveur* von einem gelben, dem Weindöle ähnlichen Oele abhängt, welches sich gleichzeitig mit dem Aether erzeugt. Wird der Aether bei einer höchst gelinden Wärme in eine mit Eis abgekühlte Vorlage rectificirt, so wird er ganz farblos erhalten. Hängt ihm viel freie salpetrige Säure an, so ist er grünlich gefärbt. Der Geruch ist sehr angenehm, durchdringend, dem Geruche der borsdorfer Aepfel ähnlich; der Geschmack ist feurig, gewürzhaft süß. Spec. Gew. nach *Meißner* — 0,909. Er ist äußerst flüchtig, und siedet beim gewöhnlichen Luftdrucke schon bei 17° R. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit einer weißen Flamme ohne Rückstand. Im reinen Zustande röthet er die Lackmüstinctur nicht. Mit Alkohol verbindet er sich in jedem Verhältnisse und stellt damit den Salpeterätherweingeist dar. Von Wasser werden gewöhnlich 48 bis 50 Th. als zur Auflösung des Salpeteräthers erforderlich angegeben, allein in Berührung mit Wasser wird dieser Aether schon immer zersetzt; denn wird er mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser geschüttelt, so verdampft ein Theil, ein sehr kleiner Theil wird vom Wasser aufgelöst, der größte Theil aber wird zersetzt, indem die Auflösung sogleich sauer reagirt, den Geruch nach borsdorfer Aepfeln verbreitet, nach der Neutralisation mit Kali bei der Destillation etwas Alkohol giebt, und einen Rückstand von salpetrigsaurem Kali läßt. Bei der Aufbewahrung in fest verstopften Flaschen wird der Salpeteräther, wenn er völlig wasserfrei ist, nach *Duflös*, nicht sauer, nach *Tronmisdorff* hält ein solcher sich zwar länger, wird aber endlich doch auch sauer. Der

gewöhnliche aber wird schon nach einigen Tagen sauer, und dies geschieht noch schneller, wenn man ihn erwärmt, z. B. destillirt. Beim Leiten durch glühende Röhren giebt der Salpeteräther Wasser, ein wenig Blausäure und Ammoniak, ein Del, Kohle, Kohlenäure und 0,75 seines Gewichts Gas, welches aus Salpetergas, Stickgas, Kohlenwasserstoffgas und aus Kohlenoxydgas zusammengesetzt ist. Mischt man den Salpeteräther mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so fangen nach 24 Stunden Krystalle von salpetrigsaurem Kali an sich abzusetzen, aber nach 8 Tagen ist der Aether noch nicht ganz zerlegt. Bei diesen Zerlegungen des Salpeteräthers erhält man immer auch Spuren von Essigsäure. Die letzten Bestandtheile des Salpeteräthers sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, über die Verhältnisse derselben sind wir aber erst durch *Dumas* und *Boullay d. J.* (siehe Aether) belehrt worden, da die Resultate der zu 2 verschiedenen Malen von *Thénard* unternommenen Analyse so sehr von einander abweichen, auch keins derselben eine Bestimmung der Verhältnisse nach stöchiometrischen Gesetzen gestattete. *Dumas* und *Boullay* fanden: Kohlenstoff 32,69; Wasserstoff 6,85; Sauerstoff 41,46; Stickstoff 19,00. Dieses entspricht einer Zusammensetzung aus 1 At. Aether und 1 At. salpetriger Säure, wonach der Salpeteräther die Zahl erhält  $C^4H^{10}O + NO^5 = 915,186$ , woraus durch Rechnung gefunden werden: Aether 49,53 und salpetrige Säure 50,47; oder: Kohlenstoff 32,35; Wasserstoff 6,60; Sauerstoff 42,32; Stickstoff 18,73. Der salpetrigen Säure, als Bestandtheil des Salpeteräthers, ist es denn auch zuzuschreiben, daß derselbe bei dem Zutritte der atmosphärischen Luft so leicht sauer wird, indem nämlich die salpetrige Säure Sauerstoff aufnimmt, und sich in Salpetersäure umwandelt, die jetzt nicht mehr durch die andern Bestandtheile des Aethers neutralisirt werden kann, daher denn die Flüssigkeit sauer reagirt. Der von *Monheim* (Buchn. Nöpert. XI. S. 56.) gemachte Vorschlag, den Salpeterätherweingeist längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung stehen, oder Sauerstoffgas durch denselben so lange hindurchstreichen zu lassen, bis er keinen Sauerstoff mehr aufnimmt, und ihn dann von der erzeugten Säure durch Abziehen über Bittererde zu befreien, hat daher nicht praktisch werden können, und *Stolze* (*Brandes's Archiv* X. S. 266.) hat gezeigt, daß durch diese Operation der Salpeteräther zerlegt werde, und daß, wenn ein so behandelter Salpeterätherweingeist eine geringere Säuerungsfähigkeit zeige, dieses dem Mangel an Aether zugeschrieben werden müsse.

Bei der Bildung des Salpeteräthers wird demnach sowohl der Alkohol als auch die Salpetersäure zerlegt, beide geben Sauerstoff ab; die Salpetersäure wird dadurch zu einer schwächeren Säure, der salpetrigen Säure, der Alkohol zu einem basischen Stoffe umgewandelt, und durch die chemische Vereinigung beider entsteht eine neutrale salzartige Verbindung, der Salpeteräther, oder richtiger die Salpeternaphta. Nothwendigerweise müssen außer dieser Verbindung auch andere Verbindungen mit überwiegendem

Sauerstoffe entstehen, und wirklich werden, wie bereits angeführt worden ist, Essigsäure, Aepfelsäure und eine Spur von Dralsäure gebildet, erstere enthält 66,5, letztere 46,99 Procent Sauerstoff; ferner wird viel Wasser gebildet, und es entweichen mehrere Gasarten, als: Stickstoffoxydgas, Stickstoffoxydgas, salpetrigsaurer und essigsaurer Dampf und kohlensaures Gas; nach welchen stöchiometrischen Gesetzen aber die Bildung aller dieser Producte erfolgt, kann noch nicht angegeben werden. Nach *Thénard* bleibt nach einer Salpeterätherdestillation mit 500 Th. Alkohol und 500 Th. Salpetersäure in der Retorte eine leicht verkohlbare Substanz, die Dralsäure und wahrscheinlich auch Aepfelsäure ist, mit 78 Th. Salpetersäure, 60 Th. Alkohol, 284 Th. Wasser und mit ein wenig Essigsäure zurück. Läßt man concentrirte Salpetersäure auf Alkohol einwirken, oder steigert man diese Einwirkung durch zu viel Wärme, so geht beinahe alles in den oben genannten, den Geruch der beigemengten Aetherdämpfe besitzenden Gasarten davon, und es bleibt nur sehr wenig saure Flüssigkeit zurück, aus der beim Abdampfen und Erkalten Dralsäure anschießt. Wegen dieser mit großer Heftigkeit erfolgenden gegenseitigen Zersetzung des Alkohols und der Salpetersäure, und wegen der dadurch erzeugten Gasarten ist also, wenn diese beiden Flüssigkeiten in sehr concentrirtem Zustande angewendet werden, alle äußere Wärme sorgfältig abzuhalten, immer aber nur mit kleinen Mengen und dabei mit Vorsicht zu operiren.

Wegen dieser schwierigen Bereitung, und zugleich wegen der leichten Zersetzbarkeit hat denn mit Recht der Salpeteräther in den meisten Pharmacopöen, und auch in der preussischen keine Aufnahme gefunden, dessen Aufbewahrung überdem durch seine große Elasticität, da er, wie oben erwähnt, schon bei 17° N. siedet, sehr erschwert wird. In leicht verschlossenen Gefäßen verflüchtigt er sich gänzlich, sind dieselben aber fest verschlossen, so werden sie nicht selten zersprengt. Man darf das Glas vor dem Öffnen ja nicht schütteln, sondern man muß es fest andrücken und nun erst den Glasstöpsel herunter nehmen.

Der officinelle Salpeterätherweingeist, der *Spiritus nitrico-aethereus*, ist eine Auflösung des Salpeteräthers in Weingeist. Bei dem zur Bereitung desselben durch die Pharmacopöe vorgeschriebenen Verhältnisse von Weingeist zur gewöhnlichen rohen, nicht rauchenden, Salpetersäure, erfolgt keine stürmische gegenseitige Einwirkung und Zersetzung, auch erleidet nur ein Theil des Alkohols eine Zersetzung, es kann daher die Destillation, jedoch bei sehr gelindem Feuer, ohne daß man ein Zerspringen der auch luftdicht lutirten Gefäße zu befürchten hat, in einer gewöhnlichen gläsernen Retorte und Vorlage bewirkt werden. Die gebildete Salpeternaphtha wird zwar zuerst übergehen, doch folgen auch sehr bald die Dämpfe des unzersetzt gebliebenen Weingeistes, welche die Naphthadämpfe auflösen, und ihnen die große Elasticität nehmen. Das Destillat enthält immer freie Säure, von welcher es der Vorschrift unserer Pharmacopöe zufolge durch Rectification über gebrannte Magnesia befreit wird. Nach *Geiger* schüttelt man

das Destillat mit verdünnter kohlensaurer Kalkauflösung, bis es nicht mehr sauer reagirt, gießt es von der wäßrigen Flüssigkeit ab und rectificirt es. Um das leichte Sauerwerden des Präparats zu verhüten, empfiehlt Duflos (Verl. Jahrb. XXVIII. 2. S. 213.), wie beim Salpeteräther, ihm alles Wasser zu entziehen, und er hat gefunden, daß man zu diesem Zwecke statt des salzsauren oder salpetersauren Kalkes sich mit größerem Vortheile des kohlensauren Kalis bedienen könne. 10 Pfund roher Salpeterätherweingeist und ein Pfund kohlensaures Kali werden nach ihm zusammen in eine geräumige Flasche gegeben, wohl umgeschüttelt, und ungefähr 8 Tage lang in gegenseitiger Berührung gelassen; hierauf wird der Salpetergeist abgossen und rectificirt. Es geht indessen aus den oben angeführten Gründen hervor, daß die Salpeternaphtha mit Kali, Magnesia oder Kalk nicht eine lange Zeit hindurch in Berührung gelassen werden müsse, weil auf Kosten des Präparats sich salpetrigsaure und salpetersaure Salze bilden, daher denn auch die Menge der Magnesia, welche nach Vorschrift unserer Pharmacopoe dem aufzubewahrenden Präparate zugegeben werden soll, nur eine sehr geringe seyn darf. Das über Magnesia rectificirte Destillat muß sogleich in mehrere kleine vollgefüllte Gläser gegeben, und diese sorgfältig verstopft und mit nasser Blase überbunden werden, um den Zutritt der atmosphärischen Luft abzuhalten. Es ist hierbei zweckmäßig, in jedes Gläschen einen kleinen Streifen Lackmuspapier hineinzugeben, welches durch Röthung das allmähliche Sauerwerden des Präparats anzeigen wird. Der Rückstand von der Destillation in der Retorte enthält auch hier Dralsäure; sättigt man nämlich den ganzen Rückstand mit kohlensaurem Kali, und scheidet durch Krystallisation die krystallisirbaren Salze ab, so bleibt in der Auflösung oralsaures Kali, welches mit salpetersaurem Bleiorxyde gefällt oralsaures Bleiorxyd giebt, aus welchem durch Schwefelsäure die Dralsäure abgeschieden wird.

Der Salpeterätherweingeist ist vollkommen klar und farblos, von dem eigenthümlichen durchdringenden, den horsdorfer Aepfeln ähnlichen Geruche der Salpeternaphtha, und einem geistigen süßlich gewürzhaften Geschnacke. Spec. Gew. 0,840 — 0850. Lackmuspapier wird nicht oder doch nur sehr schwach geröthet; eine geringe saure Reaction des zum Gebrauche bestimmten und daher mit der Luft in Berührung kommenden ist nicht zu vermeiden. Erwärmt wird er völlig verflüchtigt; bleibt ein salziger Rückstand, so ist er nicht rectificirt. Mit Wasser verdünnt darf er weder durch Silber: noch durch Barytsolution getrübt werden, sonst enthält er Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure. Er hat die Eigenschaft, wenn er gering sauer reagirt, die Farbe mancher organischen Stoffe zu verändern; so wird Guajak blau, die Abkochung von China und Nelkenwurzel schmutzig grün gefärbt. Worauf die Färbung dieser Pflanzenstoffe, und auf welchem nähern Bestandtheile derselben dieser Farbenwechsel, der sich nicht sogleich, sondern bald in kürzerer, bald in längerer Zeit bei nach ärztlichen Verordnungen angefertigten Mixturen zeigt, beruhe, ist noch zu erforschen.

Der Salpeterätherweingeist wird in Tropfen und in Mixturen verordnet.

**\* Spiritus Rosarum. Rosenspiritus.**

Nimm: Rosendl einen Scrupel,  
Sprit sechs Unzen.

Gemischt werden sie filtrirt.

**Spiritus saponatus. Seifenspiritus.**

Nimm: geschabte weiße spanische Seife ein Pfund,  
rectificirten Weingeist drei Pfund,  
Rosenwasser ein Pfund.

Löse durch Digeriren auf und filtrire.

Er sey klar und von gelblicher Farbe.

Der Seifenspiritus hat einen angenehm geistig-seifenhaften Geruch,  
und wird zwischen den Händen gerieben seifenhaft schaumig.

**Spiritus sulphurico - aethereus. Schwefelätherwein-  
geist.**

(Liquor anodynus mineralis Hoffmanni. Hoffmann's  
schmerzstillende mineralische Flüssigkeit. Hoffmannstropfen.)

Nimm: Schwefeläther einen Theil,  
farblosem Sprit, oder in Ermangelung des-  
selben höchst rectificirten Wein-  
geist drei Theile.

Gemischt bewahre sie gut auf.

Er sey klar, farblos, und von Verunreinigungen, welche in  
dem Schwefeläther vorhanden seyn können, frei. Spec. Gew. =  
0,855 — 0,865.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

**Spiritus acético-aethereus. Essigätherweingeist,**  
aus Essigäther und farblosem Sprit, oder in  
Ermangelung desselben aus höchst rectificirtem  
Weingeiste; er sey klar, durchsichtig wie Glas,  
nicht sauer. Spec. Gew. = 0,885 — 0,895.

Der Schwefelätherweingeist ist, wie schon die Vorschrift zu seiner  
Bereitung lehrt, eine Auflösung des Schwefeläthers in Weingeist, den man  
aber auch häufig dadurch bereitet, daß man der Mischung zur Aetherbe-  
reitung noch 3 Theile Alkohol zusetzt, und der Destillation unterwirft. Das  
Destillat wird zur Abscheidung der etwa vorhandenen schwefligen Säure  
mit etwas Potasche und Braunstein geschüttelt, und nachdem es einige Zeit

## Spiritus sulphurico - aethereus ferruginosus 713

damit in Berührung gestanden hat, bei ganz gelindem Feuer rectificirt, wodurch das noch etwa dabei befindliche Wasser abgeschieden wird. Die Rectification kann aus einer gewöhnlichen, gut verzinnten und mit zinnernem Helme und gleicher Kühlröhre versehenen Desillirblase geschehen, doch muß man jedesmal nur eine kleine Menge einlegen, die Fugen luftdicht verkleben, den Hut mit einem Gewichte beschweren, und die Rectification mit wenigen untergelegten Kohlen bewirken. Ein auf diese Weise bereiteter und gehörig rectificirter Schwefelätherweingeist hat einen feineren Geruch als der durch Mischung bereitete, enthält mehr Aether und zeigt ein geringeres specifisches Gewicht, nämlich 0,820 bis 0,825.

Ein gut bereiteter Schwefelätherweingeist hat den angenehmen erquickenden Geruch des Schwefeläthers, riecht weder sulphurisch noch suseilig. Er röthet Lachmuspapier nicht, färbt nicht Kali, und läßt mit gleichen Theilen Wasser geschüttelt etwas Aether, mit gleichen Theilen essigsaurer Kaliauflösung (aus gleichen Theilen Salz und Wasser bereitet) den vierten Theil Aether ausscheiden.

Von dem Essigätherweingeiste gilt Aehnliches, nur ist derselbe noch mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auf Blei zu prüfen.

## Spiritus sulphurico - aethereus ferruginosus seu mariatus. Eisenhaltiger Schwefelätherweingeist.

(Liquor anodynus martialis. Eisenhaltiger schmerzstillender Liquor.)

Nimm: salzsaure Eisenorydauflösung einen Theil,  
Schwefeläther zwei Theile.

In einem passenden Gefäße werden sie eine Viertelstunde hindurch geschüttelt. Die obenausschwimmende Flüssigkeit werde abgeschieden, und ein Theil derselben gemischt mit zwei Theilen alkoholisirten Weingeistes.

Die Mischung setze in länglichen gut verstopften Gläsern den Sonnenstrahlen aus, bis alle Farbe verschwunden seyn wird. Darauf bewahre sie in gut verschlossenen Gefäßen an einem der Sonne ausgesetzten Orte auf.

Er sey klar, farblos oder gelblich, nicht braun. Spec. Gew.  
= 0,850 — 0,840.

Dieses Arzneimittel hat unter dem Namen: Tinctura nervina Bestuschefski, Bestuschefische Nerventinctur, Tinctura aurea nervino tonica Lamotte, Liquor de Lamotte, Lamotte's Goldtropfen, Liquor anodynus martialis Klaprothii, in früheren Zeiten eine große Celebrität erlangt. Es wurde ungefähr 1725 von dem um diese Zeit sich zu Kopenhagen aufhaltenden russ. kaiserl. Feldmarschall Grafen Alexei Bestuschefski

min entdeckt. Zu dem Besitze der chemischen Handschriften des deutschen Porzellanerfinders Böttcher gelangt, diese und die Schriften des Vassilius Valentinus studirend, gelangte Bestuschef zu der Entdeckung dieses Präparats, welches, anfänglich von dem Entdecker den Ärzten für die Kranken unentgeltlich mitgetheilt, bald unter dem Namen der gelben Bestuschef'schen Nerventinctur einen großen Ruf erlangte. Des Grafen Chemist, Lembke, der dieses Arzneimittel unter Aufsicht des Grafen verfertigte, entwich, ging nach Hamburg und verkaufte daselbst das Geheimniß verrätherischer Weise an den französischen Brigadier Lamotte. Dieser machte davon kurz darauf als von seiner eigenen Erfindung Gebrauch, so daß diese Tinctur unter dem Namen Goldtropfen (Elixir d'or), und 1 Lothgläschen voll um 1 Louisd'or, verkauft wurde. Wegen des ausgebreiteten Rufes, den dieses Mittel in Frankreich, besonders am Hofe erlangte, gestand der König dem de Lamotte den Alleinverkauf zu, und gab ihm obenein zur Belohnung für seine angebliche Erfindung eine jährliche Pension von 4000 Livres und den Generalmajorstitel. Diese ausgezeichnete Belohnung, nebst der mit den Heilkräften dieser Tinctur angefüllten Schrift: Elixir d'or et blanc de Mr. de Lamotte, Paris 1751., und das Geschenk von 200 Gläsern von der Tinctur, welches Ludwig XV. dem am Podagra krank liegenden Papste machte, vermehrte den Ruf dieses Mittels noch mehr, gab aber auch zugleich dem Grafen Bestuschef die Veranlassung, die de Lamotte'sche Tinctur mit der seinigen zu vergleichen, woraus er denn ersah, daß solche der Hauptmischung nach mit der seinigen übereinstimmte, aber herber schmeckte und Eisenoryd fallen ließ, vermuthlich, weil Lembke selbst nicht das Bereitungsverfahren Bestuschef's genau gekannt hatte, und es daher nur unvollkommen dem Lamotte hatte mittheilen können. Mit Lamotte's Tode ging das Geheimniß, dessen Goldtinctur zu bereiten, in Frankreich verloren, und die französischen Chemiker, welche sie wegen des hohen Preises wirklich für goldhaltig hielten, konnten sie, trotz ihrer Bemühungen, nicht nachmachen. Selbst Baumé glaubte an ihren Goldgehalt, und bereitete sie durchs Auflösen von Goldoryd in Salpetersäure, Vermischen der Auflösung mit Weingeist, und Destillation, und glaubte, daß der flüssige Rückstand die gelbe Goldtinctur sey. Diese falsche Meinung und der Verkauf der goldhaltigen Tinctur wurde bald allgemein, so daß Marggraf in Berlin und Model in Petersburg, jener eine goldhaltige Flüssigkeit, und dieser einen goldhaltigen Schwefeläther als jenes Mittel zugeschickt bekamen.

Nachdem Bestuschef bei der Kaiserin Katharina in Ungnade gefallen, und diese, welche seine Tropfen selbst brauchte, sie nicht mehr von ihm haben wollte, ließ Bestuschef seine Tinctur durch den als Chemiker bekannten Hofrath Model ausarbeiten; er gab ihm aber die Ingredienzen dazu gemischt. Endlich theilte er ihm auch das Geheimniß der Bereitung unter dem Eide der Verschwiegenheit mit, so daß dieser von nun an auch dieses Mittel in großen Mengen in Gläsern von 1 — 1½ Loth zu

## Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus 715

2 Rubel verkaufte. 1765 genehmigte *Bestuschef* durch eine feierliche gerichtliche Schrift, daß *Model*, damit das Geheimniß der Bereitung dieser Tinctur nicht verloren gehen möchte, es einem gewissenhaften und kundigen Manne, mit Bekanntmachung aller Handgriffe, versiegelt und unter der Versicherung, weder das Geheimniß zu entdecken, noch zu mißbrauchen, offenbaren könne. *Model* theilte es seinem Schwiegersohne, dem Apotheker *Durup* zu Moskau mit, ließ aber, so lange er lebte, die Tinctur unter seiner Aufsicht von seinem Nessen, dem damaligen Apotheker bei dem kaiserlichen Cadettencorps, *Winterberger*, bereiten. Als *Model* 1775 starb, bereitete und verkaufte *Durup* die Tropfen in Moskau, und als auch er 1779 starb, kannte bloß *Winterberger* das Geheimniß. Als die *Bestuschef'schen* Tropfen außer Ruf kamen, einige Apotheker sie sogar zu bereiten vorgaben, und nur auf die Erlaubniß sie zu verfertigen und zu verkaufen warteten, ließen endlich die Wittwe *Durup* und *Winterberger* der russischen Kaiserin *Katharina II.* die geheime Vorschrift zu diesem Mittel mit Verzichtleistung aller Ansprüche auf ihre Privilegien, solche allein zu verfertigen und zu verkaufen, durch ihren Leibarzt, den Staatsrath *Nogertson*, überreichen. *Katharina* übergab sie ihrem Collegio medico, und nachdem sie der Hofapotheker *Grave* geprüft hatte, ließ sie den *Model'schen* Erben 3000 Rthlr. dafür als Präsent auszahlen, und die Vorschrift zum allgemeinen Besten öffentlich bekannt machen, was durch den Prof. *Joh. Gottlieb Georgi* in Petersburg in *Pallas's* nord. Beitr. geschah. Diese Vorschrift selbst, ganz das Gepräge eines alchemistischen Processes tragend, war sehr weiltäufig, und beruhete, wie man bald nachher einsah, auf der durch die Hitze vermittelten gegenseitigen Zersetzung des Schwefeleisens und des Quecksilbersublimats, wobei sich Zinnober sublimirte und salzsaures Eisenoryd (Eisenchlorid) im Rückstande blieb. *Klaproth* machte daher schon 1782 eine bessere Vorschrift bekannt, nach welcher an der Luft zerflossener salzsaurer Eisensublimat mit dem Doppelten seines Gewichts rectificirtem Schwefeläther unter einander geschüttelt, und wenn dieser jenem den größten Theil Eisen entzogen und eine gelbbraune Farbe angenommen habe, davon abgeschieden, mit der zweifachen Menge Alkohol gemischt, und dann die zuvor in der Sonne entfärbte Mischung, nachdem sie im Dunkeln die Farbe wieder erhalten habe, als eisenhaltiger Schwefeläthergeist aufbewahrt werden sollte. Diese Vorschrift *Klaproth's* wurde von Vielen als sehr beschwerlich befunden, weil das salzsaure Eisen dazu durch Sublimation gewonnen werden mußte, und sie wendeten bloß zur Trockne verdunstetes und an der Luft wieder zerflossenes salzsaures Eisen an. 1799 schrieben die Herausgeber der preussischen *Pharmakopöe* vor, daß das salzsaure Eisen durch Salpetersäure vollkommen oxydirt, zur Trockne verdunstet, und nach dem Zerfließen in Kolben mit Aether u. Weingeist behandelt werden sollte. Auch *Trommsdorff* theilte 1803 eine im Wesentlichen hiermit übereinstimmende Vorschrift mit, und zeigte, daß vollkommen oxydirtes salzsaures Eisen und weingeistfreier Aether

## 716 Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus

nöthig sey. Die fast allgemein angenommene Meinung, daß der Aether beim Schütteln mit dem zerstoßenen salzsauren Eisen demselben nur das Eisen entzöge, die Flüssigkeit also bloß eine Auflösung des eisenhaltigen Aethers in Weingeist sey, daher denn auch Luch vorschlug, diese Tinctur geradezu durch Digestion des rothen Eisenoxyds mit Aether zu bereiten, berichtigte Bucholz, indem er zeigte, daß dieses nicht der Fall seyn könne, denn es bleibe bei einem gehörigen Verfahren keine freie Säure zurück, und auch der Aether liefere nach dem Verdunsten salzsaures Eisen, die Flüssigkeit müsse also eine Auflösung des salzsauren Eisenoxyds in Schwefelätherweingeist seyn.

Zur Darstellung des eisenhaltigen Schwefelätherweingeistes wird, der Vorschrift unserer Pharmacopöe zufolge, ein Theil des officinellen Liqueur Ferri muriatici oxydati mit 2 Theilen Aether geschüttelt. Wir haben dieses Präparat als ein flüssiges Chloreisen im Maximum, als Eisenchlorid, kennen gelernt, und es ist auch dort erwähnt worden, daß dasselbe sowohl in Aether, als in Weingeist auflöslich sey. Bei dem Zusammenschütteln des Eisenchlorids, welches auch in trockner Gestalt vom Aether aufgenommen wird, erfolgt demnach eine gesättigte Auflösung des Eisenchlorids in Aether, welcher dadurch dunkel gelbbraun gefärbt wird. Der obenaufschwimmende Aether wird abgegossen, und mit 2 Theilen alkoholisirten, d. h. fast absoluten Weingeistes gemischt. Die erhaltene Tinctur wird nun in etwas hohen, vollgefüllten, starken, weißen, gut zugestopften Gläsern dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch nicht nur die Farbe, sondern auch die chemische Beschaffenheit derselben umgeändert wird. Die gelbbraune Farbe der Tinctur bleicht nämlich allmählig aus und diese wird ganz farblos, und wenn die Alkalien aus der ungeblicheten Tinctur das Eisen als Oxyd in rothbraunen Flocken fällen, so wird die gebleichte Tinctur grün — Eisenoxydul — niedergeschlagen. Daß die Sonnenstrahlen desoxydirend wirken, d. h. die Eigenschaft zeigen, den ihnen dargebotenen Stoffen Sauerstoff zu entziehen, ist bekannt, und dadurch zugleich der angeführte Erfolg erklärt, wenn wir nach der ältern Theorie das Eisenchlorid als salzsaures Eisenoxyd ansehen; denn in diesem Falle wird dem Eisenoxyde durch die Macht der Sonnenstrahlen Sauerstoff entzogen, und das Oxyd in farbloses Oxydul verwandelt. Nehmen wir aber, der neueren Theorie zufolge, das in dem ätherhaltigen Weingeiste aufgelöste Eisensalz für eine Verbindung des Eisens mit Chlor im Maximum, für Eisenchlorid, so müssen wir den Sonnenstrahlen auf die Verbindungen mancher Stoffe mit Chlor eine ähnliche Einwirkung, wie auf die Verbindungen mit Sauerstoff, zugestehen. In beiden Fällen entsteht aber die Frage, woher aus dem Eisenoxyde ausgeschiedene Sauerstoff oder das aus dem Eisenchloride ausgeschiedene Chlor bleibt, wenn ersteres in völlig verschlossenen Gläsern in Eisenoxydul, oder letzteres in Eisenchlorür umgewandelt wird? Beide müßten gasförmig entweichen, woran sie aber verhindert sind, auch muß im ersteren Falle, da das Eisenoxydul weniger Salzsäure zur Neutralisation bedarf als das Oxyd, Salzsäure frei

werden. Diese letztere wird mit dem Alkohol leichten Salzäther bilden, daher denn auch die gebleichte Flüssigkeit nicht sauer ist, der Sauerstoff aber wird mit einem Theile Alkohol, oder vielmehr den Bestandtheilen desselben, Essigsäure und Wasser bilden (1. Th. S. 5.), welche in ihren unbedeutend geringen Mengen der Flüssigkeit beigemischt bleiben. Da nun aber nicht salzsaures Eisenoryd, sondern — der neueren Theorie zufolge — Eisenchlorid in dem ätherhaltigen Weingeiste aufgelöst ist, mithin Chlor ausgeschieden werden sollte, so müssen wir entweder annehmen, daß dieser mit dem Alkohol oder Aether Chloräther bilde, oder, wahrscheinlich richtiger, daß eben so, wie aus dem Chlorwasser, der Aqua oxymuriatica, nicht Chlor, sondern Sauerstoff durch die Sonnenstrahlen ausgeschieden wird, auch hier derselbe Fall eintrete, nämlich daß ein Theil des in der Flüssigkeit enthaltenen Wassers zerfällt, aus dessen Wasserstoff mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure gebildet, und dessen Sauerstoff eben so wie vorhin den Alkohol in Essigsäure und Wasser umzubilden würde, so daß dann der Erfolg ganz mit dem vorigen übereinkommt. Soll die Tinctur im ausgebleichten Zustande erhalten werden, so muß sie in kleinen, ganz damit angefüllten und sehr genau verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden; wird sie aber an einem dunkeln Orte aufbewahrt und werden die Gefäße öfters geöffnet, so färbt sie sich wieder allmählig goldgelb, indem durch den Sauerstoff der Luft die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoffe getrennt wird, damit ersteres sich wieder mit dem Eisen verbinden könne, wodurch das Eisenchlorür wieder in den Zustand des Eisenchlorids übergeführt wird. Wenn die auf diese Weise wieder gelb gewordene Tinctur aufs neue den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so beginnt der Bleichungsproceß wie vorhin, es wird hierbei wieder etwas Sauerstoff ausgeschieden, welcher wieder etwas Alkohol in Essigsäure und Wasser zerlegt, so daß dieser endlich ganz und gar in Säure und Wasser zerfallen müßte.

Der eisenhaltige Schwefelätherweingeist ist gewöhnlich gelblich, und giebt mit aufgelösten Alkalien einen reichlichen grünen Niederschlag, hat den ätherischen Geruch und einen starken eisenhaften nicht sauren Geschmack. Ist die Farbe braungelb oder goldgelb, so ist er gar nicht oder nicht gehörig gebleicht, und der durch Alkalien hervorgebrachte Niederschlag ist dann mehr oder weniger gelb oder gelbroth. Er muß klar seyn und nicht einen oherartigen Bodensatz zeigen, welches der Fall ist, wenn er nicht dem Lichte ausgesetzt worden ist, und er keine freie Chlorwasserstoffsäure enthält. Eine etwanige Verunreinigung durch Kupfer würde in der mit wenig Säure versetzten Tinctur durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser angezeigt werden.

Bei der Verordnung dieser Tinctur in Tropfen oder Mixturen muß sie nicht mit Substanzen vermischt werden, welche unlösliche Verbindungen mit den Eisensalzen erzeugen, wie China u. s. w.

**Spiritus Vini alcoholisatus.** Alkoholisirter Weingeist.

Höchstrectificirter Weingeist werde mit dem sechszehnten Theile des trockensten kohlensauren Kalis aus der Potasche in einem verstopften Gefäße geschüttelt, und die Operation werde wiederholt, bis das kohlensaure Kali trocken zurückbleibt. Die abgegossene Flüssigkeit werde destillirt, so daß von drei Theilen zwei übergehen, und das spec. Gew. des ganzen destillirten Spiritus = 0,810 — 0,820 sey. Er werde in gut verstopften Gefäßen aufbewahrt.

**Spiritus Vini rectificatissimus.** Höchst rectificirter Weingeist.

(Alcohol Vini. Alkohol.)

Kornbranntwein werde über eine hinreichende Menge pulverisirter Pflanzenkohle und Potasche bei gelinder Wärme destillirt, so daß der dritte Theil zurückbleibt. Was übergegangen ist, werde noch einmal destillirt, so daß das spec. Gew. des ganzen Destillats = 0,835 — 0,845 sey. Er werde gut aufbewahrt.

**Spiritus Vini rectificatus.** Rectificirter Weingeist.

Nimm: höchst rectificirten Weingeistes siebzehn Theile,

destillirtes Wasser sieben Theile.

Gemischt bewahre sie gut auf.

Das spec. Gew. sey = 0,895 — 0,905.

Anmerkung. Alle Weingeiste müssen klar und frei von Farbe, so wie von dem übelriechenden ätherischen Oele, Fuselöl genannt, seyn, was nicht weniger von allen Präparaten, bei welchen Weingeist angewandt wird, zu bemerken ist.

Die Erfindung der Abscheidung einer geistigen Flüssigkeit aus dem Weine durch Destillation, die man in frühern Zeiten gebrannt Wein (Vinum adustum) nannte, woraus später der Name Branntwein entstanden ist, scheint, wenn auch nicht im 11. Jahrhundert von den Arabern gemacht, doch um diese Zeit bekannt gewesen zu seyn, denn der arabische Arzt Albucasis, von Sahara bei Cordova in Spanien, der 1122 zu Cordova starb, erwähnt der Destillation des Weins zur Ausscheidung des Geistes zuerst bestimmt. Der Arzt Thaddäus aus Florenz, Professor in

Bologna, rühmte schon die Kräfte des Weingeistes als Arzneimittel sehr, so daß solcher später auch in den Apotheken vorräthig gehalten wurde. Vermuthlich veranlaßten ihn die daran entdeckten Arzneikräfte zu der Bereitung der sogenannten geistigen Wässer, deren Einführung in den Arzneischatz man ihm zuschreibt. Auch *Naim* und *Lull* aus Palma rühmte im Anfange des 14. Jahrhunderts die Kräfte des Weingeistes, den er *Quintessenz* (*Mercurius vegetabilis aquae vitae ardens*) nannte, so sehr, daß er von ihm sagt: er ist der letzte Trost des menschlichen Körpers. Auch kannte er nicht nur seine Darstellung im gereinigten Zustande durch wiederholte Destillation, sondern auch durch Weinsenkali. Er nannte zuerst den stärksten Weingeist *Alkohol*, welches Wort aus dem Arabischen stammt, und das Feinste, das Beste bedeutet; er wußte schon, daß Alkohol beim Abbrennen über Leinwand und andere Körper solche anzünde; er wendete ihn auch schon zur Ausziehung stark riechender oder gewürzhafter Gewächsstoffe an, und legte dadurch den Grund zu der Bereitung der außerordentlichen Menge von Essenzen und Tincturen in den spätern Zeiten. Zu Anfange des 14. Jahrhunderts wurde die Gewinnung des Branntweins nur noch von einzelnen Chemikern als Geheimniß betrieben, und er biess zur Bereitung von Arzneien in den italienischen nicht längst entstandenen Apotheken verbraucht; allein schon nach der Mitte des 14. Jahrhunderts (1360) scheint er allgemein bereitet und gebraucht worden zu seyn, wenigstens wird er in einer Sammlung alter frankfurter Gesetze von 1360 schon angeführt. Nach *Lassoni* wurde der Branntwein zuerst von den Modenesern, wahrscheinlich auch schon im 14. Jahrhundert, im Großen aus dem Weine bereitet, und in großen Mengen nach den nördlichen Ländern versendet. Späterhin, als sie noch größere Mengen bereiteten, verhandelten sie ihn auch an die Venetianer, die ihn an die deutschen Bergleute verkauften, sich endlich selbst mit dessen Bereitung abgaben, und selbst neben den Modenesern Handel damit nach der Türkei trieben. Wahrscheinlich gedrungen durch den Mangel geringerer Weinsorten, die bloß zur Bereitung des Branntweins angewendet wurden, und durch den immer mehr wachsenden Verbrauch des Branntweins wurde zu dessen Bereitung späterhin auch die Weinhefe angewendet, welches bis 1493 der Fall war. Diese Anwendung leitete nämlich auf die Benutzung der Bierhefe zu demselben Gebrauche, und endlich auf die Entdeckung der Bereitung des Branntweins aus Fruchtkörnern oder Getreide, die in der Mitte des 15. Jahrhunderts stattgefunden zu haben scheint. Schon *Basilius Valentinus*, der in der Mitte des 15. Jahrhunderts schrieb, führt an, daß aus dem Biere durch eine vegetabilische Sublimation ein Geist abgesondert und durch die Destillation dasselbe in einen andern Trank, das *Vinum ardens*, verwandelt werden könne. Auch urtheilt er schon über andere Verfahrensarten, den Weingeist zu reinigen und zu verstärken, und schlägt dazu die bloße wiederholte Destillation für sich oder über weißgeglühtes Weinsenkali vor. Erst späterhin wurde der Branntwein aus dem Getreide durch Gährung und Destillation des gegohrenen

Guts, ohne die Trebern davon abzusenken und Hopfen zuzusetzen, bereitet, und nach und nach entdeckte man auch die Kunst, ihn aus andern gegohrenen Pflanzenstoffen darzustellen. So kannte Libav 1595 die Kunst, ihn durch Gährung und Destillation aus Buchnüssen, Wachholder- und andern Beeren zu bereiten, so wie man auch zu seiner Zeit ihn aus Kirschen, Ephen und Lorbeeren zu bereiten wußte. Auch Glauber kannte 1648 sehr wohl die Kunst, aus Malz, Hefen, allen Obstarthen und Heckenfrüchten Branntwein zu brennen. In der Folge vermehrten sich mit dem vermehrten Gebrauche der geistigen Getränke nicht nur die Anwendung der verschiedenen Getreidearten zum Branntweine, und die Werkstätten, worin solcher im Großen bereitet wurde, die Branntweimbrennereien, sondern es wurden auch die Erdäpfel, nach ihrer Einführung in Europa, dazu verwendet, ja selbst aus dem Auslande, besonders aus Ost- und Westindien, noch mancherlei andere geistige durch Gährung bereitete Flüssigkeiten herbeigeführt, z. B. der aus dem gegohrenen Saft des Zuckerrohrs bereitete Rum, der aus dem Weis bereitete Arak, die aus der Zuckermutterlauge dargestellte Cassia &c. Endlich sah man auch ein, daß alle süße, Zucker enthaltende Pflanzenstoffe zur Bereitung eines Weingeistes durch Gährung und Destillation fähig wären.

Wie früher Lull und Valentinus, so kannten Boyle 1661 und Clau der 1687 das Verfahren, durch Hülfe des Weinfsteinkalks den Weingeist zu entwässern. Es wurde dazu entweder trocknes Weinfsteinkali mit dem Weingeiste geschüttelt, bis dieser dasselbe nicht mehr feuchtete, worauf man den Weingeist bloß abgoß (Spiritus Vini alkalisatus), oder ihn auch noch der Destillation unterwarf (Spiritus Vini tartarisatus). Bis 1788, in welchem Jahre Lowitz die dem Branntwein aus dem Getreide den Fuselgeruch benehmende Kraft der Kohle entdeckte, war man nicht im Stande, diesen Fuselgeruch dem Getreidebranntwein zu benehmen, wodurch sich derselbe so sehr zu seinem Nachtheile von dem aus Weizen, Weizenhefen und andern Stoffen gewonnenen Weingeiste unterscheidet, und der, wie schon Glauber 1658 wußte, und Franz Körte 1811 (Schweigg. J. I. 1811. S. 273.) bewies, von einem eigenthümlichen ätherischen Oele herrührt. Bis 1796 sah man den tartarisirten Weingeist von 0,815 spec. Gew. für den stärksten Weingeist an, Lowitz zeigte aber, daß er noch 9 Procent Wasser enthalte, und daß durch schickliche Rectification des tartarisirten Weingeistes über geglühete und gepulverte Potasche ein völlig wasserfreier Weingeist gewonnen werden könne, dessen spec. Gew. er auf 0,791 bestimmte. 1797 machte Richter seine Methode, den Weingeist durch glühend geschmolzenen salzsauren Kalk völlig zu entwässern, bekannt, die darin bestand, daß der stärkste durch die Destillation erhaltene Weingeist, welcher noch 15–20 Procent Wasser enthält, zweimal über den dritten Theil seines Gewichtes frisch geschmolzenen und gröblich gepulverten salzsauren Kalks aus einem gläsernen Kolben in eine wohlausgetrocknete Vorlage rectificirt, jedoch nur  $\frac{1}{2}$  der Flüssigkeit abgezogen wurde. Außer diesem Salze sind noch manche andere Salze

zu gleichem Zwecke empfohlen worden, von *Boerhaave* das salzsaure Natron, welches aber von geringer Wirksamkeit gefunden wurde, Kalk, Thon, essigsaurer Kalk. *Dubuc* hat die Meinung ausgesprochen, daß die Entwässerung des Alkohols durch salzige Mittel nicht zu empfehlen sey, weil er dann nicht nur damit verunreinigt würde, indem stets etwas derselben sich mit verflüchtigt, sondern mehrere auch zersetzend auf den Alkohol wirkten; er empfahl deshalb den Thon. *Trommsdorff* hat diese Angabe geprüft und nicht richtig befunden, *Hensmans* jedoch (in seiner gekrönten Preisschrift: Denkschrift über die geistigen Flüssigkeiten, aus dem Französischen übersezt von *Brandes*. 1826), bemerkt, daß alle entwässernden Mittel, mit Ausnahme des geschmolzenen salzsauren Kaltes, wenn man sie während der Rectification mit dem Alkohol in Berührung läßt, eine einem jeden derselben eigenthümliche Veränderung des Alkohols bewirken können. Das ätzende Kali verändert den Alkohol im Moment seiner Auflösung, und nach einiger Zeit hat man Krystalle von kohlensaurem Kali in diesen Auflösungen gefunden. Von dem Kalte geht eine kleine Menge mit über, und bestimmt in der Flüssigkeit in der Folge die Bildung einer Säure, deren Natur nicht ganz bekannt ist (sollte es nicht die Essigsäure seyn? D.). Der essigsaure Kalk tritt dem Weingeiste während der Destillation einen Theil Säure ab, und es entsteht eine Art Essigäther, vermischt mit Alkohol. Auch salzsaurer Kalk ist von diesen ungünstigen Umständen, nach *Hensmans*, nicht ganz ausgeschlossen; dieses Salz hat nämlich die Eigenschaft, sich im Uebermaße mit der Base zu verbinden, wodurch ein Theil Säure frei wird, mit dem Alkohol übergeht und ihn verunreinigt, wovon man sich überzeugt, wenn man den über dieses Salz abgezogenen Alkohol mit einem Zufabe von salpetersaurem Silber in einem tiefen Gefäße langsam bis zur Hälfte verbrennen läßt, und dann auslöschet; es entsteht ein reichlicher Niederschlag einer weißen Materie; wird der Alkohol nochmals angezündet, so entsteht ein zweites Präcipitat von salzsaurem Silber. (Dieser Erfolg beweist wohl, daß der über geschmolzenes Chlorcalcium abgezogene Alkohol nicht gebildete Salzsäure, sondern Chlor, als Chloräther, enthält, aus welchem sich erst beim Verbrennen Chlorwasserstoffsäure bildet, die mit dem Silberoxyde Chlorsilber erzeugt, welches sich niederschlägt.) Diesem Uebelstande kann man selbst dadurch nicht ausweichen, daß man vorher den salzsauren Kalk mit einem Ueberschusse von Kalk verbindet, und *Hensmans* schließt aus allem diesem, daß uns ein Mittel, absoluten Alkohol ohne alle Beimischung zu erhalten, bis jetzt noch ganz unbekannt sey. Auch kann man nicht allen Alkohol wieder abziehen, wenn dieser schon wasserfrei aufgegossen wurde, sondern ein Theil bleibt mit den Salzen verbunden und kann nur durch Destillation wieder erhalten werden, wenn Wasser auf den Rückstand gegeben wird, wobei sich Wärme entwickelt.

Man hat gefunden, daß die aus verschiedenen Substanzen gewonnenen Alkohole nicht dahin gebracht werden können, am Aräometer einen und denselben Grad der Stärke zu zeigen, und besonders den zu erreichen, welcher

den absoluten Alkohol constituirt. *Hensmans* hat gezeigt, daß die Ursache hiervon in dem öligen Stoffe zu suchen sey (1. Th. S. 476.), welcher mit dem Weingeist zugleich übergeht, sich aber dadurch abscheiden läßt, daß man dem übergezogenen Spiritus den 20. Theil seines Umfangs Wasser zusetzt, den Weingeist abzieht, und diese Operation so lange wiederholt, bis der Rückstand von der Destillation bei der Verdünnung mit Wasser nicht mehr weiß getrübt wird. Diese fettige Materie scheint auch in dem schwächsten Brauntweine sehr löslich zu seyn, da selbst dem ersten Rückstande von der ersten Destillation, der nothwendig an Alkohol sehr schwach ist, Wasser zugesetzt werden muß, um ihn weiß zu trüben. Ist auf diese Weise die fettig ölige Materie abgeschieden worden, so kann jeder Spiritus zu einem gleichen höchsten Grade der Concentration gebracht werden, wobei zugleich jeder unangenehme Geruch und Geschmack verschwunden ist. Ein geringer Zusatz der fettigen Materie zu reinem Alkohol vermehrt gleich dessen specifische Schwere bedeutend. Eben so verringert derselbe die Sättigungs- und Auflösungsvermögen des Alkohols auf solche Körper, welche nicht so reichlich durch fettes Del als durch Alkohol gelöst werden.

Herr *Geheimerath v. Sommering* machte die interessante Erfahrung, daß der Weingeist, welcher zur Conservirung seiner anatomischen Präparate diente, in den Gefäßen, welche mit thierischer Blase verbunden waren, mit der Zeit stärker wurde; waren sie dagegen mit Kautschuk verschlossen, so verdunstete der Alkohol. *Sommering* überzeugte sich durch Versuche, daß dieser Erfolg von der Affinität des Wassers und des Weingeistes zu den verschiedenen Substanzen bedingt werde, und er gründete hierauf besondere Verdunstungsapparate. Er bringt den Weingeist in Hinds- oder Schweinsblasen, in deren erweiterte Oeffnung ein Cylinderglas (sogenanntes *Opodeldoglas*), von dem der Boden abgesprengt worden, eingebracht, und die Blase luftdicht umschürt wird. Die Oeffnung des Glases wird mit einem durchbohrten Korkstöpsel verstopft, in welchem ein Hahn steckt; durch diesen bläst man die Blase auf und läßt sie trocknen. Dann überzieht man die trockene Blase ein, auch mehrere Male mit Hausenblasenlösung und läßt sie wieder trocknen. Zur Entwässerung des Weingeistes füllt man diesen in die Blase, und verschließt mit einem Kork und darübergelegter Blase. Man bringt sie nun an einen trocknen, mäßig warmen Ort (von 20 — 23° R.), im Winter z. B. in der Nähe eines geheizten Stubenofens. Eine trockne und warme Luft ist nämlich unerläßlich; in feuchter und kalter geht die Verdunstung nicht nur nicht regelmäßig vor sich, sondern es tritt selbst aus der Umgebung Feuchtigkeit in die Blase, und so kann leicht ein starker Weingeist schwächer werden. Die Verdunstung geht rasch von statten, und zwar um so schneller, je wärriger der Weingeist ist; enthält er nur noch wenig Wasser, so geht sie sehr langsam. Sowie aber alles Wasser verdunstet ist, fängt auch der Weingeist an zu verdunsten, und zwar ziemlich schnell; doch dieses geschieht nicht eher, als bis der Weingeist vollkommen wasserleer ist. Um nun ohne weitere Untersuchung immer

zu wissen, wie weit die Verdunstung fortgeschritten ist, darf man beim Einfüllen nur die Mäße durch Striche bezeichnen, und kennt man den Gehalt des zu verstärkenden Weingeistes durch das Aräometer, so läßt sich aus der Abnahme des Volumens ziemlich genau die Menge des darin enthaltenen Wassers bestimmen. So lange die Verdunstung stark fortwähret, ist die Temperatur der Flüssigkeit in der Blase weit niedriger, als die der umgebenden Luft, welches man schon durch das Gefühl wahrnimmt, man kann also auch, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, und eins in die Nähe hängt, aus dem Unterschiede der Temperatur, wenn die Luft warm ist, schon abnehmen, ob der Weingeist entwässert ist, denn in diesem Falle wird die Temperatur bei beiden ungefähr gleich seyn. Auf diese höchst einfache Weise kann man also absoluten Alkohol bereiten. Daß diese Methode mit Nutzen befolgt werden könne, haben von Andern wiederholte Versuche bestätigt, doch nimmt der Weingeist von der Blase eine etwas gelbliche Farbe an, von welcher man ihn durch Rectificiren befreien, oder welchem man dadurch vorbeugen kann, daß man die Blase erst mit gewöhnlichem Weingeiste angefüllt eine Zeitlang hängen läßt, und dann erst den zu entwässernden Weingeist hineinbringt. Seiger (Magazin X. S. 43. und XI. S. 141.) hat jedoch den Weingeist nur bis auf 96 — 98 Procent verstärken können, und auch mir ist die Darstellung eines absoluten Alkohols auf diese Weise nicht gelungen, was weiter unten seine Erklärung finden wird.

Grönig in Kopenhagen (Ueber Anwendung des Thermometers als Alkoholometer. 1822. und Schweigg. N. J. IX. S. 480.) hat die bekannte Erfahrung, daß mit Alkohol vermishtes Wasser bei niedrigeren Temperaturgraden siedet als bloßes Wasser, benutzt, um das Thermometer als Alkoholometer anzuwenden. Je mehr nämlich eine wäßrige Alkoholmischung an Wassergehalt zunimmt, desto höher muß ihr Siedepunkt steigen, und man wird, wenn in die Destillirblase gehörigen Orts ein Thermometer angebracht worden ist, welches von den aufsteigenden Dämpfen umspielt wird, den Siedepunkt der Flüssigkeit, und mit diesem den Alkoholgehalt nach der dafür bestimmten Tabelle finden können. Grönig hat sehr viele Versuche angestellt, um zu erforschen, welchen Alkoholgehalt eine bei einer bestimmten Temperatur siedende weingeistige Flüssigkeit besitze, so wie auch welcher Alkoholgehalt sich in den Dämpfen, welche von den verschiedenen Mischungen aufsteigen, bei ihrer Dampftemperatur befinde, und er hat nach seinen Versuchen eine Tabelle entworfen, welche in technischer Beziehung nützlich ist, und nach welcher man bei einer Destillation sogleich den Alkoholgehalt beurtheilen kann, welcher in dem übergehenden Destillate und in der rückständigen Flüssigkeit sich befinden muß, wenn man nur die Temperatur des Dampfes beobachtet. Das Thermometer, welches hierzu dient, das Dampfthermometer, kann man bequem in der Helmrohre anbringen. Man nimmt ein kleines Rohr von starkem Messingblech von der Größe und Gestalt eines großen Korfes, läßt dieses in die Helmrohre einlöthen, und steckt darein

das in einem Korke befestigte Thermometer. Gröning bemerkte, daß das Thermometer immer bis auf einen gewissen Punkt stieg, z. B. 65° R., ehe der erste Tropfen des Destillats zum Vorschein kam, und daß sich dieser Standpunkt unverändert erhielt, bis ein großer Theil der in der Blase befindlichen Flüssigkeit abgedampft war, wo alsdann erst das Thermometer allmählig, jedoch mit anfänglich längeren, nachher kürzeren Pausen bis zu 80° R. stieg.

Gröning's Gebrauchstabelle für das Dampfthermometer.

Stärke der rückständigen Flüssigkeit in d. Blase nach Tralles's Alkoholometer bei 12½° R.	Bei folgenden Graden des Dampfthermometers.	Stärke des Destillats nach Tralles's Alkoholometer bei 12½° R.	Stärke der rückständigen Flüssigkeit in d. Blase nach Tralles's Alkoholometer bei 12½° R.	Bei folgenden Graden des Dampfthermometers.	Stärke des Destillats nach Tralles's Alkoholometer bei 12½° R.
92°	61½	93°	20°	70	71°
90	62	92	18	71	68
85	62½	91	15	72	66
80	62½	90½	12	73	61
75	63	90	10	74	55
70	63½	89	7	75	50
65	64	87	5	76	42
50	65	85	3	77	36
40	66	82	2	78	28
35	67	80	1	79	13
30	68	78	0	80	0
25	69	76			

Der Vorschrift unserer Pharmakopöe zufolge sollen 3 Arten Weingeist in den Apotheken gehalten werden, die aber nur in Rücksicht der Stärke von einander verschieden sind, nämlich der rectificirte, der höchstrectificirte und der alkoholisirte Weingeist. Bei allen muß das Fuselöl völlig entfernt seyn, was durch zweimalige Rectification über Kohlenpulver und etwas Potasche bewirkt wird. Nach Trommsdorff ist es zweckmäßiger, das Kohlenpulver zu dem auf dem Fasse verbliebenen Branntwein zu schütten, und dann tüchtig umzuschütteln, wobei die thierische Kohle noch kräftiger wirkt. Die im Fasse gebliebenen Kohlen bringt man auf einen Spitzbeutel und spült mit Wasser nach. Werden die Kohlen in die Destillirblase gebracht, so trennt sich in der Destillationswärme ein Theil des Fuselöls von den Kohlen, geht mit dem Branntwein über, und verunreinigt ihn aufs neue. Diesem Destillate wird, wenn es Spiritus Vini rectificatus werden soll, destillirtes Wasser zugefetzt, daß es ein spec. Gew. von 0,895 bis 0,905 zeigt, d. h. daß es, der auf S. 479. im 1. Th. aufgeführten Tabelle zufolge, 55 bis 60 Proc. reinen Weingeist enthalte. Der höchstrectificirte Weingeist von 0,855 bis 0,845 enthält 81 bis 85 Proc., der alkoholisirte Weingeist von 0,810 bis 0,820 enthält 91 bis 93 Proc. Will man ihn von allem Wasser befreien, oder absoluten Alkohol darstellen, wel-

cher nach *Louis* bei  $12\frac{1}{2}^{\circ}$  R. ein spec. Gew. von 0,796, nach *Meißner* bei  $14^{\circ}$  0,793, bei  $16^{\circ}$  R. 0,791 zeigt, so muß man, da der Weingeist durch auch noch so oft wiederholte Destillationen für sich nicht völlig wasserleer erhalten werden kann, nach *Louis* sich des kohlensauren Kalis oder besser, nach *Nichter*, des Chlorcalciums hierzu bedienen. Dieses muß aber in einem eisernen Kessel zuvor scharf ausgetrocknet, dann glühend geschmolzen, nach dem Erstarren schnell gepulvert, und sogleich angewendet werden, damit es nicht wieder Feuchtigkeit anziehe. Auf 2½ Lb. alkoholisirten Weingeistes nimmt man 1 Lb. Chlorcalcium, rührt alles gut um, bis es sich gelöst hat, wobei sich die Mischung etwas erwärmt, und bewirkt die Destillation bei gelinder Wärme. Dieses kann aus einer Destillirblase geschehen, die aber nur bis auf  $\frac{2}{3}$  ihres Inhalts höchstens angefüllt seyn darf, nur muß man dafür sorgen, daß Helm und Kühlröhre völlig trocken sind, auch die Vorlage gut lutirt sey, damit nicht das Destillat Wasser aus der Luft aufnehme. Man nimmt von Zeit zu Zeit das Destillat ab, und prüft es auf seine Stärke, damit nicht der später folgende schwächere Alkohol, von dem auch gewöhnlich im Anfange ein kleiner Theil zuerst übergeht, meist noch von 90 Proc., dem absoluten beigemischt werde; dann kommt auf einmal Wasser. Die Destillationswärme darf hierbei nicht gar zu gelind seyn, weil Weingeist mit 2 — 2½ Proc. Wasser sich stüchtiger gezeigt hat, als absoluter, wovon weiter unten, daher bei sehr gelinder Hitze eher ein solcher Weingeist als absoluter übergehen möchte. Nach beendigter Destillation schüttet man sogleich Wasser in die Blase, um das Chlorcalcium aufzulösen, welches man in einem eisernen Kessel wieder zur Trockne einkochen und zum ferneren Gebrauche aufbewahren kann. Dieses Chlorcalcium enthält noch etwas Alkohol, einen Theil davon kann man durch Destillation unter Zusatz von Wasser gewinnen, einen andern Theil aber sieht man verbrennen, wenn man das Chlorcalcium glühet, um ihn wieder zu demselben Zwecke zu benutzen. Nicht selten hat der Alkohol einen fremdartigen Geruch angenommen (vergl. oben), von welchem er in diesem Falle durch eine nochmalige Rectification über Kohlenpulver befreit werden muß. Er wird in fest verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Der reine Weingeist ist eine wasserhelle tropfbare Flüssigkeit von 0,791 spec. Gew. bei  $16^{\circ}$  R., von weder saurer noch alkalischer Reaction, und von eigenthümlichem Geruche und Geschmache. Bei einem mittleren Barometerstande siedet er bei  $60,86^{\circ}$  R., und bei  $28''$  erst bei  $61,52$  nach von *Yelin* (Kastn. Archiv II. und III.). *Sömmering* machte die Erfahrung, daß bei Weingeiste von 97 Proc., wenn er der Destillation unterworfen wird, nicht wie gewöhnlich der stärkere, sondern umgekehrt gerade der schwächere Weingeist zuerst übergeht, der stärkste aber erst am Ende der Operation erhalten wird. Diese Erfahrung wurde von *Fuchs* und von *Yelin* vollkommen bestätigt gefunden, es giebt demnach in der Siedepunktscale des Weingeistes, zwischen dem 97. und 98. Grade des Gewichtsprocentgehalts ein Minimum, oder in der Flüssigkeitsleiter ein Maximum,

d. h. Weingeist mit einem Antheile Wasser von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. seines Gewichts verbunden, verdampft leichter als wasserloser, und ganz wasserfreier Weingeist ist in diesem höchsten Theile der Mischungsseale am feuerbeständigsten, während wahrscheinlich Weingeist von  $97\frac{1}{2}$  Proc. die größte Flüssigkeit besitzt. Dieselben machten zugleich dabei die Beobachtung, daß wasserfreier Weingeist in hohen Temperaturen sich sehr begierig und auffallend schnell mit dem Wasser aus der umgebenden Luft verbindet. Denn als sie wasserfreien Weingeist von 0,791 spec. Gewicht über starkem Lampenfeuer schnell ins Sieden brachten, 5 Minuten darin erhielten, und den Rückstand siedend in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel schütteten, zeigte er nach dem Erfalten bis auf  $+16^{\circ}$  R., nur noch ein spec. Gew. von 0,79534 oder eine Stärke von  $98\frac{1}{2}$  Proc., so daß er also  $1\frac{1}{2}$  Proc. Wasser während der kurzen Zeit des Siedens angezogen hatte. In der Kälte wird der Weingeist nicht fest, und selbst bei einer künstlichen Kälte von  $-56^{\circ}$  läßt er nach *Walker* (*Schw. J. VIII. S. 123.*) sich nicht zum Gefrieren bringen. *Hutton* jedoch (*Schw. J. XIX. S. 301.*) will ihn bei einer Kälte von  $79^{\circ}$  C. zum Gefrieren gebracht haben; er hat jedoch sein Verfahren, diese Kälte hervorzubringen, nicht angegeben. Bei einer späteren Wiederholung dieser Versuche bemerkte *Hutton*, daß der Alkohol, ehe er erstarrte, sich in drei Schichten absonderte, die sehr deutlich zu unterscheiden waren; die oberste war blaßgelblich grün und sehr dünn, unkrystallisirt, sehr widrig riechend und schmeckend, etwas schwierig in Wasser auflöslich (Fuselöl?), die zweite sehr blaßgelb und etwas dicker, anfangs von stechendem, dann süßlichem Geschnacke und starkem angenehmen Geruche, leicht in Wasser löslich; die unterste, die im Volum die beiden andern bei weitem überstieg, war in fast wasserhellen, geraden, vierseitigen, theils mit 4, theils mit 2 Flächen beendigten, lebhaft stechend riechenden, an der Luft rauchenden Säulen angeschossen, die dem Wasser einen vom Weingeiste verschiedenen Geschnack ertheilten (reiner Weingeist?). Bei der Erwärmung vereinigten sich die verschiedenen gefärbten Stoffe wieder zu einer einzigen ganz ungefärbten Flüssigkeit, die das spec. Gew. und alle übrigen Eigenschaften des vorigen Alkohols hatte. *Hutton* zieht hieraus den Schluß, daß der nach *Richter's* Methode bereitete und für rein gehaltene Weingeist keinesweges als solcher zu betrachten sey, sondern noch verschiedene fremdartige Stoffe enthalte. Da jedoch *Hutton* sein Verfahren nicht angegeben hat, so daß es von andern Chemikern bestätigt werden könnte, so können diese Versuche nicht als Vertrauen verdienend angesehen werden. *Bussy* brachte mittelst der liquiden schwefligen Säure bei einer Kälte von  $-68^{\circ}$  C. Weingeist von 0,85 spec. Gew. (= 15 Proc. Wassergehalt) zum Erstarren, beobachtete jedoch dabei keine ähnlichen Absonderungen. Der Weingeist ist ein Nichtleiter der Electricität. Er bricht das Licht stark. Das Eigengewicht seines Dampfes beträgt nach *Gay-Lussac* 4,6133, das der Luft = 1,00 angenommen. Mit Wasser läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen, und es findet dabei sehr merkliche Entwicklung von Wärme und Verminderung des

Volums beider Flüssigkeiten statt, weswegen auch das spec. Gewicht des Gemisches größer ausfällt, als es nach der Berechnung seyn sollte, wenn keine Verdichtung stattfände. Das Maximum von Concentration tritt nach R u d b e r g's Versuchen (Berz. Jahresber. 1829. S. 283.) ein, wenn die Mischung zwischen 55,9 und 54 Procent Alkohol hat, und das spec. Gew. des Gemisches bei 15° C. = 0,927 ist, was mit dem Verhältniß übereinkommt, daß sich 1 Mt. Alkohol mit 3 Mt. Wasser verbunden hat; dies giebt durch Rechnung 53,959 Volumtheile Alkohol auf 49,856 Volumtheile Wasser, die sich um 5,775 Volumtheile gerade zu 100 zusammengezogen haben. Die Temperaturerhöhung, welche durch diese Verdichtung hervorgebracht wird, ist auch die Ursache, warum in den Fällen, wo die Menge des Alkohols diejenige des Wassers übersteigt, eine scheinbare Vergrößerung des Volumens stattfindet; eine reelle, wie Berzelius (Lehrb. der Chemie I. 1825. S. 460.) und Andere angeben, findet nach D u f l o s (Kastn. Arch. XII. 1827. S. 129.) bei keinem Mischungsverhältnisse statt. Die Affinität zwischen Weingeist und Wasser übertrifft mehrere andere Affinitäten, daher Weingeist manche in Weingeist nicht lösliche Salze aus dem Wasser, dieses manche in Wasser nicht lösliche Substanzen, als Harze, Oele u. dergl., aus dem Weingeiste niederschlägt, daher starker Weingeist einen so kaustischen Geschmack hat, weil er nämlich von den lebenden weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt, und dies bis zu dem Grade, daß sie absterben können, welches auch die Ursache von der Tödtlichkeit des reinen Weingeistes ist, wenn er verschluckt wird, und in den Magen gelangt. Der Weingeist absorbirt nach S a u f f u r e (Gilb. Annal. XXIX. S. 118. und 268.) bei 18° R. 0,16 Maß Sauerstoffgas, 0,05 Maß Wasserstoffgas, 0,14 Maß Kohlenoxyd-, 1,86 kohlensaures, 1,27 ölbildendes Gas, 6 Maß hydrothionsaures, 116 Maß schwefelsaures, 0,04 Maß Stickgas und 1,53 Stickstoffoxydulgas. Der Weingeist ist für viele Stoffe ein vorzügliches Auflösungsmittel. Phosphor wird selbst von heißem Alkohol nur in geringer Menge (1 in 240. Buchner in seinem Repertor. IX. S. 368.) aufgelöst; beim Erkalten wird die Auflösung milchig, und läßt  $\frac{1}{2}$  des Phosphors fallen. Schwefel löst sich in 20 Th. erwärmten absoluten Weingeistes, weniger in schwächerem Weingeiste auf; die Auflösung erfolgt noch leichter, wenn man die Dämpfe beider Körper zusammentreten läßt. Die Auflösung ist röthlichgelb, riecht und schmeckt nach Hydrothionsäure, schwärzt die Metalle, und wird durch Wasser gefällt. Jod wird schnell und in reichlicher Menge aufgelöst, die Auflösung ist dunkelrothbraun; durch Wasser wird das Jod in kleinen Krystallen ausgefällt. Die Wirkungen des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure auf den Weingeist sind bei Spiritus muriatico-aethereus angegeben. Von einigen Säuren wird er in seinen Mischungsverhältnissen verändert, als Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. a. (siehe Aether sulphuricus); einige Säuren löst er bloß auf, so daß diese beim Verdampfen des Alkohols wieder ohne Veränderung (häufig krystallisirt) erhalten werden. Einige von diesen sind in Weingeiste leichter

auflöslich, als in Wasser, wie z. B. die Benzoesäure, Gallussäure, Campher Säure, Talg- und Delsäure u. a. Der Weingeist absorbirt Cyangas und Cyanwasserstoffgas, und in dieser Auflösung behält die Blausäure ihre giftigen Eigenschaften viel länger, als im wässrigen Zustande. Der Alkohol löst ferner auf den Schwefelalkohol, die Naphthaarten, Aether, ätherische Oele, Fett, Harz, Wachs, Ballrath, Campher, harzigen Farbestoff, extractiven Farbestoff, Gerbestoff, Bitterstoff, die Pflanzenalkaloide, als Chinin, Morphin, Strychnin u. c., Indig, die meisten Zuckerarten, Somaizin, Gallenstoff, Harnstoff u. s. w. Auf die metallischen Stoffe äußert der Weingeist keine Einwirkung, von den oxydirten nimmt er Kali und Natron in großer Menge auf, wird aber dadurch in seiner Mischung verändert; Lithion nimmt er nur sehr wenig auf und fällt dasselbe zum Theil aus seiner wässrigen Lösung. Von Baryt, Strontian und Kalk, besonders von letzterem, löst der Weingeist sehr wenig auf, dennoch trübt er nicht das Barytwasser. Von den andern Erden löst der Weingeist keine, von den eigentlichen Metallorben nur einige Metall Säuren, als die Chromsäure, die arsenige Säure, die Arsenik Säure und auch wohl die molybdänige Säure auf. Auch für viele Salze ist der Weingeist ein gutes Auflösungsmittel; so sind alle zerfließlichen Salze in Alkohol auflöslich. Von den Strontianosalzen erhält die Flamme des Weingeistes eine gesättigte Purpurfarbe, von den Kupfersalzen und der Vorarsäure eine grüne, von den darin auflöslichen Kalksalzen eine röthliche, von den Barytsalzen eine gelbe Farbe.

Der Weingeist brennt, durch einen flammenden Körper oder einen elektrischen Funken an der Luft entzündet, mit einer kleinen blauen Flamme, welche schwach leuchtet, aber viel Wärme entwickelt, ohne Ruß abzusetzen, und die nichts als kohlen saures Gas und Wasser bildet, die an Gewicht mehr, als der angewandte Weingeist betragen. Beim langsamen Verbrennen, in Davy's Glühlämpchen, entsteht die sogenannte Lampensäure, welche Essigsäure mit einer brenzlichen Substanz verbunden, brenzliche Essigsäure, ist, Kohlen Säure und Wasser. Die Umwandlung des Alkohols in Essigsäure und Wasser (1. Th. S. 5.) muß gleichfalls als ein dunkles Verbrennen des Alkohols angesehen werden. Beim langsamen Hindurchtreiben von Weingeist von 0,832 spec. Gew. (der also noch 11,25 Proc. Wasser enthält) erhielt Saussure Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Kohlen Säure, eine geringe Menge brenzliches Del, Essigsäure und in der Röhre etwas abgefehte Kohle. Der absolute Alkohol besteht nach Saussure (Trommsd. J. XXV. 2. S. 385.) aus 51,98 Kohlenstoff, 54,32 Sauerstoff und 13,70 Wasserstoff; wir können also denselben als zusammengesetzt ansehen aus 2 At. Kohlenstoff (= 152,874), 6 At. Wasserstoff (= 37,438) und 1 At. Sauerstoff (= 100,000), wonach der Weingeist die stöchiometrische Zahl erhält:  $C^2H^6O = 290,315$ . Das hieraus berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist folgendes: Kohlenstoff 52,66; Wasserstoff 12,90 und Sauerstoff 34,44. Duflös giebt als Resultat seiner Analyse des Weingeistes an: Kohlenstoff 53,50; Wasserstoff 13,83;

Sauerstoff 32,87. Was nun die chemische Constitution des Alkohols betrifft, so kann man annehmen, daß die Bestandtheile desselben und anderer organischer Verbindungen unmittelbar zu dieser bestimmten Verbindung vereinigt sind, oder daß diese Bestandtheile, analog den unorganischen Verbindungen (wie z. B. das schwefelsaure Kali nicht aus Kalium, Schwefel und Sauerstoff, sondern aus 1 At. Kali und 1 At. Schwefelsäure besteht), zu binären Verbindungen vereinigt sind, die bei ihrer Verbindung den besondern Körper darstellen. Beide Ansichten haben ihre Vertheidiger gefunden; so betrachtete Gay-Lussac den Weingeist als  $C^2O^2H^6$  zusammengesetzt aus gleichen Raumtheilen ölbildendem Gas und Wassergas; Döbereiner (Zur pneumatichen Chemie III. S. 55) sieht ihn als eine Verbindung von 3 Maß Kohlenwasserstoff und 1 Maß Kohlenensäure an; Duflos als aus 4 At. Kohlenwasserstoff und 2 At. Wasser zusammengesetzt. Indessen sind die stöchiometrischen Gesetze bis jetzt nur bei den unorganischen, bei den organischen Verbindungen aber gleichsam nur ausnahmsweise anwendbar und bestätigt gefunden, daher denn auch Berzelius, Gmelin u. A. die organischen Verbindungen als aus ihren Bestandtheilen unmittelbar zusammengesetzt betrachten.

Der Weingeist findet in der Medicin zur Bereitung innerlicher und äußerlicher Heilmittel, in der analytischen Chemie und in den Gewerben sehr häufige Anwendung. In letzterer Hinsicht dient er vorzüglich zur Fertigung von Liqueurs und zur Bereitung der Lackfirnisse; zu beiden Zwecken eignet sich aber ein Weingeist, der über Kali oder Kalk rectificirt worden ist, nicht. Die mit einem solchen Weingeiste bereiteten Lackfirnisse geben Lacküberzüge, welche nach dem Trocknen leicht rissig werden (so, als wenn eine die Feuchtigkeit der Luft anziehende Substanz ihnen beigemischt wäre), und die Liqueurs haben stets einen mehr oder weniger scharfen Nachgeschmack. (Vgl. Kastner's Theorie der Polytechnochemie I. S. 259.).

### Spongiae ceratae. Wachschwämme.

Dünne, gereinigte und ausgetrocknete Meerschwämme werden in geschmolzenes gelbes Wachs gehörig eingetaucht, mit einer Presse stark ausgepreßt, und, wenn sie erkaltet sind, von dem überflüssigen Wachs gereinigt.

### Spongiae compressae. Preßschwämme.

Auserlesene, mit kleinen Löchern durchzogene, von fremdartigen Theilen befreite Meerschwämme schneide in längliche Stückchen, nasse sie mit heißem Wasser an, und schnüre sie mit feinem Bindfaden dicht und stark zusammen, so daß aus den einzelnen Stücken Cylinder ohngefähr von der Länge eines Fin-

### 730 Stannum raspatum Stibium oxydatum griseum

gers gebildet werden, welche zusammengeschnürt aufbewahrt werden müssen.

Bei beiden Präparaten hat man sorgfältig darauf zu sehen, daß alle Unreinigkeiten, Sand, Kalkfeinchen u. s. w. aus den Schwämmen entfernt sind. Von dem ersteren wird durch Pressen das überschüssige Wachs entfernt; zu dem letzteren wählt man nicht sehr dicke etwas lange Schwämme, oder schneidet sie, tränkt sie mit Wasser oder auch mit einer ganz dünnen Gummi Auflösung, und umschnürt sie fest der Länge nach mit seinem Bindfaden, so daß Schnur an Schnur anliegt. Beim Gebrauche erst wird die Schnur abgelöst.

### Stannum raspatum. Geräspeltes Zinn.

Zinn bringe durch Raspeln zu gröblichen Raspelspähnen.

Da die Zinnfeile zum inneren Gebrauche bestimmt ist, so darf sie nur aus dem reinsten Metalle bereitet werden.

### Stibium oxydatum album. Weißes Spießglanzoryd.

(Antimonium diaphoreticum ablutum. Abgewaschenes schweißtreibendes Spießglanz. Acidum stibiosum et stibicum. Antimonige Säure und Antimonsäure.)

Nimm: käufliches Spießglanz einen Theil,  
gereinigtes salpetersaures Kali zwei und  
ein viertel Theil.

Gepulvert und gemischt werden sie in einen weiten glühenden Ziegel hineingeworfen. Nach geendigter Verpuffung glähe die Masse eine halbe Stunde hindurch, hernach werde sie mit einem eisernen Löffel herausgenommen, und noch heiß in destillirtes Wasser geschüttet. Dann tröpfle

verdünnte Schwefelsäure

hinein, bis diese ein wenig vorwalket, und digerire. Endlich werde der Bodensatz aus dem Gefäße herausgespült, ausgeküst, getrocknet und in das feinste Pulver gebracht.

Es sey ein sehr weißes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, und in destillirtem Essige nicht auflöslich.

### Stibium oxydatum griseum. Graues Spießglanzoryd.

(Oxydum stibicum. Antimonoryd.)

Nimm: geglättetes käufliches Spießglanz vier Unzen,

Salpetersäure acht Unzen,  
 destillirtes Wasser zwei und dreißig Unzen.  
 Gemischt digerire sie in einem gläsernen Kolben bei 55 — 60° R.  
 Wärme, unter öfterm Umschütteln des Gefäßes, zwei Stun-  
 den hindurch, oder bis die Entwicklung des salpetrigsauren  
 Gases aufhört. Nachdem die Flüssigkeit abgesehen worden, süße  
 das Rückständige zuerst mit  
 destillirtem Wasser  
 aus, und koche es mit  
 einer halben Unze rohen kohlen-sauren Na-  
 trons

und  
 einer hinreichenden Menge destillirten Wassers  
 eine halbe Stunde hindurch aus. Endlich wasche es mit des-  
 tillirtem Wasser ab, trockne und bewahre es vorsichtig auf.

Es sey ein schmutzigeweißes Pulver, welches auf einer Kohle  
 dem durchs Löthrohr verstärkten Feuer ausgesetzt leicht in Metall  
 reducirt werden, für sich geglüht mit gelber Farbe schmelzen und  
 in verschlossenen Gefäße geschmolzen sich sublimiren muß.

\* *Stibium oxydulatum fuscum*. Braunes Spießglanz-  
 oxydul.

(Crocus Metallorum. Metallsafran. Oxydum stibicum cum  
 Sulphureto Stibii. Antimonoryd mit Schwefelantimon.)

Nimm: rohes Schwefelspießglanz,  
 gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali,  
 von jedem gleiches Gewicht.

Gepulvert und gemischt werden sie in einem reinen eisernen Topfe  
 durch eine herangebrachte glühende Kohle angezündet. Nach der  
 Verpuffung werde die erkaltete Masse durch Reiben in das feinste  
 Pulver gebracht, mit heißem gemeinen Wasser sorgfältig  
 ausgefüßt und getrocknet.

Es sey ein grünlich braunes Pulver.

Die Spießglanzasche soll schon im ersten Jahrhundert nach Chr. Geb.  
 von Pedacius Dioskorides, der zu Nero's Zeiten lebte, durch Rö-  
 sten des Schwefelspießglanzes dargestellt worden seyn. Bestimmt angeführt  
 wurde sie aber zuerst von Aëtius im 6. Jahrhundert, sowie auch das Ver-

fahren sie darzustellen genauer erst im 8. Jahrhundert von Geber oder Dschafar beschrieben wurde. Basilus Valentinus gab im 15. Jahrhundert die Handgriffe genau an, welche angewendet werden müssen, um die Spießglanzasche aus dem Schwefelspießglanze mit Vortheil darzustellen, wie sie bis jetzt noch angewendet werden. Auch das Spießglanzglas (Vitrum Antimonii) scheint Basilus Valentinus zuerst auf die auch jetzt noch größtentheils übliche Weise dargestellt zu haben. Ueber die richtige Bereitung des Spießglanzglases stellten später Stahl 1702 und Dehne 1780 mehrere Versuche an; auch Bergman trug 1782 das Seinige hierzu bei. Zugleich zeigte er, daß das Spießglanzglas immer einen Antheil Schwefel enthalte. Proust, der 1802 eine ganze Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand anstellte, zeigte zuerst, daß das Spießglanzglas keine bloße Verbindung von Schwefel und Spießglanzoryd sey, sondern daß es als eine Auflösung eines Theils Schwefelspießglanz im Spießglanzoryde angesehen werden müsse, und er lehrte es durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Schwefelspießglanz mit 8 Th. Spießglanzoryd bereiten. Den Spießglanzsafran, Metallsafran, führte Basilus Valentinus zuerst an, doch wird die Erfindung desselben auch von Vielen Nuland dem Ältern aus Freysingen zugeschrieben, von welchem es auch den Namen *Crocus metallorum Nulandi* führt; sein Verfahren weicht von dem des B. Valentinus ab. Die auch jetzt noch gebräuchliche bessere Vorschrift zur Darstellung dieses Präparats gab N. Lemeroy 1726. Proust zeigte 1802 auch von diesem Präparate, daß es aus Schwefelspießglanz und Spießglanzoryd bestehe. Das Algarothpulver, dessen bereits bei *Liquor Stibii muriatici* Erwähnung geschehen ist, wurde von Algarothi und Paracelsus entdeckt, und lange Zeit für reines Spießglanzoryd gehalten, obgleich Lemeroy schon früher den Säuregehalt dargethan hatte, bis dieser 1800 von Thénard außer allen Zweifel gesetzt, und das Algarothpulver für salzsaures Spießglanzoryd erklärt wurde, aus welchem Proust 1802 durch Sieden mit Kali- oder Natronauflösung Silberglanzoryd darzustellen lehrte. Zu gleicher Zeit zeigte derselbe noch ein vortheilhafteres Verfahren, das Spießglanzoryd darzustellen, nämlich durch Zusammenschmelzen des schweißtreibenden Spießglanzes (*Antimonium diaphoreticum*) mit metallischem Spießglanz, wobei eine Theilung des Sauerstoffes stattfindet. Ein anderes Verfahren dazu gab Bucholz 1809 an, nämlich durch Auslaugen des salpetersauren Spießglanzoryds mit großen Mengen Wasser. Das *Antimonium diaphoreticum* war schon dem B. Valentinus im 15. Jahrhundert bekannt; er bereitete es durch dreimaliges Verpuffen des Schwefelspießglanzes und seines jedesmal ausgewaschenen Rückstandes mit gleichen Theilen Salpeter, Ausziehen des letzten Rückstandes mit Weingeist, mehrmaliges Abbrennen von Weingeist darüber, ohne ein vollständiges Auswaschen mit Wasser anzuwenden. Es galt dieses Präparat für reines Spießglanzoryd, wogegen man die hier jetzt Dryd genannte Verbindung mit dem Namen *Drydul* bezeichnete; erst Thénard zeigte, daß dasselbe Kali in seiner Mi-

schung enthalte. Das Verfahren des *Basilii Valentini* wurde später allmählig abgeändert und vereinfacht, und endlich, vorzüglich durch *Neumann* in der ersten Hälfte, durch *Wiegleb* gegen Ende des 18. Jahrhunderts, und durch *Hagen*, ein richtigeres Verhältniß des zur vollständigen Verpuffung des Schwefelspießglanzes gehörigen Salveters zu 24 Th. auf 1 Th. von jenem festgesetzt. Die Herausgeber der preussischen Pharmacopöe von 1815 verbesserten das Verfahren noch dadurch, daß sie zur Abscheidung des mit dem Kali verbundenen Spießglanzoxydes aus der ersten Abwaschlöslichkeit verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen vorschrieben. Die wirkliche Beschaffenheit nicht nur dieses Präparats, sondern überhaupt der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons lehrte *Berzelius* 1811.

Im ersten Theile S. 912. ist bereits angegeben worden, daß das Antimon 3 Oxydationsstufen habe, das Antimonoryd, die antimonige Säure und die Antimonensäure. Diese 3 Oxyde machen die Grundlage der in unsere Pharmacopöe aufgenommenen Präparate aus. Das *Stibium oxydatum griseum* ist die erste Verbindungsstufe zwischen Antimon und Sauerstoff, das Antimonoryd, das auch natürlich, und zwar gewöhnlich als Antimonblüthe, in weißen, diamantglänzenden, geraden rhombischen und sechsseitigen Säulen krystallisirt vorkommt, welches künstlich durch unmittelbares Zusammentreten des Sauerstoffs aus der Luft mit dem Antimon in höherer Temperatur gebildet wird, wo brennendes Antimon in glänzenden Nadeln sich erzeugt, und daher früher den Namen *Flores Antimonii argentei* führte. Dasselbe wird auch gebildet, wenn Schwefelspießglanz, zur Darstellung der Spießglanzasche, unter Zutritte der atmosphärischen Luft, anhaltend geröstet wird, und die dadurch entstandene antimonige Säure durch Schmelzen mit dem unzerseht gebliebenen Schwefelantimon sich zum Oxyd reducirt, oder wenn Antimon nur mit so viel Salpeter verpufft wird, daß der Sauerstoff der im Salpeter enthaltenen und durchs Verpuffen zerstörten Salpetersäure nur zur Bildung dieser Oxydationsstufe hinreicht (siehe *Stibium oxydatum fuscum*). Reiner erhält man es, wenn das Algarothpulver mit kohlensaurem Kali digerirt, gewaschen und getrocknet wird; oder wenn 4 Th. Antimonium diaphoreticum mit 3 Th. metallischen Antimons innig gemengt, fest in einen Tiegel gepackt, und eine halbe Stunde bei lebhaftem Feuer geschmolzen werden. Das durch Vertheilung des Sauerstoffs entstandene Antimonoryd wird von dem überschüssigen Metalle, welches den untern Raum des Tiegels einnimmt, getrennt, gewaschen und getrocknet. Das zweckmäßigste Verfahren aber zur Bereitung des Antimonoryds ist das von unserer Pharmacopöe vorgeschriebene, daß man nämlich metallisches Antimon mit Salpetersäure, die wegen ihrer leichten Zersezbarkeit so vorzüglich zur Oxydation der Metalle geeignet ist, und daher auch so häufig zu diesem Zwecke benutzt wird, digerirt. Doch muß, damit nicht die Einwirkung mit zu großer Heftigkeit erfolge, die Salpetersäure mit dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers verdünnt, auch die Wärme nicht über 55—60° R. gesteigert werden. In eine höhere Oxydationsstufe, als in Oxyd, kann aber,

wie Bucholz zuerst gezeiget, und Geiger bestätigt gefunden hat, das Antimon von der flüssigen Salpetersäure nicht übergeführt werden. Das auf diese Weise erzeugte salpetersaure Antimonoryd wird sogleich durch das vorhandene Wasser fast vollständig zerlegt, indem das Antimonoryd nur mit wenig Säure zu Boden fällt, die Säure aber vom Wasser aufgenommen wird. Die gegenseitige Einwirkung der Stoffe wird durch Vermehrung der Berührungslächen, durch Umschütteln des Gefäßes, begünstigt, und dieselbe ist beendigt, wenn die Entwicklung des salpetersauren Gases von der eines Theils ihres Sauerstoffs beraubten Salpetersäure aufgehört hat. Jetzt wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand zuerst mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und dann, um die dem Dryd noch anhängende Salpetersäure völlig zu entfernen, mit destillirtem Wasser und einem Zusatze von kohlensaurem Natron eine halbe Stunde hindurch gekocht. Endlich wird zur Entfernung aller salzigen Theile das Präparat mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das Antimonoryd bildet ein weißes Pulver von etwas unreinem Ansehen. Es ist geschmacklos und unlöslich in Wasser. In einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es in einem offenen Gefäße an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zur antimonigen Säure. Beglüht schmilzt es, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die erkaltet ein perlgraues Ansehen hat und krystallisirt ist. Von den beiden andern Drydationsstufen des Antimons unterscheidet es sich sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle vor dem Löthrobre zu Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüchtigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefäßen, wo es sich nicht höher oxydiren kann, wird es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt. Dieses Dryd macht in seiner Verbindung mit Säuren die Base der Antimonsalze, und ertheilt ihnen die brechennerregende Eigenschaft; sie sind farblos oder bläsgelb, in Wasser zum Theil löslich, zum Theil unlöslich; die in Wasser löslichen Salze werden durch viel Wasser zum Theil in saure und basische zerlegt; letztere fallen zu Boden; erstere bleiben in Wasser aufgelöst. Werden diese mit viel Wasser übersättigt, so scheint die ohnedies schwache Affinität der Säuren gegen das Antimonoryd noch mehr abzunehmen, so daß dieses, jedoch mit einem kleinen Antheile Säure, um so vollständiger niederfällt, je größer die Wassermenge ist. Da jedoch das so gebildete basische Salz meistens ein wenig in Wasser löslich ist, so nimmt der Niederschlag bei zu großem Ueberschusse von Wasser wieder ab. Durch Schwefelwasserstoffgas werden sie orange gefärbt und gefällt. Durch Eisen, Zink und Cadmium wird aus ihnen das Antimon metallisch niedergeschlagen. Im concentrirten Zustande werden sie von concentrirtem Cyaneisenkalium nicht gefällt. Gegen die Alkalien verhält sich das Dryd wie eine schwache Säure. Uebergießt man so eben aus Antimonchlorür durch Wasser gefälltes Antimonoryd (Algarothpulver) mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Drydes aufgelöst, aber der größere Theil verliert in wenigen Augenblicken

seine voluminöse Beschaffenheit, und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, im Wasser schwer auflösbare Verbindung von Antimonoryd mit Kali ist. Dieser Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt.

Das Antimonoryd, welches früher allgemein, und auch jetzt noch von mehreren Chemikern als Drydul bezeichnet wird, bildet ein Pulver von dem erwähnten graulichweißen Ansehen. Es muß an die damit digerirten Alkalien weder Salpeter- noch Chlorwasserstoffsäure abgeben. In concentrirter Salzsäure muß es leicht auflöslich seyn, und daraus durch Schwefelwasserstoffgas orangefarben niedergeschlagen werden. Seine Bestandtheile sind nach einer Analyse von John Davy 85 Antimon und 15 Sauerstoff, und es ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon (= 1612,904) und 3 At. Sauerstoff (= 300,000); es erhält demnach die Zahl  $\text{Sb} = 1912,904$ , woraus durch Rechnung 84,32 Antimon und 15,68 Sauerstoff als Verhältnis in 100 Th. Dryd gefunden werden. Die Sättigungscapacität des Antimonoryds, als Säure, ist  $\frac{1}{3}$  seines Sauerstoffgehalts oder 5,227. Es wird allein zur Bereitung des Brechweinsteins benutzt.

Das Stibium oxydatum album unserer Pharmacopöe, das bisherige Antimonium diaphoreticum ablutum, wird durch Verpuffen von 1 Th. käuflichen regulinischen Antimons mit 2 $\frac{1}{2}$  Th. Salpeter erhalten. Der hierzu bestimmte Salpeter muß gehörig trocken seyn, und der Tiegel recht glühend erhalten werden, in welchen das zur Verpuffung bestimmte Gemenge in ganz kleinen Portionen eingetragen wird, und auch hier hat man sich sehr davor zu hüten, daß nicht durch einen etwa am Spatel hängen gebliebenen Funken, oder bei zu großem Annähern durch Funkensprühen die ganze Mischung auf einmal entzündet werde, wodurch der Arbeiter beschädigt werden kann. Während des Verpuffens setzt sich, da das Antimon im Feuer flüchtig ist, und ein Theil desselben, noch ehe der Salpeter darauf einwirken kann, verdampft, sich aber dabei auf Kosten der Luft oxydirt, an dem obern Theile des Tiegels ein grauer krystallinischer Anflug, Antimonoryd, als Flores Antimonii argentei an; dieser muß sorgfältig mit einem Spatel abgestoßen, und mit der glühenden Masse wieder vermischt werden, damit kein brechennerregendes Antimonoryd diesem Präparate beigemischt bleibe. Die Masse erhält man noch eine halbe Stunde lang im Glühen, ohne sie so stark zu erhitzen, daß sie in Fluß käme. Bei dieser Operation wird gleichfalls das Antimon auf Kosten der im Salpeter an das Kali gebundenen Salpetersäure oxydirt; diese ist aber durch das Verhältnis des angewendeten Salpeters in solcher Menge vorhanden, daß durch den Sauerstoff derselben unter Mitwirkung der Wärme und der freierwerdenden mächtigen Base, des Kalis, die höhere Oxydationsstufe des Antimons, die Antimonsäure gebildet wird, welche bei dem Glühen der Masse, das, damit dieser kein Dryd beigemischt bleibe, noch ein halbe Stunde fortgesetzt werden muß, zum Theil zur antimonigen Säure wird. Diese Masse ist nun dem früher officinellen

Stibium oxydulatum album non ablutum ähnlich, welches jedoch durch Verpuffung von 2 Th. Schwefelspießglanz mit 5 Th. Salpeter bereitet wurde, und daher außer dem antimoni- und antimonisuren Kali, woraus die nach obiger Vorschrift verpuffte und geglühte Masse besteht, auch noch schwefelsaures Kali enthielt.

Die antimoni- g e Sä u r e wird gebildet, wenn Antimon auf Kosten von Salpetersäure oxydirt, die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Sie wird auch erhalten durch Rösten des Schwefelantimons bei Luftzutritte, ferner, wie oben erwähnt, durch Verbrennen des Antimonoxyds, und auch durch Glühen der Antimonisäure, welche unter Sauerstoffgasentwicklung in antimoni- g e Sä u r e verwandelt wird. Die antimoni- g e Sä u r e ist ein schneeweißes Pulver, erhitzt nimmt sie aber eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie läßt sich weit schwieriger als das Antimonoxyd reduciren, und vor dem Löthrohre auf Kohle verfliegt sie in der innern Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmelzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlen-saurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sich die antimoni- g e Sä u r e mit einem Wassergehalte nieder. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 Procent reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft sauer zu reagiren. Die wasserhaltige antimoni- g e Sä u r e wird von der Chlornasserstoffsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich oder nach einer Weile wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen. Mit den salzfähigen Basen bildet sie die antimoni- g e sauren Salze. Die antimoni- g e sauren Alkalien sind farblos; sie werden durch die meisten Säuren zerlegt; der Niederschlag löst sich nicht merklich in der überschüssig zugesetzten Säure auf; dieser wird durch Hydrothionsäure pomeranzengelb gefärbt, und setzt, mit Eisen und mit Chlornasserstoffsäure digerirt, Antimon als ein schwarzes Pulver ab. Die antimoni- g e Sä u r e besteht nach Thom-son aus 80,84 Antimon und 19,16 Sauerstoff, nach Thénard aus 80 Antimon und 20 Sauerstoff, und ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon (= 1612,904) und 4 At. Sauerstoff (= 400,000), erhält hiernach die Zahl  $\ddot{S}h = 2012,904$ , woraus durch Rechnung gefunden werden 80,13 Antimon und 19,87 Sauerstoff, oder 100 Antimon nehmen 24,8 Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  soviel als im Dryd auf. Ihre Sättigungscapacität ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehaltes, d. i. 4,97. Die wasserhaltige antimoni- g e Sä u r e ist  $\ddot{S}H = 2125,393$ , und besteht hiernach berechnet aus 94,71 antimoni- g e Sä u r e und 5,29 Wasser.

Die Antimonisäure wird erhalten, wenn Antimon in Königswasser aufgelöst, und die Auflösung zur Trockne abgedampft wird, worauf man

concentrirte Salpetersäure zusetzt, und die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blasgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie wird auch beim Verpuffen des Antimons mit hinreichendem Salpeter gebildet. Die Säure ist in Wasser unauslöslich, hat keinen Geschmack, und zersetzt die kohlenfauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich, wenn sie zusammen erhitzt werden, mit dem Alkali und treibt die Kohlenensäure aus. Von kauftischem Alkali wird sie durch Kochen aufgelöst. Säuren schlagen aus der Verbindung ein weißes Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonensäure ist, die das Lactmuspapier röthet und ohne Wärme sowohl von der Chlorwasserstoffsäure als von den ähnden Alkalien aufgelöst wird. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure mit wenigem Wasser verdünnt, schlägt sich gleich oder nach einer Weile nieder; wird sie aber auf einmal mit vielem Wasser vermischt, so erhält sie sich, nach *Gmelin*, klar, was mit der Auflösung der antimonigen Säure nicht der Fall ist. Die wasserhaltige Säure giebt bei der gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,06 ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in eine blasse, aber rein citronengelbe, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lactmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt giebt sie Sauerstoffgas aus, und wird in antimonige Säure verwandelt. Mit den Basen bildet sie die antimonisuren Salze. Die antimonisuren Alkalien und Erden sind ungefärbt; bei Ueberschusse der Säuren unauslöslich. Sie werden durch schwache Säuren, oft selbst durch Kohlenensäure, zersetzt; die gefällte wasserhaltige Antimonensäure löst sich nur in überschüssiger Salzsäure oder Weinsäure in der Wärme, nicht in den übrigen Säuren wieder auf. Mit Salzsäure und Eisen digerirt giebt sie einen dunklen leicht schmelzbaren Niederschlag von metallischem Antimon, und färbt sich mit Schwefelwasserstoffgas pomeranzengelb. Die Antimonensäure besteht nach *Thomson* aus 73,33 Antimon und 26,67 Sauerstoff, nach *Proust* aus 77 Antimon und 23 Sauerstoff; sie ist zusammengesetzt aus 1 Doppelatom Antimon ( $= 1612,904$ ) und 5 At. Sauerstoff ( $= 500,000$ ), und erhält die Zahl  $\ddot{S}b = 2112,904$ . Das hieraus berechnete Verhältniß ihrer Bestandtheile ist 76,34 Antimon und 23,66 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen 37,2 Sauerstoff, d. h.  $1\frac{1}{2}$  mal soviel wie im Dryde auf. Der Sauerstoff in den 3 bestimmten Drydationsstufen des Antimons verhält sich also, wie 1,  $1\frac{1}{2}$  und 13, oder wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonensäure ist  $\frac{1}{2}$  ihres Sauerstoffgehalts, oder 4,732. Die wasserhaltige Antimonensäure ist  $\ddot{S}bH = 2225,383$ , und besteht demzufolge aus 94,94 Antimonensäure und 5,06 Wasser.

Die durch das Verpuffen und Glühen erhaltene Masse besteht demnach aus antimonisurem, antimonigsaurem und dem etwa der Zersetzung entgangenen salpetersauren oder durch das Glühen in salpetrigsaures verwandelten Kali. Wird dieselbe in destillirtes Wasser gebracht, so löst sich neben dem

etwa vorhandenen salpetrigsauren Kali auch ein Theil der kalihaltigen Antimonfälsze auf, welche aber so wie die unaufgelöst gebliebenen Salze durch die in geringem Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure völlig zerfetzt werden, was durch Umrühren befördert wird, so daß aus den aufgelösten Antimonfälszen die Antimonfäsuren niedergeschlagen werden (welchen Niederschlag man sonst, wenn er durch Essigsäure abgeschieden worden war, Perlmaterie, *Materia perlata*, nannte), und sich den aus den unaufgelösten vom Kali durch die Schwefelsäure gleichfalls abgeschiedenen Antimonfäsuren beimischen, wonach zwischen beiden kein Unterschied obwaltet, der nur dann eintritt, wenn die, wie es wohl in frühern Zeiten gebräuchlich war, vom unaufgelösten Bodensäze abgesonderten Ausfüßwasser für sich durch eine Säure niedergeschlagen werden, indem jener erste Bodensäz alsdann Kali an die Antimonfäsuren gebunden enthält, der durch Schwefelsäure gefällte Präcipitat aber aus den reinen Antimonfäsuren besteht. In früheren Zeiten pflegte man die Ausfüßwasser, aus denen die Antimonfäsuren durch Schwefelsäure ausgefällt wurden, entweder zur Krystallisation oder auch zur trocknen Masse abjudampfen, die dann aus schwefelsaurem und etwas salpeter- oder vielmehr salpetrigsaurem Kali bestand, und mit dem Namen: Spießglanzsalpeter, *Nitrum antimoniatum*, bezeichnet wurde, obgleich sie kein Antimon mehr enthielt. Nach der durch Schwefelsäure bewirkten Niederschlagung wird der sämmtliche schwere Bodensäz aus dem Gefäße ausgespült, durch fleißiges Auswaschen von den salzigen Theilen befreit, getrocknet und zu einem sehr feinen Pulver zerrieben, welches das *Stibium oxydatum album*, in der vorigen Pharmakopöe noch mit dem Beisäze: *ablutum*, (*Antimonium diaphoreticum ablutum*) darstellt.

Dieses Präparat, welches, wenn es, wie nach der Vorschrift unserer jetzigen Pharmakopöe, durch Verpuffen des metallischen Antimons mit Salpeter bereitet worden war, in früheren Zeiten Spießglanzweiß (*Cerussa Antimonii*) genannt wurde, ist demnach ein Gemenge von antimoniger und Antimonfäure, also *Acidum stibiosum et stibicum*, in unbestimmten Verhältnissen, denn nach Maßgabe der Dauer des Glühens und des dabei angewendeten Hitzegrades wird mehr oder weniger Antimonfäure, unter Ausgebung von Sauerstoffgas, in antimonige Säure verwandelt worden seyn. Es bildet ein weißes, geschmackloses und in Wasser unauslösliches Pulver, welches mit Kohle in einer Glasröhre erhitzt keinen knoblauchartigen Geruch und keinen Sublimat von Arsenik ausgeben darf. Eisengehalt wird schon durch das gelbe schmutzige Ansehen verrathen, auch hat die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure eine dunklere Farbe, und giebt mit Cyaneisenkalium einen blauen Niederschlag. Vorhandenes Mangan giebt, wenn das Pulver mit 2 — 3 Th. Aeskallilauge in einem silbernen Tiegel eingedickt, und der Rückstand in destillirtem Wasser aufgelöst wird, mineralisches Chamäleon. Brechenerregerndes Antimonoryd, wenn selbiges den schweistreibenden Antimonfäsuren beigemengt seyn sollte, wird, wenn man destillirten Essig darauf gießt und eine Zeitlang darüber stehen läßt, aufgelöst, und die abfiltrirte

Flüssigkeit wird dann von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser rothbraun, von Cyaneisenkalkium weiß niedergeschlagen werden. Sollte betrügerischer Weise Bleiweiß beigemischt seyn, so wird in dem abfiltrirten Essige durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei in braunschwarzen Flocken gefällt werden. In Salpetersäure darf es sich nicht merklich auflösen; von Chlorwasserstoffsäure aber muß es, ohne Kieselerde zu hinterlassen, aufgenommen werden. Wenn die Salze nicht gehörig ausgewaschen seyn sollten, so wird das damit gekochte Wasser einen salzigen Geschmack zeigen, und nach dem Verdunsten einen salzigen Rückstand lassen.

Ein diesem ähnliches Präparat ist das Dr. Jame's's Pulver, welches lange ein berühmtes Arcanum gewesen ist, und in England auch jetzt noch sehr häufig benutzt wird. Es wird dadurch bereitet, daß man 2 Theile Schwefelantimon, 1 Th. calcinirte Knochen und 4 Th. Salpeter zusammenmischt, und das Gemenge verpuffen läßt; die verpuffte Masse wird dann zerrieben, und besteht aus Antimonium diaphoreticum, schwefelsaurem Kali, phosphorsaurem Kalk und einer geringen Menge schwefelsauren Kaltes.

Wir gehen jetzt zu dem im Anhange unserer Pharmacopöe aufgenommenen Stibium oxydulatum fuscum über, welches durch Verpuffung von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon bereitet wird.

Schwefelantimon, dem Glühen ausgesetzt, wird zerlegt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall in unreine antimonige Säure verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr feingepulvertes Schwefelantimon auf einer Scherbe von unglasirtem Töpfergute unter fortwährendem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele (ein eiserner Spatel würde das Präparat sehr eisenhaltig machen), bei so gelinder Hitze, daß die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muß sie abgekühlt und aufs neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen Ende der Operation, die unter einem gut ziehenden Rauchfange unternommen werden muß, ohne Gefahr von Schmelzung vermehrt werden, und wenn sich kein Geruch nach schwefliger Säure mehr zeigt, so ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimoniger Säure und aus zufälligen Ueberresten von noch nicht völlig oxydirtem Antimonoryd und unzersehtem Schwefelmetall besteht. Bei dieser Röstung ist es nützlich, dem Spießglanze einen halben Theil Kohlenpulver zuzusetzen, wenn man sie gleich auch ohne dies verrichten kann. Das Kohlenpulver verhindert nämlich das sonst sehr leichte Zusammenfließen des Spießglanzes, zugleich aber auch die stärkere Oxydation des Antimons, indem die Kohle der antimonigen Säure Sauerstoff entzieht, der als Kohlenensäure entweicht, so daß das nach dem Rösten rückständige Pulver keine Kohle mehr enthält, und bloß Spießglanzoryd mit etwas Schwefel spießglanz verbunden ist; es ist unter dem Namen Spießglanzasche (Cinis Antimonii) bekannt. Wird Schwefelantimon, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt, und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruche, von einer mehr oder weniger dunkelbraunen Farbe, welche bisweilen völlig durchsichtig, und

unter dem Namen Spießglanzglas (*Vitrum Antimonii*) bekannt ist. Während des Verglasens steigt aus dem Tiegel ein Rauch auf, der sich an einem kalten über den Tiegel gehaltenen Körper als Spießglanzblumen (*Flores Antimonii*) verdichtet. Es wurde lange als eine eigene Drydationsstufe von Antimon angesehen, bis *Prout* zeigte, daß es eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon sey, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als einen Beweis, daß das Spießglanzglas das Antimon nicht als ein Salz mit schwefeliger Säure oder Schwefelsäure enthalte, führt er an, daß, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflige Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Schwefelantimon reducirt, und ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhalten wird. Nimmt man, statt reinen Schwefels, Schwefelantimon, so wird dieses vom Dryde aufgelöst, und man erhält rothes Glas, ohne die geringste Gasentwicklung. Je mehr Schwefel oder Schwefelantimon man nimmt, um so dunkler wird das geschmolzene Glas; 1 Th. Schwefel gegen 3 Th. Dryd giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte Schwefel erfolgt eine völlige Reduction zu Schwefelantimon. Ist die Röstung des Schwefelspießglanzes zur Bereitung des Spießglanzglases nicht lange genug fortgesetzt worden, so erhält man durch das Schmelzen eine sehr leichtflüssige, undurchsichtige, schlackige Masse, welche ein zu großes Verhältniß von Schwefelspießglanz zum Spießglanzoxyd enthält; ist hingegen die Röstung zu lange fortgesetzt worden, so ist zu viel Schwefel verdampft, das Verhältniß von Schwefelspießglanz zum Spießglanzoxyd zu gering, und in diesem Falle schmilzt das Pulver sehr schwer, welchen Fehler man dadurch verbessern kann, daß man dem Pulver während des Glühens etwas Schwefelspießglanz zusetzt, wodurch es sehr bald in Fluß gebracht und in Spießglanzglas verwandelt wird. Uebrigens muß das Glas, sobald es nur in vollkommenem Flusse ist, sogleich ausgegossen werden, weil sich sonst ein beträchtlicher Theil davon verflüchtigt. Das *Vitrum Antimonii* ist demnach ein Gemenge aus Schwefelantimon und Antimonoxyd, welches schön durchsichtig ausfällt, wenn es Antimonoxyd im Ueberschusse enthält, durch überschüssiges Schwefelantimon aber schwarz und undurchsichtig wird.

Das Spießglanzglas ist sonst zur Bereitung des Brechweinsteins und der Brechweine angewendet worden, zu welchem Behufe es vorher fein gepulvert werden mußte, was viele Vorsicht erfordert, da der dabei aufsteigende Staub für die Arbeiter gefährlich werden kann. Es wurde mehrentheils aus Fabriken bezogen. Eine Verfälschung desselben könnte wohl nur die mit Bleiglas seyn, welches sich durch seine gelbe Farbe vom Schwefelspießglanzglase unterscheidet. Der Bleigehalt würde sich am leichtesten durch Auflösen des Glases in Essigsäure, und durch einen Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure finden, indem das Blei sogleich als schwefelsaures Bleioxyd niedersinken mußte. Auch kann man eine Quantität des zu prüfenden Glases zerreiben, mit etwas Kohlenpulver und Kali mengen, das Gemenge einem

mäßigen Glühfeuer aussetzen, wo sich dann nach dem Erkalten unter der schwarzen Schlacke, wenn das Feuer nicht zu heftig war, auf jeden Fall ein metallisches Korn finden wird; ist dieses reines Spießglanzmetall, so läßt es sich leicht zu Pulver zerreiben, das Bleiforn hingegen läßt sich fliefsen. Eine unabsichtliche, sehr gefährliche Verunreinigung wird dieses Präparat häufig enthalten, nämlich die durch Arsenik, welche sehr bedeutend seyn kann; Vogel (Buchn. Neper. XXVI. 1827. S. 404.) fand ein Vitrum Antimonii so arsenikhaltig, daß 16 Unzen desselben, bei Bereitung des Butyri Antimonii daraus, 32 Gran Oerment sublimiren ließen.

Werden nach Vorschrift unserer Pharmacopöe gleiche Theile Schwefelspießglanz und Salpeter in einem eisernen Mörser mit einander verpufft, so ist die nach dem Verpuffen bleibende leberbraune Masse die sonst gebräuchliche Spießglanzleber (Hepar Antimonii). Mit diesem Namen bezeichnet man aber auch dieselbe Masse, welche durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefelantimonium mit kohlensaurem Kali erhalten wird. Diese enthält viel alkalische Schwefelleber, und zerfließt daher leicht an der Luft. Wird sie mit Wasser ausgekocht, so läßt sie eine Verbindung des Antimonorydkalis mit Schwefelantimon und Antimonoryd zurück. Das Dryd wird bei dieser Bereitungsart durch den Sauerstoff des Kalis gebildet, welches, zu Kalium reducirt, sich mit der zugehörigen Menge Schwefel aus dem Schwefelspießglanze verbindet, es muß daher mehr Schwefelspießglanz unzerseht bleiben, und weniger Dryd gebildet werden. Schwefelsäure entsteht (wie bei Kali sulphuratum) hier nicht, sondern das Spießglanzmetall und das Kali im kohlenfauren Kali tauschen bloß den Schwefel und den Sauerstoff gegen einander aus, wodurch Antimonoryd und Schwefelkalium entstehen. Läßt man 4 oder 5 Th. Schwefelspießglanz mit 1 Th. kohlensaurem Kali fließen, so findet man nach dem Erkalten eine dem Ansehen nach glasartige Masse von schwarzbrauner Farbe, die einen metallischen Glanz und Ansehen hat, daher auch un- eigentlich den Namen medicinischer Spießglanzkönig (Regulus Antimonii medicinalis, Antimonium diaphoreticum rubrum) führte, und welche, fein gerieben und mit kochendem Wasser abgeseiht, ein Pulver von dunkelrother Farbe bildete. Kohlensaures Kali schmilzt nämlich mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, und das erhaltene rothbraune Pulver ist als eine Zusammensetzung von Schwefelkalium und Antimonoryd mit Schwefelantimon oder als eine in Schwefelantimon aufgelöste Verbindung von Antimonoryd mit Schwefelkalium anzusehen.

Bei dem Verpuffen von gleichen Theilen Schwefelspießglanz und Salpeter, um das Stibium oxydulatum fuscum zu bereiten, erfolgt Aehnliches, wie bei der Bereitung des Stibii oxydati albi, doch zeigt das Product eine wesentliche Verschiedenheit, welche durch die geringere Menge Salpeter bedingt ist. Die geringe Menge des hier vorhandenen Sauerstoffs kann nur einen Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandeln, welche sich nun mit dem aus dem Salpeter frei gewordenen Kali verbindet. Doch wird

hierzu nicht aller Sauerstoff verwendet, sondern ein Theil desselben verbindet sich mit dem Antimonmetalle zu Dryd, weil zur Umänderung in Antimonensäure theils die Menge des vorhandenen Sauerstoffs zu gering ist, theils diese Drydationsstufe, wenn sie sich wirklich theilweise bilden sollte, durch das vorhandene unzersehte Schwefelspießglanz wieder zu Dryd zurückgeführt werden würde. Ein Theil Antimonoryd wird auch durch den Sauerstoff des von der erzeugten Schwefelsäure nicht gebundenen Kalis gebildet, welches, dadurch zu Kalium reducirt, sich mit dem Schwefel verbindet, so daß aus Schwefelantimon und Kali, durch Austausch der Bestandtheile, Antimonoryd und Schwefelkalium entstehen. Ein beträchtlicher Theil Schwefelspießglanz bleibt aber noch unzerseht, und die durchs Verpuffen entstandene Leber besteht, außer dem schwefelsauren Kali, aus einer auflösblichen Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium, und einem unaflösblichen Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoryd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoryd mit Schwefelantimon. Diese Verbindungen werden auch erhalten, wenn man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Schwefelantimon legt, und beide mit Wasser anfeuchtet; sie verbinden sich nach einer Weile mit Entwicklung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun, nur daß hier, wegen des mangelnden Sauerstoffs aus der zersehten Salpetersäure, keine Schwefelsäure und auch weniger Antimonoryd gebildet wird. Durch zugesetztes Wasser löst sich die auflösbliche Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium auf (aus der Auflöfung fällt beim Erkalten Kermes, auf den Zusatz von Säuren eine Art Goldschwefel nieder), und das Unaufgelöste ist das erwähnte Gemenge aus einer Verbindung von Antimonoryd mit Kali und einer Verbindung von Antimonoryd mit Schwefelantimon. Die gegenseitige Einwirkung ist bei dem Verpuffen von dem jedesmaligen Grade der Temperatur, von der größern oder geringern Vollkommenheit der Mengung des Salpeters und des Schwefelspießglanzes abhängig, und demnach, wie jene, verschieden. Der verpuffte Rückstand bildet daher auch niemals eine homogene Masse, sondern in der Regel mehrere verschiedenartige Lagen oder Schichten. Ist die Masse durch Auslaugen von den auflösblichen Theilen befreit worden, so erhält man ein safranbraunes Pulver, den *Crocus Antimonii*, das officinelle *Stibium oxydulatum fuscum*, welches dem Obigen zufolge nicht reines *Oxydum stibicum cum Sulphureto Stibii* ist, sondern zugleich *Oxydum stibicum cum Kali* enthält. Wird dieses Gemenge aus beiden Verbindungen in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Wenn man es mit verdünnter kauftischer Lauge behandelt, so löst es sich allmählig ganz auf; aber in Digestion mit einer stärkern Lauge wird es nicht verändert. Chlornasserstoffsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, daß sie Schwefelantimon nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoryds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Dryds aus der Verbindung mit dem Schwefelantimon oder aus dem *Crocus*,

dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Von concentrirter Chlornasserstoffsäure wird es leicht und mit Entwidlung von reinem Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Schwefelspießglangz Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, im Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, daß das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali ist übrigens nicht bloß in verdünnter Chlornasserstoffsäure, sondern auch in den mehrsten Säuren und besonders in den Pflanzensäuren leicht auflöslich, und sie scheint noch auflöslicher zu seyn, als das reine Spießglangzoryd; hierauf gründete sich die bisherige Anwendung des Stibii oxydulati fuscii zur Bereitung des Brechweinsteins, welches jetzt aber zweckmäßiger durch das Stibium oxydatum griseum ersetzt ist. Für sich wird der Spießglangzsafran seiner starken und sehr unsichern brechenregenden Kraft wegen nicht angewendet.

### Stibium sulphuratum nigrum. Schwarzes Schwefelspießglangz.

(Sulphuretum Stibii nigrum.)

Nimm: aufs feinste gepulvertes käufliches Spießglangz  
ein und zwanzig Unzen,  
gereinigten Schwefel neun Unzen.

Aufs innigste gemischt und in einen Tiegel geschüttet bedecke sie mit einer daumensdicken Lage gut trocknen Kochsalzes, und setze es dem Feuer aus, daß der Tiegel eine halbe Stunde hindurch glähe. Dann nimm den Tiegel heraus, und nachdem dieser erkaltet und zerbrochen ist, trenne die zusammenhängende schwarze, glänzende und strahlige Masse von der Schlacke und dem Spießglangze, wenn es vorhanden ist.

### Stibium sulphuratum nigrum laevigatum. Ge- glättetes schwarzes Schwefelspießglangz.

Das vorhergehende schwarze Schwefelspießglangz  
bringe durch Glätten in ein höchst feines Pulver.

Da das natürlich vorkommende Schwefelspießglangz (1. Th. S. 914.) fast immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält, so soll, nach Vorschrift unserer Pharmacopöe, das zum officinellen Gebrauche bestimmte Schwefelspießglangz aus seinen Bestandtheilen zusam-

mengesezt werden, wozu das Antimon aufs feinste gepulvert und mit dem Schwefel aufs innigste gemengt werden muß. Die Verbindung beider Stoffe erfolgt unter Mitwirkung der Wärme, unter schwacher Verbrennungerscheinung. Die Decke von gut trockenem Kochsalze, welches in der Stüb- hize in Fluß geräth, dient, um den Zutritt des Sauerstoffs aus der atmo- sphärischen Luft abzuhalten, weil sonst der Schwefel wegen näherer Ver- wandtschaft zum Sauerstoff sich mit diesem verbinden und verbrennen würde.

Das Schwefelantimon hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz, und strahligen krystallinischen Bruch. Zum feinen Pulver gerieben, wird dieses rothbraun, wenn das Schwefelantimon rein ist; von dem im Handel vorkommenden ist es mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur ins Kochen, und destillirt in verschlossenen Ge- fäßen unverändert über. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, von Kali wird es ohne Rückstand aufgenommen. Seine Zusammensetzung ist also der des Dryds proportional, daher muß es, da die Metalle noch einmal so viel Schwefel als Sauerstoff aufnehmen, 27,23 Proc. enthalten. Schwefelantimon ist so- wohl in kauftischem Alkali als in wasserstoffgeschwefelten Salzen auflöslich, und zwar in der Siedehize in weit größerer Menge, als in der Kälte. Schwefelantimon wird auch erhalten, wenn Antimonoryd oder antimonige Säure mit gleichen Theilen Schwefel vermischt und erhitzt werden, wobei schweflige Säure entweicht, und Schwefelmetall zurückbleibt. Es kann auch auf nassem Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brech- weinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Dryd in Schwefelmetall verwandelt wird, und dann eine feuerrothe, flockige Masse bildet. Das Schwefelantimon besteht nach Bergman aus 74 Antimon und 26 Schwefel, nach Thomson aus 73,77 Antimon und 26,23 Schwefel; es ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon (= 1612,904) und 3 At. Schwefel (= 603,495), erhält also die Zahl  $SbS^3 = 2216,399$ , woraus durch Rechnung 72,77 Antimon und 27,23 Schwefel gefunden werden. Hierdurch ist uns zugleich das erforderliche Verhältniß beider Substanzen bei der Bereitung des officinellen Schwefelspießglanzes gegeben, nämlich 1612,904 Antimon erfordern 603,495 Schwefel, 100 An- timon also 37,41 Schwefel, oder 21 Antimon erfordern 7,78 Schwefel; die von der Pharmatopöe vorgeschriebene Menge Schwefel ist also mehr als hinreichend, um alles Spießglanz in Schwefelspießglanz zu verwandeln.

Zum innerlichen Gebrauche muß das Schwefelspießglanz durch anhal- tendes Präpariren im Serpentinmörser zum feinsten Pulver gebracht wer- den, so daß es keine glänzenden Theilchen mehr erkennen läßt. Nach Buch- ner (Nepert. XIII. S. 202.) zieht das Pulver bei der gewöhnlichen Tem- peratur langsam Sauerstoff an, so daß dann Weinstein Antimonoryd aus- zieht. Ein reines Schwefelantimon besitzt ein schönes, metallisch glänzen- des, krystallinisches Ansehen. In starkem Königswasser löst es sich vollkom-

men durch Digestion auf, und die durch Wasser gefällte Auflösung muß keine dunkle Farbe haben, die auf Eisengehalt deutet, welches Metall durch Ammoniak im Uebermaße in braunen Flocken gefällt wird. Bringt in der gefällten Auflösung Blutlaugensalz einen rothen Niederschlag hervor, so ist Kupfer gegenwärtig. Um den Bleigehalt zu entdecken, verdunstet man einen Theil der salpetersalzsauren Auflösung langsam bis zur Trockne; schießen kleine nadelartige Krystalle daraus an, und zersetzt man nun die Masse durch eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, so wird das Antimon aufgelöst, das etwa vorhandene Blei aber bleibt zurück. Durch einen Theil der mit Wasser niedergeschlagenen Auflösung läßt man Schwefelwasserstoffgas durchstreichen; entsteht hier ein orangefarbener Niederschlag, der bald in Gelb übergeht, so läßt dies schon einen Arsenikgehalt vermuthen, doch muß dieser, um hierüber Gewißheit zu erlangen, erst wieder in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak versetzt, und dann mit Silberlösung geprüft werden; der dann entstehende braunrothe Niederschlag zeigt die Gegenwart des Arseniks an.

(Vergl. auch 1. Th. S. 940.)

\* Strychninum nitricum. Salpetersaures Strychnin.

(Nitras strychnicus.)

Nimm: Krähenaugen acht Pfund.

In eine Destillirblase geschüttet setze hinzu:

Kornbranntwein sechzehn Pfund,

und nach Anfügung des Helms koche, bis die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt seyn wird. Dann werden die Krähenaugen vom Flüssigen durch Coliren getrennt, getrocknet und in ein gröbliches Pulver gebracht. Dies digerire zwei bis dreimal mit einer hinreichenden Menge Kornbranntwein,

wobei man immer nach der Digestion auspreßt. Hierauf werden die Lincturen der Destillation unterworfen, und was zurückbleibt, mit der von der Abkochung rückständigen Flüssigkeit bis auf zwölf Pfund Rückstand verdampft. Diesem setze hinzu gereinigtes essigsaures Blei, in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst,

so lange als ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Die Flüssigkeit werde von dem Niederschlage mit Hülfe eines Filtrums, so viel als es möglich ist, abgefondert, und die abgefonderte bei gelindem Feuer bis zur Hälfte verdampft. Erkaltet mische sie mit

zwei Unzen gebrannter Magnesia, und setze es drei Tage hindurch bei Seite, worauf der Bodensatz mittelst eines Filtrums abgefondert, ausgefüßt und getrocknet wird. Diesen, in Pulver gerieben, digerire zwei- bis dreimal mit

dem Sechsfachen alkoholisirten Weingeistes. Die Tincturen werden der Destillation unterworfen, bis nur noch einige Unzen übrig sind. Das Strychnin, welches nach dem Erfalten in der Retorte sich wie ein weißes Pulver dem Auge darstellt, sondere durch Filtration ab, wasche es zwei- bis dreimal mit höchst rectificirtem Weingeiste, der mit einer gleichen Menge gemeinen Wassers verdünnt worden, bis zur Absonderung der anhängenden Lauge, und neutralisire es mit

einer hinreichenden Menge einer etwas verdünnten Salpetersäure.

Die Flüssigkeit filtrire, und bringe sie bei der gelindesten Wärme in Krystalle, die mit Vorsicht dispensirt werden müssen.

Es müssen nadel förmige, farblose, seidenglanzende Krystalle seyn, von sehr bitterm Geschmacke, in heißem Wasser leicht, in Alkohol schwerer auflöslich, in Salpetersäure erwärmt gelb, nicht roth werdend.

Daß das Strychnin den wesentlichen Bestandtheil der Ignatiusbohnen, sowie der Krähenaugen ausmache, daß es auch in dem Upas oder Woorara, womit die Eingebornen von Borneo ihre Pfeile zu vergiften pflegen, enthalten sey, ist bereits im 1. Th. S. 567. und 731. angegeben worden, wo auch verschiedene Bereitungsweisen des Strychnins, sowie die Eigenschaften desselben ausführlich mitgetheilt worden sind. Daß zur Darstellung des salpetersauren Strychnins in unserer Pharmacopöe vorgeschriebene Verfahren ist das von Wittstock angegebene. Durch das Kochen der ganzen Krähenaugen mit dem doppelten Gewicht Kornbranntwein werden sie erweicht, und verlieren durch scharfes Austrocknen ihre hornartige Beschaffenheit, so daß sie dann leicht in ein gröbliches Pulver gebracht werden können. Durch die wiederholten Digestionen mit Kornbranntwein wird das in den Krähenaugen befindliche Strychnin-, zugleich aber auch das Brucin Salz aufgelöst, und beide Salze bleiben auch in der Auflösung, wenn der Weingeist durch Destillation abgezogen worden ist. Außer diesen Salzen finden sich aber auch darin viel farbiger Extractivstoff, Fett- und Pflanzensäuren, und um diese abzuschneiden, wird so lange eine Auflösung von Bleizucker zugesetzt,

als dadurch ein Niederschlag entsteht. Die nun dadurch beinahe entfärbte Flüssigkeit wird so viel als möglich durch ein Filtrum abgeseiht, bis zur Hälfte verdunstet, und nach dem Erkalten mit gebrannter Magnesia versetzt. Dieselbe wirkt auf die Alkaloidsalze, längere Zeit mit denselben in Verührung gelassen, zersetzend, bemächtigt sich der Säure, die ihres Auslösungsmittels beraubten, in Wasser fast unauflösbaren Alkaloide schlagen sich nieder, und mischen sich der Magnesia bei. Der Bodensatz kann noch, um ihn möglichst rein zu erhalten, auf Leinwand gebracht, ausgepresst, mit kaltem Wasser wieder angerührt und wieder ausgepresst, diese Operation auch wiederholt werden, worauf er getrocknet zu Pulver gerieben, und darauf 2-3mal mit dem Sechsfachen alkoholisirten Weingeistes digerirt wird. Der Weingeist löst nun sowohl das Strychnin als das Brucin auf, daher denn auch beide Alkaloide in den Tincturen enthalten sind, und nach dem Abziehen des größten Theiles des Weingeistes im Rückstande bleiben; das Strychnin scheidet bei schneller Entziehung des Auslösungsmittels als ein weißes körniges Pulver aus, das Brucin (1. Th. S. 86, 87.), selbst in reinem Wasser nicht unauflöslich, dessen Löslichkeit überdem durch beigemischtem Farbstoff sehr befördert wird, bleibt größtentheils in der Mutterlauge, und wird durch das Abwaschen des weißen Pulvers mit verdünntem Weingeiste fast gänzlich entfernt. Zur Bereitung des salpetersauren Strychnins wird hierauf dasselbe mit Salpetersäure neutralisirt, wozu dieselbe aber, da concentrirte Salpetersäure zersetzend wirkt, im verdünnten Zustande angewendet werden muß. Die Auflösung wird hierauf filtrirt, und bei ganz gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte verdunstet, wo dann das neutrale Salz in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten weißen Nadeln anschießt. Ist alles Strychninsalz herauskrystallisirt, so schießt das etwa vorhandene Brucinsalz in festen Krystallen an, oder bildet meistens wegen fremder Einnengungen eine gummiähnliche Masse, aus der man wieder durch Behandeln mit Magnesia, Alkohol u. s. w. das Brucin krystallisirt erhalten kann. Beim Ausfällen des Brucins bleibt immer viel aufgelöst, das sich erst in 6-8 Tagen in krystallinischen Körnern abscheidet. Nach dieser Methode erhielt Wittstock aus 16 Unzen Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin.

Andere Methoden zur Darstellung des Strychnins aus den Krähenaugen sind verschiedentlich angegeben worden. Henry (Berl. Jahrb. XXV. 2. S. 126.) empfiehlt, die Krähenaugen eine halbe Stunde lang dem Dampfe des siedenden Wassers auszusetzen, und sie hierauf gut zu trocknen, wodurch sie so brüchig werden, daß sie sich nun recht gut pulvern lassen. Sie werden dann ausgekocht, die Abkochungen klar geseiht, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Weisalk in die Wärme gestellt. Die Masse wird dann mit Weingeist von 90 Proc. ausgezogen; die Krystalle aber werden mit Weingeist von 50 Proc. abgewaschen. Ferrari (Berl. Jahrb. XXVI. 2. S. 204.) wendet zum Auskochen von 3 Pfunden Krähenaugen 50 Pfund Wasser an, die mit 3 Unzen Schwefelsäure oder besser mit 6 Unzen Salzsäure

angefäuert worden sind, und schlägt mit Kalk nieder. Corriol (Trommsb. N. 3. XII. 1. S. 173.) macerirt die Krähenaugen 8 Tage hindurch bloß mit kaltem Wasser unter öfterm Umrühren, raucht zur Syrupconsistenz ab, schlägt die gummigen Theile durch Alkohol nieder, und verdampft zum Extract. Dieses Extract wird in kaltem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Kalk niedergeschlagen, und der Kalkniederschlag mit Alkohol digerirt. Duflos röstet die Krähenaugen in einem eisernen Drahtsiebe über glühenden Kohlen unter fortwährendem Umrühren, worauf sie sich leicht zerstoßen lassen (besser ist es, sie im Backofen zu trocknen). Dann werden sie mit durch Schwefelsäure angeäuertem Wasser ausgekocht, zu Syrupconsistenz abgedampft und mit Alkohol versetzt. Von der klaren Flüssigkeit wird der Weingeist abgezogen, der Rückstand mit Aeklaue versetzt, und der dadurch bewirkte krystallinische Niederschlag auf einem Filter gesammelt mit heißem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft, und getrocknet. Um das Brucin abzuschneiden, löst man den Niederschlag in sehr verdünnter Schwefelsäure auf, digerirt bis zur völligen Entfärbung mit Kohle, und schlägt noch heiß mit Aekammoniak nieder. Während des Umrührens mit einem Glasstabe hängt sich das Brucin als eine weiche harzähnliche Masse an denselben an, und läßt sich bequem herausnehmen; das Strychnin schlägt sich in weißen Flocken nieder, und wird auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Das salpetersaure Strychnin ist in warmem Wasser bedeutend auflöslicher, als in kaltem; in Alkohol löst es sich nur unbedeutend, und in Aether gar nicht auf. In trockner Form wird es etwas über 100° C. erhitzt, leicht zerstört, es wird gelb, bläht sich auf, verpufft, aber ohne Feuer, und hinterläßt eine kohlige Masse. Die Eigenschaft, durch Salpetersäure roth gefärbt zu werden, zeigt das Strychnin um so weniger, je reiner es ist (1. Th. S. 568.), daher darf denn auch das salpetersaure Strychnin durch Salpetersäure in der Wärme nicht roth, sondern nur gelb gefärbt werden. Der Geschmack dieses Salzes ist, wie der aller übrigen Strychninsalze, im höchsten Grade bitter.

Wenn zu einer gesättigten lauen Auflösung des neutralen Salzes einige Tropfen Salpetersäure gemischt werden, so entsteht zweifachsalpetersaures Strychnin. Beim Erkalten schießt das saure Salz in äußerst feinen Nadeln an. Beim Trocknen wird es roth, und beim Erhitzen zersetzt es sich mit Verpuffung und mit Entwicklung von Feuer.

### Succus Dauci inspissatus depuratus. Gereinigter eingedickter Mohrrübensaft.

(Roob Dauci depuratum.)

Roher eingedickter Mohrrübensaft werde in gemeinem Wasser aufgelöst, nach dem Klarabgießen durchgeseiht, und zuerst bei gelindem Feuer, darauf im Wasserbade zur

## Succus Baccarum Sambuci — Glycyrrhizae 749

Consistenz eines etwas dicken Syrups verdampft. Bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen an einem kalten Orte auf.

Auf dieselbe Weise werde gereinigt und aufbewahrt:

### Succus Baccarum Sambuci inspissatus depuratus.

Gereinigter eingedickter Saft der Fliederbeeren.

(Roob Sambuci depuratum, Gereinigtes Fliedermus.)

Aus dem rohen eingedickten Saft der Fliederbeeren, wobei man den sechzehnten Theil gepulverten weißen Zuckers zusetzt. Er sey von schwarzer Farbe, in Wasser mit klarer schwärzlichbrauner Auflösung auflöselich, übrigens von der Beschaffenheit des rohen eingedickten Saftes.

(Vergl. 1. Th. S. 428. und 874.)

Man hat vorgeschlagen, ein kupferhaltiges käufliches Roob in einem eisernen Kessel zu kochen, und dadurch zu reinigen; allein das Präparat wird dadurch eisenhaltig. Catel hat dagegen den Vorschlag gemacht, ein solches Roob mit Wasser verdünnt von neuem in einem blanken kupfernen Kessel zu kochen, dann in einem feinguterten Topfe erkalten zu lassen, hierauf durch vorsichtiges Abgießen vom Bodensatz zu trennen, und die abgeessene Flüssigkeit im kupfernen Kessel zu inspissiren. Der Zuckerkstoff des Roobs zersetzt nämlich durch abermaliges Kochen das durch vegetabilische Säuren aufgelöste Kupferoxyd, welches mit organischen Stoffen verbunden niedersfällt. Catel hat absichtlich Fliedersaft mit Grünspan versetzt, und ihn nach obiger Behandlung völlig kupferfrei gefunden. Es ist bekannt, daß man saure, jedoch zuckerhaltige Fruchtsäfte, selbst andere säuerliche Speisen, in Gefäßen von Kupfer oder Messing in den Haushaltungen kocht, und daß diese doch nie kupferhaltig werden, wenn man sie nur nicht in den Kochgefäßen erkalten läßt.

Bei der Aufbewahrung hat man noch darauf zu achten, daß diese eingedickten Säfte nicht, besonders bei wärmer Sommerszeit, in Gährung übergehen und verderben.

### Succus Glycyrrhizae seu Liquiritiae depuratus.

Gereinigter Lakritzensaft.

Der rohe Lakritzensaft, in Stückchen zerschnitten, werde in gemeinem Wasser macerirt, damit das Lösliche aufgelöst werde. Das Aufgelöste werde durch ein wollenes Tuch colirt, und zuerst bei gelindem Feuer, endlich im Wasserbade zur Extractdicke eingedickt. Dann trockne das Rückständige an einem war-

## 750 Succus Juniperi inspissatus Sulphur depuratum

men Orte, bringe es in Pulver, und bewahre dieses an einem trocknen Orte.

Der künstliche Laktrizensaft (1. Th. S. 509.) darf so, wie er vorkommt, wegen der zufälligen und absichtlichen Verunreinigungen und Verfälschungen, nicht in den medicinischen Gebrauch gezogen, sondern muß hierzu vorher gereinigt werden. Zu der Auflösung desselben darf man aber nur kaltes Wasser anwenden, da der Laktrizensaft schon von diesem aufgenommen wird, heißes Wasser aber auch auf die absichtlichen Zusätze, Stärkemehl, Kirschgummi, auflösend wirken und eine sehr schleimige Auflösung geben würde, die sich nicht durchsieben läßt. Da der reine Laktrizensaft Feuchtigkeit aus der Luft anzieht (vergl. Trommsd. Taschenb. für 1826. S. 1.; auch Berl. Jahrb. XXIX. 2. S. 231. und Geiger's Magazin 1827. Juni. S. 354.), so muß derselbe, wenn man ihn nicht in dicker Extractform aufbewahren will, an einem sehr trocknen Orte aufgehoben werden.

## Succus Juniperi inspissatus. Eingedickt. Wachholderfaß.

(Roob Juniperi. Wachholdermus.)

Reife, frisch gesammelte und zerstoßene Wachholderbeeren werden in gemeinem Wasser gekocht, bis sie weich werden; dann werden sie mäßig ausgepreßt. Die ausgepreßte Flüssigkeit werde durch Absiezenlassen und Coliren gereinigt, und zuerst bei gelindem Feuer, darauf im Wasserbade zur Consistenz eines etwas dicken Syrups eingedickt. Bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen an einem kalten Orte auf.

Er sey schwärzlichbraun, in Wasser mit trüber brauner Auflösung löslich, von Brenzlichem frei.

Der eingedickte Wachholderfaß, von dem man aus 10 Pfund Beeren 5 bis 3½ Pfund erhält, enthält die Bestandtheile der Wachholderbeeren (1. Th. S. 598.), und hat einen süßen, wenig bitterlichen, etwas balsamischen Geschmack. Bei seiner Bereitung muß starke Hitze durchaus vermieden, auch für die gute Aufbewahrung desselben gehörige Sorgfalt getragen werden; er muß weder brenzlich seyn, noch sonstige Verunreinigungen, als Kupfer, enthalten.

## Sulphur depuratum. Gereinigter Schwefel.

(Flores Sulphuris loti.)

Schwefelblumen wasche wiederholt mit heißem gemeinem Wasser ab, bis sie von anhängender Säure vollkommen frei erscheinen. Darauf werden sie getrocknet, durch ein Sieb

geschlagen, und in einem gut verstopften Gefäße aufbewahrt. Wenn sie nach einiger Zeit Säure angezogen haben sollten, so müssen sie von neuem mit Wasser abgewaschen werden.

Da alle Schwefelblumen von etwas mechanisch anhängender Schwefelsäure (1. Th. S. 959.) verunreinigt sind, und bisweilen so sehr, daß sie an der Luft feucht werden und zusammenbacken, so müssen sie durch Abwaschen mit heißem Wasser von aller Säure befreit werden, so daß das letzte Ansfüßwasser weder Lackmustinctur röthet, noch von der Barytaauslösung getrübt wird, worauf sie dann getrocknet, durch ein Sieb geschlagen und zum pharmaceutischen Gebrauche aufgehoben werden.

### Sulphur praecipitatum. Niedergeschlagener Schwefel.

(Lac Sulphuris. Schwefelmilch.)

Nimm: Netchkalilauge, so viel als gefällig.

Bis zum Sieden in einer eisernen Pfanne erhitzt setze ihr nach und nach zu

gereinigten Schwefel,

so viel als die Netchkalilauge aufzulösen vermag. Die Flüssigkeit mische mit dem Dreifachen heißen gemeinen Wassers, und stelle es vier und zwanzig Stunden hindurch bei Seite. Wenn sie darauf durch Klarabgießen und Filtriren gereinigt ist, so tröpfle allmählig hinein

verdünnte Schwefelsäure,

so viel als zur Niederschlagung des Schwefels erfordert wird, wobei man vorsichtig das dadurch erzeugte erstickende Schwefelwasserstoffgas vermeidet. Den Niederschlag wasche sorgfältig mit lauwarmer gemeinem Wasser ab, und trockne ihn an einem temperirten Orte. Bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey ein sehr feines Pulver, von weißer oder graulichgelblicher Farbe, im Feuer völlig flüchtig. Wasser muß aus demselben nichts auflösen.

Die Darstellung einer Schwefelmilch aus dem auf nassem Wege bereiteten Schwefelkali durch Säuren kannte bereits Geber im 8. Jahrhundert. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert spricht davon als von einer bekannten Sache. In der Folge bediente man sich zwar auch des durchs Schmelzen aus Weinsteinkali und Schwefel bereiteten Schwefelkalis zur Bereitung der Schwefelmilch, lehrte jedoch wegen des angeblichen Nichtgewin-

nes eines lockern Niederschlages und geringer Ausbeute wieder zu dem auf nassem Wege bereiteten Schwefelkali zurück. *Nicolaus Lemery* schrieb 1675 vor, die filtrirte Auflösung des durchs Schmelzen aus 1 Th. Schwefel und 2 Th. Weinsieinkali bereiteten Schwefelkalis durch Weinessig zu zerlegen und daraus die Schwefelmilch abzuschneiden; in der Folge wandte er eine durch 5 — 6 stündiges Kochen des Schwefels mit der dreifachen Menge Weinsiein- oder Salpeterkali und der nöthigen Menge Wasser bereitete Schwefelkalilauge hierzu an. Einige bereiteten sich auch eine Schwefelleber durchs Schmelzen oder Kochen des Schwefels mit gebranntem Kalk, und schlugen den Schwefel mit Salpeter- oder Essigsäure daraus nieder, wozu das londoner Dispensatorium von 1710 und 1717 verdünnte Schwefelsäure anzuwenden vorschrieb, wodurch der Niederschlag mit schwefelsaurem Kalk verunreinigt werden mußte. *Barthuseu*, gegen Anfang des 18. Jahrhunderts, fällt die Schwefelkalilauge mit einer Auflösung von Alaun, aus welchem zugleich Alaunerde ausgeschieden und dem Niederschlage beigemischt wurde. *Neuman* im dritten Jahrzehend des 18. Jahrhunderts schrieb vor, den Schwefel durchs Kochen mit einem Gemenge von Potasche und Kalk aufzulösen und die filtrirte Auflösung mit Schwefelsäure zu fällen. Die Herausgeber der schwedischen Pharmakopöe von 1779 schreiben vor, die durch Sieden von 1 Th. Schwefel mit 3 Th. gebranntem Kalk bereitete Schwefelauflösung durch Salzsäure zu zerlegen. *Friedrich Meyer* zu *Ösnabrick* gab zuerst 1764 ein richtiges Verfahren zur Bereitung der Schwefelmilch an. Es sollte nämlich in nach seiner Vorschrift bereiteter siedender Aelzlauge bis zur Sättigung Schwefel gelöst, und die verdünnte und filtrirte Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden, welches Verfahren denn auch bald als das beste anerkannt wurde, und auch in unserer Pharmakopöe aufgenommen worden ist. *Wiegand* warnte 1797 vor überflüssig zugesetzter Schwefelsäure beim Niederschlagen des Schwefels, und *Westrum* vor zu starker Verdünnung der Schwefelkalilauge mit Wasser, und schrieb bloß gleiche Theile dazu vor, indem man bei einer zu starken Verdünnung weniger Niederschlag erhalte. 1797 gab *Hermbstädt* folgende Vorschrift: 32 Unzen schwefelsaures Kali und 6 Unzen gepulverte Kohlen werden zusammengesmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, zur Absonderung eines Antheils aufgelösten Kohlenstoffs, wodurch die Auflösung grün gefärbt wird, 2 — 3 Tage ruhig hingestellt, die helle Flüssigkeit mit 12 Th. Wasser verdünnt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. *Bucholz* fand 1800 sowohl durch Berechnung als durch Versuche, daß dabei ein Schwefelkali mit großem Ueberschusse an Kali erhalten werde, das nicht nur einer großen Menge Säure bedürfe, sondern auch nur eine sehr geringe Ausbeute an Schwefelmilch liefere, welches aber sehr leicht durch bloßes Erhitzen in einer eisernen Pfanne noch mehr Schwefel aufnehmen könne. *Göttling* bestätigte 1801 diese Erfahrungen von *Bucholz* und machte dabei die Abänderung, daß er jenes Schwefelkali in Wasser löste, und den gepulverten Schwefel der siedenden Auflösung zusetzte. Später,

1808, änderte dann auch Bucholz sein Verfahren ab, und schrieb ein mit dem von Göttling angegebenen übereinstimmendes vor.

Nach Vorschrift unserer Pharmacopöe, zu Bereitung des Schwefelniederschlags, wird eine beliebige Menge des officinellen Liquor Kali caustici in einem eisernen Kessel bis zum Sieden erhitzt, und nach und nach gereinigter Schwefel (gewaschene Schwefelblumen) hineingetragen, bis die Aetzlauge völlig damit gesättigt ist, und keinen Schwefel mehr aufzulösen vermag. Durch diese Sättigung mit Schwefel werden die noch etwa in der Aetzlauge aufgelösten erdigen und metallischen Theile ausgeschieden, und setzen sich aus der mit dem dreifachen Gewichte heißen gemeinen Wassers verdünnten Lauge in der Ruhe, der man dieselbe 24 Stunden hindurch überläßt, ab, so daß dann der hernach niedergeschlagene Schwefel hierdurch nicht verunreinigt wird. Die Lauge muß hierzu in wohl zu verstopfende Flaschen gefüllt, und vor dem Zutritte der Luft geschützt werden. Die völlig klare Lauge wird behutsam abgegossen, der letzte Antheil derselben filtrirt, und hierauf in einen steinernen oder irdenen Topf gebracht, der nur bis  $\frac{2}{3}$  damit angefüllt seyn darf. Man bringt den Topf an einen dem Luftzuge ausgesetzten Ort, und setzt in kleinen Mengen verdünnte Schwefelsäure, wozu man sich auch des mit Kohle gereinigten, durch zerstoßenes Glas filtrirten und verdünnten Rückstandes von der Aetherbereitung bedienen kann, hinzu, wobei man sich so stellt, daß das sich entwickelnde Gas durch den Luftzug von dem Arbeiter hinweg getrieben wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man kleine Proben heraus, filtrirt und versetzt sie mit wenig Schwefelsäure, und sobald kein Niederschlag mehr sich zeigt, ist die Arbeit beendigt; ein geringer Ueberschuß von Säure, die nur auf das etwa vorhandene Eisen auflösend wirken würde, ist hierbei ohne Nachtheil. Das Ganze wird nun in einen leinenen Spitzbeutel gegeben, der in demselben gesammelte Niederschlag wieder zurück in den Topf gebracht, wieder mit warmem Wasser übergossen, gut umgerührt, und Alles wieder in den Spitzbeutel gegeben, welche Arbeit so oft wiederholt wird, bis das ablaufende Wasser geschmacklos ist, und also dem Niederschlage alle salzigen Theile entzogen worden sind. Man vertheilt nun den Niederschlag auf mit Papier belegte Siebe, bringt dieselben an einen mäßig warmen Ort, und hebt das gut ausgetrocknete Präparat in gut verstopften Gefäßen auf.

Der Schwefelniederschlag kann auch auf trockenem Wege bereitet werden, und zwar am einfachsten mit der reichlichsten Ausbeute, wenn man sich das siebente Schwefelkalium nach Berzelius (siehe Kali sulphuratum) bereitet, also 100 Th. kohlensaures Kali mit wenigstens 94 Th. Schwefel zusammenschmelzt. Die Verbindung geht schon bei der Hitze des schmelzenden Schwefels vor sich; die Entbindung des kohlen-sauren Gases macht aber die schmelzende Masse sehr geneigt überzusteigen. War das kohlen-saure Kali nicht vollkommen wasserfrei, so entbindet sich Schwefelwasserstoffgas mit dem kohlen-sauren Gase zugleich. Man erhält  $\frac{1}{2}$  vom Kali in schwefel-saures Kali verwandelt, und  $\frac{1}{2}$  davon bilden ein Schwefel-

Kalium, worin das Metall mit 5mal soviel Schwefel wie im ersten verbunden ist. Diese Schwefelleber wird in 6 Th. heißen Wassers aufgelöst, wie vorhin auf Flaschen gefüllt, 24 Stunden hindurch zum Absetzenlassen hingestellt, klar abgesehen, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen.

Daß man sich zur Gewinnung der Schwefelmilch mit Vortheil auch des schwefelsauren Kalis bedienen könne, ist leicht einzusehen, und Buscholz schreibt hierzu folgendes Verfahren vor: 6 Th. reines gepulvertes schwefelsaures Kali und 1 Th. fein gepulverte Kohle werden zusammengeschnitten, bis die Masse ruhig fließt. Die geschmolzene Masse wird in einen erwärmten eisernen Mörser ausgegossen, zerstoßen, in dem doppelten Gewichte Wasser aufgelöst, und der siedenden Auflösung werden nach und nach 3 Th. Schwefel zugesetzt, worauf die erhaltene gesättigte Lauge wie vorhin behandelt wird. Schweikert (Brandes's Archiv XIV. S. 59.) hat, nach einer stöchiometrischen Entwicklung des Processes bei dieser Bereitung der Schwefelmilch, folgende Bereitungsmethode als vortheilhaft vorgeschlagen: 96,2 Th. schwefelsaures Kali werden mit 24 Th. Kohle geglüht, bis die Masse ruhig fließt, diese alsdann zu einem gröblichen Pulver gebracht, mit 72 Th. Schwefel gemengt, und nochmals bei gelindem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt. In Wasser aufgelöst, gehörig verdünnt und geklärt, geschieht die Präcipitation durch langsamen Zusatz von 24,5 Th. nordhäuser Schwefelsäure, die aber sehr verdünnt worden ist. Die Ausbeute betrug 64 Th. Schwefelmilch.

Wenn nach Vorschrift unserer Pharmakopöe kaustische Kalilauge mit Schwefel im Ueberschusse gekocht wird, so erhält man Schwefelkalium im Maximum, das siebente (siehe Kali sulphuratum);  $\frac{2}{3}$  des Kalis sind in Schwefelkalium verwandelt, und  $\frac{1}{3}$  davon hat sich mit einer Menge unterschwefliger Säure — durch den Sauerstoff der  $\frac{2}{3}$  zu Kalium reducirten Kalis entstanden — verbunden, die 3mal soviel Sauerstoff enthält, als das Kali. Wird eine kochende concentrirte Auflösung von diesem Schwefelkalium in ein flaches Gefäß ausgegossen, so trübt sie sich stark und setzt Schwefel ab, nicht weil sie abgekühlt wird, sondern durch Einfluß der Luft, deren Sauerstoff einen Theil des Schwefelkaliums in unterschwefligsaures Kali verwandelt, indem sowohl Kalium als Schwefel oxydirt werden, wodurch der damit verbundene überschüssige Schwefel abgeschieden wird. Wird die Auflösung in einem verschlossenen Gefäße abgekühlt, so erhält sie sich unverändert.

Wenn 100 Th. kohlenfaures Kali mit wenigstens 94 Th. Schwefel zusammengeschnitten werden, so wird durch den Sauerstoff der  $\frac{2}{3}$  des zu Kalium reducirten Kalis so viel Schwefel in der Schmelzhitze zu Schwefelsäure oxydirt, daß das unzerseht gebliebene  $\frac{1}{3}$  Kali von der Säure gesättigt und in schwefelsaures Kali umgewandelt wird, wogegen das entstandene Kalium sich mit dem übrigen Schwefel zu dem siebenten Schwefelkalium

verbindet, so daß die geschmolzene Masse aus  $\frac{1}{2}$  von diesem Schwefelkalkium und  $\frac{1}{2}$  schwefelsaurem Kali besteht, welche beide in Wasser auflöslich sind.

Wird schwefelsaures Kali mit Kohle in der Glühbirne behandelt, so wird sowohl der Schwefelsäure als dem Kali der Sauerstoff entzogen, welcher mit dem Kohlenstoffe gasförmige Producte bildet, und zum Theil als kohlensaures Gas, zum Theil als Kohlenoxydgas entweicht. Die nach vollständiger Zersetzung zurückbleibende Masse ist Schwefelkalkium im Minimum, oder das erste Schwefelkalkium, welches keine Spur von Schwefelsäure enthält, und sowohl durch Sieden als durch Schmelzen mit Schwefel im Ueberschusse sich auf die höchste Schwefelungsstufe bringen läßt. Der Erfolg dieses Verfahrens kommt also mit dem vorigen überein, und weicht nur darin ab, daß diese Auflösung bei abgehaltenem Zutritte der Luft weder unterschwefligsaures noch schwefelsaures Kali, sondern allein Schwefelkalkium enthält. Das aus dem schwefelsauren Kali durch Schmelzen mit Kohle erhaltene erste Schwefelkalkium muß aber auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden, wenn daraus Schwefelmilch gewonnen werden soll, weil in dem ersten Schwefelkalkium das Kalium nur gerade mit so viel Schwefel verbunden ist, daß er mit dem Wasserstoffe des Wassers, welches bei dem Zusätze von Säure in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird, Schwefelwasserstoff bildet, welcher gasförmig entweicht. Ein kleiner Theil Schwefel wird jedoch deswegen abgetrieben, weil bei dem Schmelzen der Masse ein Theil des Kalis sich mit den Bestandtheilen des Schmelzgefäßes verbindet, und dadurch zum Theil eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums hervorgebracht wird.

Zur Gewinnung des Schwefelniederschlags wird die auf die eine oder die andere Weise bereitete Auflösung in einem passenden Gefäße mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dieselbe hat ein großes Bestreben sich mit dem Kali zu verbinden, dessen metallisches Radical, Kalium, an den Schwefel gebunden ist, es muß also, damit diesem Streben Genüge geschehen könne, ein Antheil Wasser in seine beiden Bestandtheile zerfallen, dessen Sauerstoff mit dem Kalium Kali bildet, welches sich nun mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali verbindet, und dessen Wasserstoff mit demjenigen Antheile Schwefel, welcher zur Bildung des ersten Schwefelkalkiums erforderlich ist, gasförmig entweichendes Schwefelwasserstoffgas erzeugt, wogegen der übrige gebunden gewesene Schwefel ausgeschieden wird, und als Schwefelmilch zu Boden fällt. Andere Chemiker nehmen an, daß das Schwefelkalkium nicht als solches im Wasser aufgelöst werde, sondern schon bei der Auflösung durch Zerlegung eines Antheils Wasser in hydrothionsaures (Schwefelwasserstoffsaures) Kali verwandelt werde, welches Salz durch die mächtigere Schwefelsäure zerlegt wird; es müßte dann aber nothwendig auch angenommen werden, daß es eben so viele verschiedene Schwefelwasserstoffsauren gäbe, als es Verbindungsstufen zwischen Kalium und Schwefel giebt. Die über dem niedergeschlagenen Schwefel befindliche Lauge enthält schwe-

felsaures Kali, zum Theil neugebildetes, zum Theil auch schon früher vorhandenes, auch, je nach der befolgten Bereitungsweise, unterschwefligsaures Kali und Schwefelwasserstoffgas; von allen diesen Stoffen muß der Schwefelniederschlag durch fleißiges Auswaschen befreit werden.

Der Schwefelniederschlag ist ein zartes Pulver von einer graulichweißen oder graulichgelblichen Farbe; er ist geruch- und geschmacklos. Wird er geschmolzen, so entweicht etwas Schwefelwasserstoffgas, nach dem Erkalten nimmt er eine gelbe Farbe an, und wird zu gewöhnlichem Schwefel. Ueber die chemische Beschaffenheit dieses Präparats haben verschiedene Meinungen geherrscht. Man hat es früher bloß für einen höchst fein zertheilten Schwefel gehalten, der in diesem Zustande das Licht anders breche und weiß erscheine. Nach Berthollet's Versuchen von 1790 wurde die Schwefelmilch für Schwefel mit Wasserstoff gehalten, welche Annahme durch Versuche von Schrader (Gehlen's J. III. 1807. S. 166.), der beim Auflösen in Terpentinöl keinen Wasserstoff daraus entwickeln konnte, und durch Versuche von Bucholz (Zaschub. f. 1808. S. 133.) widerlegt zu seyn schien. Die Schwefelmilch wurde demnach bloß für höchst fein zertheilten Schwefel gehalten, und dieser Ansicht ist auch Bischoff (Trommsd. J. d. Ph. IX. 2. S. 147.) beigetreten. 100 Gran Schwefelmilch bis zum Schmelzen erhitzt erlitten bei Bucholz nur  $\frac{1}{2}$  Gran Verlust; bei Bischoff erlitt dieselbe nach dem Austrocknen unter der Luftpumpe keinen Verlust. Auch Schweikert (a. a. O.) behauptet, seinen Versuchen zufolge, gegen welche aber Duflos (Brandes's Archiv XVII. S. 125.) nicht ungegründete Einwürfe gemacht hat, daß die Schwefelmilch nichts anderes, als ein höchst fein zertheilter Schwefel sey. Nach Berzelius ist der Schwefelniederschlag eine Verbindung von Schwefel mit einem geringen Antheile Wasserstoff, daher denn auch, wie vorhin erwähnt, beim Schmelzen etwas Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches, wenn die Schwefelmilch als ein Hydrat des Schwefels angesehen wird, sich erst durch Zersetzung des Wassers bildet. Daß auch selbst der Stangenschwefel nach Berzelius einen kleinen Antheil Wasserstoff enthält, ist bereits im 1. Th. S. 961. angeführt worden. Osann (Kastn. Archiv IV. S. 344.) beobachtete, daß die aus Schwefelleber (durch Schmelzen aus kohlenisaurem Kali und Schwefel bereitet) erhaltene Schwefelmilch Kohle enthalte. Dasselbe hatten schon früher Seiger (Trommsd. N. J. II. 2. S. 424.) und Döbereiner (Elemente der pharmaceutischen Chemie. 2te Auflage. S. 177.) bei der aus zweifach schwefelsaurem Kali erhaltenen Schwefelleber bemerkt. Westrumb hatte in der Schwefelmilch ein Stinkharz gefunden, welches derselben einen eigenen Beigeruch mittheile. Nach Osann ist auch der gewöhnliche Schwefel häufig kohlenhaltig, und er glaubt, daß der Kohlengehalt des Schwefels von organischen Stoffen herrühre, die derselbe anziehe. Ein Versuch mit arabischem Gummi, welches mit einer Lösung von Kaltschwefelleber vermischt, und woraus der Schwefel durch Salzsäure gefällt wurde, scheint die Affinität des Schwefels zu organischen Stoffen zu be-

stätigen, denn der Schwefel enthielt etwas Gummi (vielleicht mechanisch beigemengt. D.).

Ein reiner Schwefelniederschlag muß geruch- und geschmacklos seyn, und sich auf einer Porzellantasse völlig verflüchtigen. Bleibt ein geringer Rückstand, so kann dieser von den im Kali vorhanden gewesenem erdigen Theilen herrühren, und dann ist das Präparat nicht verwerflich; ist aber der Rückstand bedeutend, bei einem auf dem Wege des Handels bezogenen Präparat, so kann dieser Thonerde seyn, wenn statt der Schwefelsäure Alaunauflösung zum Niederschlagen angewendet worden seyn sollte; Gyps, wenn Kalkschwefelleber mit Schwefelsäure präcipitirt wurde. Ist der Rückstand Schwefeleisen oder Schwefelkupfer, so werden sich diese Metalle in der salpetersauren Auflösung durch Cyaneisenkalium u. s. w. erkennen lassen. War die Schwefelmilch nicht gehörig ausgelaugt, so wird das rückständige schwefelsaure Kali sich in Wasser auflöslich zeigen. Beigemengtes Amylum, um dem Präparate eine empfehlende weiße Farbe zu geben, wird von heißem Wasser aufgelöst und durch Jodtinctur blau gefärbt. Um das Präparat auf Arsenik zu prüfen, der auch durch eine arsenikhaltige Schwefelsäure hineingebracht seyn kann, wird 1 Th. mit 4 Th. Salpeter in kleinen Gaben in einen glühenden Schmelztiegel getragen; die verpuffte Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurer Silberauflösung versetzt, der sich etwa zeigende rothbraune Niederschlag gesammelt, und mit etwas Kohlenpulver in einer kleinen Barometerröhre geglüht, wo sich ein Anflug von metallischem Arsenik zeigen wird. (Vergl. auch 1. Th. S. 958.)

Der Schwefelniederschlag wird innerlich in Pulverform angewendet; seine vorzügliche Wirksamkeit verdankt er ohne Zweifel der höchst feinen Zertheilung.

### Sulphur stibiatum aurantiacum. Pomeranzfarbener Spießglanzschwefel.

(Sulphur Antimonii auratum. Goldschwefel. Subbisulphuretum Stibii.)

Nimm: trocknes gereinigtes kohlensaures Natron  
sechs Unzen,  
gereinigten Schwefel drei und eine halbe  
Unze,  
aus feinstem zerriebenes schwarzes Schwefelspieß-  
glanz sechs Unzen,  
präparirte Kohle sechs Drachmen.

Alles wohl gemischt werde in einem bedeckten Tiegel bei mäßigem Feuer geschmolzen. Die geschmolzene Masse löse in einer

hinreichenden Menge destillirten Wassers auf, und setze die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite. Die Krystalle löse, nachdem die Flüssigkeit abgegossen worden, wiederum in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers auf, filtrire und tröpfle in die filtrirte Flüssigkeit

verdünnte Schwefelsäure

so lange hinein, als dadurch ein pomeranzenfarbiger Niederschlag hervorgebracht wird; diesen sondere von der überstehenden Flüssigkeit ab, und wasche ihn wiederholt mit gemeinem Wasser ab. Dann presse den auf einem Filtro aufgenommenen zwischen Fließpapier, trockne ihn an einem schattigen Orte, bei einer 20° R. nicht überschreitenden Temperatur, und bewahre ihn in gut verstopften Gefäßen an einem schattigen Orte auf.

Er sey ein feines Pulver, von pomeranzengelber Farbe, ohne Geschmack.

**Sulphur stibiatum rubeum.** Rother Spießglanzschwefel.  
(Kermes minerale. Sulphuretum Stibii rubeum.)

Nimm: geglättetes käufliches Spießglanz acht Unzen,  
gereinigten Schwefel vier Unzen,  
trocknes gereinigtes kohlensaures Natron  
sechs Unzen.

Gemischt werden sie in einem bedeckten Ziegel bei mäßigem Feuer geschmolzen. Die fließende Masse gieße aus, pulvere die erkaltete, trage sie in ein mit

zehn Pfunden heißen gemeinen Wassers angefülltes passendes Gefäß, und koche sie, mit dem Spatel rührend, eine Viertelstunde hindurch. Die noch heiße Flüssigkeit filtrire. Erkaltet sondere sie von dem freiwillig entstandenen Niederschlage mittelst eines Filtrums ab, gieße sie auf die im ersten Filtrum rückständige Masse wieder auf, koche sie mit einem Zusatze von

gemeinem Wasser, so viel als hinreichend ist, daß das Gewicht der Flüssigkeit acht Pfund betrage, von neuem eine Viertelstunde hindurch, und filtrire, und diese Operation wiederhole viermal. Die bei diesen Arbeiten entstandenen Niederschläge wasche mit lauwarmem destillirtem Wasser ab, presse sie zwischen Löschpapier, trockne sie an ei-

nem schattigen Orte bei einer Temperatur, die nicht über 20° R. geht, aus, und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefäße an einem schattigen Orte auf.

Er sey ein feines, leichtes, rothbraunes, geschmackloses Pulver.

Des Goldschwefels erwähnt *Basilius Valentinus*, in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts, zuerst, und lehrt ihn durch mehrstündiges Ausstoßen des Schwefelspießglanzes mit einer scharfen Buchenaschenlauge, und Fällen der filtrirten Lauge mit scharfem Essig bereiten. Er wendete dieses Präparat jedoch nur zur Ausziehung einer rothen Tinctur mit Essig an, gedankt desselben also nur als Hülfsmittel, und aus diesem Grunde ist *Glauber's* lange die Entdeckung des Goldschwefels zugeschrieben worden, welcher 1654 ein Verfahren beschrieb, nach welchem eine klare Abkochung von den Schlacken des Spießglanzkönigs mit Essig niedergeschlagen, und der Niederschlag unter dem Namen *Panacea antimonalis*, *Sulphur purgans universale*, aufgehoben wurde. Diese Verfahrungsart *Glauber's* wurde bald verschiedentlich abgeändert, in der Absicht, die heftigen brechennerregenden Wirkungen des Präparats zu mildern. Man hatte nämlich gefunden, daß sich beim Niederschlagen zuletzt ein an Farbe hellerer und an Wirkung milderer Niederschlag abscheide, und hierdurch wurde man darauf geleitet, die Niederschlagung in 3 verschiedenen Zeiträumen durch theilweisen Zusatz der Säure vorzunehmen, die Flüssigkeit jedesmal von dem entstandenen Niederschlage zu trennen, und den durch die letzte Niederschlagung erhaltenen besonders unter dem Namen: goldfarbener Spießglanzschwefel dritter oder letzter Niederschlagung (*Sulphur auratum tertiae aut ultimae praecipitationis*) aufzuheben und vorzugsweise zu gebrauchen. Dieses Verfahren war aber theils zu umständlich und zu kostbar, da die Ausbeute nur gering war, theils wurde dadurch fast bei jeder Bereitung ein anders beschaffenes Mittel erhalten; ein bestimmteres und vortheilhafteres Verfahren konnte aber erst dann ermittelt werden, als man eingesehen hatte, daß die ersteren dunkleren Niederschläge mehr Spießglanz, die letzteren helleren dagegen mehr Schwefel enthielten, was erst in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts der Fall war. In Folge dieser erlangten Kenntniß versuchte *Hirsching* zuerst 1761 durch einen Zusatz von Schwefel das verlangte Präparat durch eine einzige Niederschlagung darzustellen, indem 1 Th. Schwefelspießglanz, 2 Th. Schwefel und 4 Th. Potaschenkali in einem Tiegel geschmolzen, und  $\frac{1}{2}$  Stunde in dünnem Flusse erhalten wurden, worauf die ausgegossene Masse gepulvert, in 8 Th. Wasser durch Sieden gelöst, klar geseiht und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde. *Wiegand* fand 1775 das Verhältniß des Schwefels zu groß, und schrieb auf 2 Th. Schwefelspießglanz nur 1 Th. Schwefel und 6 Th. Potasche vor. Da aber das auf diese Weise dargestellte Präparat zu heftige

Wirkungen äußerte, so änderten die Herausgeber der Stralsunder Apothekertare das Verhältniß wieder, und schrieben vor, gleiche Theile Schwefelspießglanz und Schwefel mit dem doppelten Gewichte Potaschenkali zu schmelzen, welche Vorschrift auch von den Herausgebern des Dispensator. Borusso-brandenb. aufgenommen wurde. Wiegler änderte hierauf sein Verfahren dahin ab, daß beide Stoffe in dem angegebenen Verhältniße in Aeskallauge aufgelöst werden sollten. Aehnliche Vorschriften gaben Göttling 1781 und Westrumb 1798. Um die Verunreinigung des Präparats mit Arsenik durch den zugesetzten Schwefel zu vermeiden, schrieb Hahnemann 1799 vor, 4 Th. schwefelsaures Kali mit 1 Th. Kohlenpulver gemengt zu schmelzen, dann 1 Th. Schwefelspießglanz mit eben so viel Potaschenkali abgerieben hinzuzutragen, und die stießende Masse auszugießen. In demselben Jahre gaben die Herausgeber der preussischen Pharmakopöe ein Verfahren an, welches auch in die späteren Ausgaben übergieng, und folgendes war: gleiche Theile Schwefel und Schwefelspießglanz wurden in Aeskauge gelöst, die Auflösung filtrirt, verdünnt und mit Schwefelsäure gefällt. Trommsdorff gab 1801 folgendes Verfahren an: 16 Th. schwefelsaures Kali, 4 Th. Schwefelspießglanz und 1 Th. Kohle werden zusammengeschmolzen, und wie gewöhnlich verfahren. Rink fand, daß 1 Th. Kohle zur völligen Desorption von 16 Th. schwefelsauren Kalis nicht hinreichend sey, und daß 2 Th. Kohle genommen werden müßten. Dumesnil schrieb, ohne voriges Verfahren zu kennen, im Jahr 1802 4 Th. schwefelsaures Kali, 2 Th. Schwefelspießglanz, 1 Th. Schwefel und eben so viel Kohle vor. Bucholz fand 1810 folgendes Verhältniß als das richtige: 8 Th. schwefelsaures Kali, 3 Th. Schwefelspießglanz und  $1\frac{1}{2}$  Th. Kohle.

Den Mineralkermes hatte schon Glauber gekannt und ihn 1658 zu bereiten gelehrt, wiewohl sehr dunkel und geheimnißvoll, durch Kochen des Schwefelspießglanzes mit selbstzerflossenem fixen Salpeter (dem alkalischen Rückstande vom Verpuffen des Salpeters mit Kohle), und Glauber hatte das gewonnene Präparat unter dem Namen eines Universalmittels angeführt. Deutlicher lehrte es Nic. Lemeray 1707 durch Kochen des Schwefelspießglanzes mit kohlen-saurem oder auch mit ägendem Kali und Niederschlagen der abfiltrirten heißen Lauge durch kaltes Wasser bereiten. Allein ungeachtet der von ihm empfohlenen großen Wirksamkeit wurde dieses Präparat wenig beachtet, bis es 1714 von dem Carthäusermönch Simon bei einem für verloren gehaltenen Mönchsbruder, der an heftigen, Ersticken drohenden Brustbeschwerden krank darniederlag und von dem Senior der pariser medicinischen Facultät Thuillier hülfslos gelassen worden war, auf Anrathen des Wundarztes de la Ligerie angewendet wurde und man von demselben die auffallendsten Wirkungen wahrnahm, weswegen es, und besonders weil es in jenem Carthäuserkloster lange als ein Geheimniß verkauft wurde, den Namen Carthäuserpulver (Pulvis Carthusianorum, Poudre chartreux) erhielt. Der Carthäuserbruder Simon hatte die als

Geheimniß bewahrte Bereitung dieses Mittels 1715 von dem Chemisten und Wundarzt de la Ligerie erhalten, der es von Chastenay, französischem Officier zu Landau, erfahren, welcher wieder früher es von einem Schüler Glauber's, einem deutschen Apotheker, erlernt hatte, und welcher letztere dieses Mittel Alkermes aurificum minerale nannte. Da nun nach jenem Vorfalle dieses Mittels von Thuillier selbst und von Lemery d. J. öffentlich mit Ruhm erwähnt, die allgemeinere Anwendung desselben aber durch die als Geheimniß bewahrte Bereitungsweise verhindert wurde, so fand sich der damalige Regent von Frankreich, der Herzog von Orleans bewogen, dem de la Ligerie im Namen des minderjährigen Königs das Geheimniß der Bereitung zur öffentlichen Bekanntmachung abzukaufen. Diese Bereitungsweise war von der von Glauber und Lemery gegebenen Vorschrift nicht wesentlich verschieden.

Bereits Geoffroy fand bei einer 1734 und 1735 veranstalteten Untersuchung des Mineralkermes, die ihn Spießglanzmetall und Schwefel darin finden ließ, daß das gewöhnliche Verfahren durchs Sieden des Schwefelspießglanzes mit einer Auflösung des kohlensauren Kalis sehr langweilig sey und wenig Ausbeute gebe, er gab daher als bessere Bereitungsweise an: 1 Th. kohlensaures Kali und 2 Th. Schwefelspießglanz zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser auszukochen, die Lauge abzukühlen, den dabei sich abscheidenden Kermes von der Lauge zu trennen, und den Rückstand des Schwefelspießglanzes noch 3mal mit der abgessenen Lauge auszukochen. Obgleich man sich vielfältig bemühte, das unzuweckmäßige Verfahren de la Ligerie's zu verbessern, obgleich Dossie 1758 zeigte, daß statt des kohlensauren Kalis Aetzkalilauge zweckmäßiger sey, die auch 1763 von Baumé auf eine bestimmte Weise vorgeschrieben wurde, so wendete man doch bis 1779 gewöhnlich das Auskochen von 1 Th. Schwefelspießglanz mit  $\frac{1}{2}$  oder 1 Th. kohlensaurem Kali an, und nur die Verhältnisse wurden in diesem Jahre von den Herausgebern der schwedischen Pharmacopöe geändert, nämlich auf 1 Th. Schwefelspießglanz wurden 4 Th. gereinigtes Potaschenkali vorgeschrieben. Piderit und die übrigen Herausgeber der Pharmacopoea rationalis ließen 1780 1 Th. Schwefelspießglanz mit 5 Th. reiner Aetzlauge 1 bis 2 Stunden hindurch kochen. Auch Wiegleb gab 1786 Aetzkalilauge an. Dollfuß gab wieder 1787 der Methode durch Schmelzen den Vorzug, vermehrte aber den Gehalt an Schwefel, nämlich auf 1 Unze Schwefelspießglanz  $1\frac{1}{2}$  Drachmen Schwefel und 4 Unzen kohlensaures Kali; auch setzte er der erkalteten Lauge, die nichts mehr absetzte, verdünnte Schwefelsäure zu. Trommsdorff empfahl 1795, 2 Unzen Schwefelspießglanz mit 1 Drachme Schwefel und 10 Drachmen Potaschenkali zusammenzuschmelzen. 1797 schrieben wieder Wiegleb und Schlegel vor, das Schwefelspießglanz mit Aetzlauge zu kochen, und durch einen Zusatz von Schwefel die Auslösung des sämmtlichen Schwefelspießglanzes zu befördern. 1798 schrieb Westrum vor, 16 Unzen Schwefelspießglanz 1 Unze Schwefel und 12 Unzen Aetzkali wohl gemengt mit einander zu schmel-

zen. Die Pharmacopoea Borussica von 1799 gab eine Vorschrift zur Bereitung des Kermes, welche auch in die spätern Ausgaben übergegangen, und nach welcher dieses Präparat bisher bereitet worden ist. Nach dieser Vorschrift wurden 2 Th. Schwefelspießglanz mit 1 Th. trocknen kohlen-sauren Natrons zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse  $\frac{1}{2}$  Stunde hindurch in Wasser gekocht, und die Auflösung heiß filtrirt. In den Jahren 1806 bis 1808 hatte die Société de Pharmacie zu Paris die Preisfrage gestellt: Giebt es ein Verfahren, um beständig Kermes von einerlei Farbe und Beschaffenheit zu erhalten? und welches sind die Ursachen der Verschiedenheit, welche der öfters nach einerlei Methode bereitete Kermes wahrnehmen läßt? *Eluzel*, der den ausgezeigten Preis erhielt, suchte zu zeigen, daß nur auf dem ursprünglichen nassen Wege ein vollkommen tabelloses Präparat erhalten werden könne, und seit jener Zeit wurde dieses Verfahren in den französischen Officinen fast durchgängig eingeführt, welches auch von *Vagenstecher* und von *Bucholz* d. J. (Berl. Jahrb. XXIX. 2. 1827. S. 26.) neuerlichst in Schuß genommen worden ist. Letzterer trug das Schwefelspießglanz in die kochende kohlen-saure Natronlösung, wobei ein lebhaftes, fast stürmisches Aufbrausen sich zeigte, und erhielt durch wiederholte Auskochungen aus  $7\frac{1}{2}$  Unze Schwefelspießglanz 6 Unzen Kermes. *Hensman* s (Taschenb. 1822. S. 184.) erhitzte eine ätzende Kalio- oder Natronlauge bis zum Kochen, und trug so lange gepulvertes Schwefelantimon hinein, als dieses sich darin auflöste. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch hineingeleitetes kohlen-saures Gas ein Kermes von ausgezeichnete Schönheit und in reichlicher Ausbeute erhalten.

Die in unserer jetzigen Pharmacopöe gegebenen Vorschriften zur Bereitung des Goldschwefels und des Kermes weichen von den bisherigen darin ab, daß das künstliche Schwefelspießglanz, welches meistentheils arsenhaltig ist (1 Th. S. 944.), verworfen und dagegen zum ersten ein Gemenge aus selbst bereitetem Schwefelantimon und Schwefel, zum zweiten aber ein Gemenge aus dem metallischen Antimon und Schwefel in den verschiedenen Verhältnissen vorgeschrieben ist. Da jedoch auch das Spießglanzmetall häufig nicht ganz frei von Arsen ist, so wird auch auf diesem Wege die Absicht, völlig arsenfreie Präparate darzustellen, nicht ganz erreicht werden.

Zur Bereitung des Goldschwefels werden nach Vorschrift der preuss. Pharmacopöe trocknes kohlen-saures Natron, gereinigter Schwefel, aufs feinste zerriebenes selbst bereitetes schwarzes Schwefelantimon und Kohlenpulver in den vorgeschriebenen Verhältnissen recht gut gemischt, und in einem bedeckten Tiegel geschmolzen, was schon bei mäßiger Hitze erfolgt. Das kohlen-saure Natron verliert beim Schmelzen seine Kohlen-säure, wird aber auch zugleich durch die Kohle zu Natrium desoxydirt, damit sich dieses mit dem Schwefel zu Schwefelnatrium verbinden könne. Beim Schmelzen des Gemenges entweicht also kohlen-saures Gas, und zwar nicht allein die Kohlen-säure von dem kohlen-sauren Natron, sondern auch die während des Schmelzens aus der Kohle und aus dem Sauerstoffe von dem Natron (Natrium-

ord) gebildete Kohensäure, und durch das gasförmige Entweichen derselben wird das Aufschäumen in der schmelzenden Masse bewirkt. Durch den Schmelzungsproceß wird also Schwefelnatrium, eine Schwefelbase, gebildet, in welchem das Schwefelnatrium sich auf der dritten Schwefelungsstufe befindet, und diese Base verbindet sich mit dem in dem Gemenge vorhandenen Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze, dem antimonischweifigen Schwefelnatrium. Wird dieses Schwefelsalz in der Siedehitze mit Wasser behandelt, so erfolgt eine theilweise Zersetzung des Salzes, indem das Schwefelnatrium sich in Wasser auflöst, zugleich aber auch einen Antheil Schwefelantimon in die Auflösung mitnimmt, und zwar in der Siedehitze mehr als bei gewöhnlicher Temperatur, daher denn die in der Siedehitze gemachte Auflösung beim Erkalten sich färbt, und ein braunes Pulver — Kermes — ausscheiden läßt, zugleich schießt aber auch ein krystallisirbares antimonischweifiges Schwefelnatrium in ziemlich großen fast farblosen Krystallen an, deren Oberfläche nur gemeiniglich mit dem während des Erkaltes der Auflösung ausgeschiedenen Kermes bedeckt ist. Die von den Krystallen abge sonderte Lauge kann auf den Rückstand im Filter zurückgegeben, von neuem gekocht, filtrirt und zur Krystallisation hingestellt werden. Die gesammelten Krystalle werden in destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt, mit Wasser verdünnt, damit nämlich der Niederschlag recht locker ausfalle und dann mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Mengen versetzt, damit nicht die Flüssigkeit durch das in zu großer Menge entweichende Gas zum Uebersteigen gebracht werde, und wobei man mit derselben Vorsicht das Schwefelwasserstoffgas zu vermeiden sucht, wie bei Sulphur praecipitatum, die Niederschlagung also an einem möglichst freien dem Luftzuge ausgesetzten Orte vornimmt. Durch die zu der Auflösung des Schwefelsalzes zugesetzte Schwefelsäure wird hier ebenfalls ein Antheil Wasser bestimmt, in seine beiden Bestandtheile zu zerfallen, damit durch den Sauerstoff desselben für die Säure eine Base — Natron — gebildet werde, wogegen der Wasserstoff sich mit so viel Schwefel, als zur Bildung des ersten Schwefelnatriums erforderlich ist, zu gasförmig entweichendem Schwefelwasserstoff verbindet, der übrige an das Natrium zur höheren Schwefelungsstufe gebunden gewesene Schwefel zugleich mit dem Schwefelantimon, welches nur in seiner Verbindung mit dem Schwefelnatrium auflöslich war, ein auflösliches Schwefelsalz bildet, und daher, seines Auflösungsmittels beraubt, nicht mehr aufgelöst bleiben kann, zu Boden fällt, und das verlangte Präparat darstellt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält schwefelsaures Natron nebst etwas Schwefelwasserstoffgas. Ob der entstandene Niederschlag eine wirkliche chemische Verbindung des Antimons mit einem größeren Schwefelgehalte, eine wirkliche höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder nur eine Zusammenfällung des ersten Schwefelantimons und des Schwefels sey, ist nicht mit völliger Zuversicht ausgemittelt; kochendes Terpenthinöl zieht Schwefel aus, und er könnte hiernach als ein Gemenge aus Kermes und Schwefel angesehen werden. Dasselbe

Präparat wird erhalten, wenn dasjenige Chlorantimon, welches seiner Zusammensetzung nach der Antimon säure proportional ist, oder selbst auch, wenn die wasserhaltige Antimon säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Zur Zerlegung der Verbindungen des Antimons mit Chlor und mit Sauerstoff in diesen Verbindungsstufen wird nämlich zur Sättigung des Chlors zu Chlornwasserstoffsäure und des Sauerstoffs zu Wasser soviel Wasserstoff erfordert, daß der mit dieser Menge Wasserstoff verbunden gewesene Schwefel bei seiner Vereinigung mit dem aus dem Antimonchlorid oder der Antimon säure ausgeschiedenen Antimon dasselbe auf die höchste Schwefelungsstufe bringt, sowie es sich mit dem Chlor und dem Sauerstoffe auf der höchsten Verbindungsstufe befunden hatte, d. h. daß das dritte Schwefelantimon gebildet wird. Hierdurch ist nun also zugleich die chemische Constitution des Goldschwefels bestimmt, die der Antimon säure entspricht, und er ist demnach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon (= 1612,904) und 5 At. Schwefel (= 201,165 . 5), erhält also die Zahl  $SbS^3 = 2618,729$ , woraus die Rechnung 61,59 Antimon und 38,41 Schwefel als Bestandtheile in 100 Th. ergibt, und wirklich erhielt auch H. Rose (Poggend. Ann. III. S. 441.) bei den vielen Analysen dieses Präparats Resultate, welche äußerst wenig von dieser berechneten Zusammensetzung abweichen.

Nicht immer hat man diese Ansicht über die chemische Beschaffenheit des Goldschwefels gehabt. Bergman hatte bereits 1782 dargehan, daß sich aus diesem Spießglanzschwefel durch Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickeln lasse, daß dabei Schwefel zurückbleibe, und daß, der damaligen Ansicht zufolge, sich Spießglanzoryd mit der Salzsäure verbinde (daß aus der Chlornwasserstoffsäure das Chlor mit dem Antimon, der Wasserstoff mit dem Schwefel sich verbinde), und da Trommsdorff das Schwefelwasserstoffgas mit dem Namen Hydrothionsäure belegt hatte, so folgerte Proust (Gehlen's N. J. V. 1805. S. 543.), daß dieses Präparat hydrothionsaures Spießglanzorydul sey, und um die Zweifel wegen des Schwefels zu heben, zeigte Schrader (Gehlen's J. für Ch. u. Ph. III. 1807. S. 159.), daß dem hydrothionsauren Spießglanzorydul — dem Kermes — der Schwefel nur beigemischt sey; demzufolge war der Goldschwefel schwefelhaltiges hydrothionsaures Spießglanzorydul. Diese Ansicht ist auch jetzt noch von einigen Chemikern zum Theil beibehalten, so nämlich, daß die Auflösung der Krystalle hydrothionsaures Antimonorydul und hydrothionigaures Natron enthalte, in welchem letzteren das erstere aufgelöst wird. Säuren zersetzen das Auflösungs mittel, und das hydrothionsaure Antimonorydul fällt nicht als solches, sondern, indem Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser zusammentreten, als Schwefelantimon zugleich mit dem Schwefel aus dem Kalisalze nieder. Aber auch hier ist dasselbe wie bei Sulphur praecipitatum zu erinnern, daß wir dann eben so viele Verbindungsstufen zwischen Schwefel und Wasserstoff anzunehmen genöthigt sind, als zwischen Schwefel und Kalium oder Natrium bestehen.

(Vergl. noch Vogel in Schw. J. XXXIII. S. 291.; Geiger in

Buchn. Repert. IX. S. 274.; Pagenstecher in Buchn. Repert. XIV. S. 212.; Henry in Trommsd. N. J. XVIII. 2. 1829. S. 194.)

Zur Bereitung des Mineralhermes werden nach Vorschrift unserer Pharmacopöe 8 Unzen metallisches Spießglas, 4 Unzen gewaschene Schwefelblumen und 6 Unzen trocknes kohlensaures Natron, dessen Menge selbst bis aufs Doppelte vermehrt werden kann, gut zusammengerieben, und das Gemenge wird bei einem mäßigen Feuersgrade geschmolzen, die geschmolzene Masse ausgegossen, nach dem Erkalten in zehn Pfund kochenden Wassers getragen, unter fleißigem Umrühren eine Viertelstunde gekocht und noch heiß filtrirt. Dieses Auskochen der Masse mit der jedesmal von dem während des Erkaltes ausgeschiedenen Niederschlage absonderten Lauge wird wiederholt. Die gesammelten Niederschläge werden mit lauwarmem destillirtem Wasser abgewaschen, bei mäßiger Wärme getrocknet und an einem schattigen Orte in gut verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Das hier vorgeschriebene Verhältniß des Schwefels zum Antimon ist mehr als hinreichend, daß bei Einwirkung der Wärme das erste Schwefelantimon, Schwefelspießglas, gebildet werde. Bei dem Zusammenschmelzen desselben mit dem Natron oxydirt sich eine Portion Antimon auf Kosten des Natrons; es bildet sich antimonisches Natron, und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, wobei der mit dem jetzt oxydirten Antimon verbunden gewesene Schwefel mit dem aus dem Natron reducirten Natrium sich zu Schwefelnatrium verbindet, welches mit dem Ueberreste des Schwefelantimons eine Verbindung eingeht, ein Doppelsulphuretum, aus Schwefelnatrium und Schwefelantimon bestehend, bildet, worin das Schwefelantimon dreimal so viel Schwefel enthält als das Schwefelnatrium. Dieses Doppelsulphuretum wird durch zugesetztes Wasser zerlegt; es löst sich Schwefelnatrium in der Flüssigkeit auf, und nimmt, wie bei der Bereitung des Goldschwefels, eine Portion Schwefelantimon in die Flüssigkeit mit, dessen Menge größer ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Siedehitze, als bei der Kälte beträgt. Man kocht daher die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° C. erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und ungefärbt oder nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe, und setzt Schwefelantimon — Hermes — in leichten, braunen Flocken ab. Wenn die Flüssigkeit, aus welcher sich der Hermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstande wieder gekocht wird, so nimmt das Schwefelnatrium eine neue Portion Schwefelantimon auf, welches sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon (Crocus Antimonii, siehe Stibium oxydulatum fuscum) zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht mehr aufgelöst wird.

Wird die Flüssigkeit, aus der sich Hermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmählig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblicke einen helleren Niederschlag, der, wenn

man ihn einige Augenblicke stehen läßt, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und wird die Flüssigkeit dann mit einer neuen Portion Säure gefällt, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimonigen Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonigen Säure durch Schwefelwasserstoffgas, theils dadurch gebildet hat, daß während der Zeit, daß die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil von Natrium oxydirt worden ist, dessen Schwefel sich mit einem andern Theile des Schwefelnatriums verbunden hat, welches dadurch auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht wird, daher denn auch der auscheidende Niederschlag eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons ist. Diese Verbindungsstufe des Antimons mit Schwefel ist kein officinelles Präparat, sie ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Antimon (= 4612,904) und 4 At. Schwefel (= 201,165 . 4), erhält also die Zahl  $\text{SbS}^2 = 2417,564$ , woraus durch Rechnung 66,72 Antimon und 33,28 Schwefel als Bestandtheile in 100 Th. gefunden werden, u. sie bildet das zweite Schwefelantimon, dessen bereits im 1. Th. S. 943. Erwähnung geschehen ist.

Da beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron, der obigen Vorschrift zufolge, das Schwefelnatrium in der geschmolzenen Masse durch die Drydation des Antimons und nicht durch die Drydation des Schwefels gebildet wird, so sollte man erwarten, daß die Auflösung, mit einer Säure versetzt, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses von dem Antimonoxyd und der antimonigen Säure völlig müßte zersetzt werden, indem der Sauerstoff der letzteren mit dem Wasserstoffe des ersteren zu Wasser, Antimon und Schwefel aber zu dem ersten und dem zweiten Schwefelantimon zusammentreten müßten. Wir haben aber bei Stibium oxydulatum fuscum gesehen, daß die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali oder Natron schwerauflöslich ist, daß der größere Theil des antimonigsuren Kalis oder Natrons in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und daß eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde, und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung macht, daß die Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction verwendet worden wäre, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonigen Säure, da das Antimon auf Kosten des Kalis oder Natrons nur zum Dryd oxydirt werden kann, weil durch die Menge des Schwefels, welche das erste Schwefelantimon dem Natrium abgeben kann, nur so viel Natron zersetzt wird, daß durch den Sauerstoff desselben das feine Schwefel beraubte Antimon auf die erste Drydationsstufe, das Antimonoxyd, gebracht werden kann, beruht auf dem Zutritte des Sauerstoffs aus der Luft.

Wird Schwefelantimon, nach der ursprünglichen Vorschrift, mit kohlen-saurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die siedend heiß filtrirt, beim Erkalten Kermes niederfallen läßt, und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Nach *Verzelius* wird das kohlensaure Salz während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelkalium. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Durch dieses Verfahren erhält man aber eine weit geringere Menge des Products, als durch Schmelzen.

Schwefelantimon ist auch in kaustischem Alkali auflöslich, und hierauf beruht die andere gleichfalls früher gebräuchlich gewesene Bereitungsweise des Kermes. Die Auflösung ist wenig gefärbt, etwas ins Gelbe schillernd; aber wenn man eine einigermaßen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie geseht allmählig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Schwefelantimon, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Auch in wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalzen ist das Schwefelantimon auflöslich; die Auflösung erfolgt bei der Digestionswärme, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, und sie gelatinirt gleichfalls durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoryd mit wasserstoffschwefeligem Schwefelantimonium behandelt, so verwandelt es sich in Schwefelantimon, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Dagegen wird weder die antimonige Säure noch die Antimonsäure davon verändert; aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht worden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonigsäurem Alkali mit dem wasserstoffgeschwefelten Schwefelsalze, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, Goldschwefel giebt. Die Säuren des Antimons sind durch diese Eigenschaft auf nassem Wege leicht vom Dryd zu unterscheiden.

Kermes wird auch erhalten, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem wasserstoffgeschwefelten Salze niederschlägt, wovon das im Brechweinsteine befindliche Antimonoryd in Schwefelantimon verwandelt wird, wo es dann eine feuerrothe, flockige Masse bildet, und durch dieses Verfahren wird das Präparat in der reinsten Beschaffenheit erhalten.

*Fabroni* d. J. (*Verz.* Jahresbericht für 1826. S. 128.) hat folgende Bereitungsweise angegeben: Ein zusammengeriebenes Gemenge von 3 — 4 Th. rohem Weinstein und 1 Th. Schwefelantimon wird in einem heftigen Tiegel so lange erhitzt, bis kein Rauch von zersetzter Weinsäure mehr erscheint. Die erkaltete Masse wird gepulvert, und in kochendem Wasser aufgelöst. Es soll dabei mehr Kermes erhalten werden, als nach den übrigen Methoden. Bei dieser Operation wird nach *Verzelius* das Kali in dem Weinstein durch den Kohlenstoff der Weinsäure zu Kalium reducirt, welches sich auf Kosten eines Theils Schwefelantimon mit Schwe-

fel zu Schwefelkalium verbindet, das mit dem unzerfetzten Schwefelantimon das auflösliche Doppelsulphuretum bildet, aus dem beim Erkalten ein Theil Schwefelantimon ausscheidet.

Dem bisher Vorgetragenen zufolge ist der Kermes Schwefelantimon, und zwar die erste Verbindungsstufe zwischen Antimon und Schwefel, der ersten Verbindungsstufe zwischen Antimon und Sauerstoff, dem Antimonoryde, entsprechend, und demnach zusammengesetzt aus 1 Doppelat, Antimon (= 1612,904) und 3 At. Schwefel (201,165 . 3), erhält also die stöchiometrische Zahl  $SbS^3 = 2216,599$ ; hieraus berechnet besteht es in 100 aus 72,77 Antimon und 27,23 Schwefel. Es kommt demzufolge in seiner Zusammensetzung ganz mit dem grauschwarzen Schwefelspießglanz (siehe Stibium sulphuratum nigrum) überein, obgleich die Farbe und sonstige äußere Beschaffenheit einen großen Unterschied zwischen beiden anzudeuten scheint. Indessen nimmt auch, wie *Verzellus* anführt, das reine Schwefelantimon, zum feinen Pulver gerieben, eine rothbraune Farbe an. Daß der Kermes früher für eine andere chemische Verbindung galt, ist bereits bei dem vorigen Präparate angeführt worden, indem er allgemein und auch jetzt noch für eine Verbindung des Antimonoryds mit Schwefelwasserstoff, also für hydrothionsaures Antimonoryd, angesehen wurde. Nach *Pagenstecher* (*Buchn. Repert. XIV. S. 205.*) weicht das Mengenverhältniß der Bestandtheile nach der Bereitungsart des Kermes ab. Nach *Buchner* (*Repert. XV. S. 192.*), welcher den Kermes als ein Hydrat des Schwefelantimons mit Ueberschusse an Dryd ansieht, bestehen 100 Th. aus 55 Schwefelantimon, 25 Antimonorydul und 20 Wasser; der Drydgehalt soll hier geringer seyn, als in dem *Crocus Antimonii*. *Buchner* hat auch gezeigt, daß wenigstens trockner und einige Zeit aufbewahrter Kermes, mit Weinstein behandelt, Brechweinstein giebt, ohne daß Wasserstoffgas entweicht (*Buchn. Repert. XXXII. S. 25.*). Aber auch bei dem frisch bereiteten Kermes hat *Fr. Nees v. Esenbeck* (*Brandes's Archiv XXV. S. 247.*) gezeigt, daß nach der Digestion desselben mit Weinstein und Wasser Brechweinstein erhalten wurde, und zwar genau eben so viel, als wenn künstlich bereitetes schwarzes Schwefelspießglanz auf dieselbe Weise behandelt wurde. Auch aus natürlichem Schwefelspießglanz wurde etwas Brechweinstein gebildet, und *Nees v. Esenbeck* zweifelt daher mit Recht, daß man daraus auf einen Gehalt an Spießglanzoryd in den gedachten Präparaten schließen dürfe. Ferner wird frisch bereiteter Kermes von wasserstoffschwefligem Schwefelkalium gar nicht verändert, wogegen im *Crocus Antimonii* das Antimonoryd sogleich zerfetzt und in Kermes verwandelt wird. Auch die Bereitungsweise des Kermes durch Fällung der Brechweinsteinauflösung, noch mehr aber die von *Fabroni d. J.* angegebene, oben angeführte Bereitungsweise sind obiger Annahme entgegen, und der auf die letzte Weise bereitete Kermes kann kein Antimonoryd enthalten, da das in der Masse etwa vorhandene Dryd durch die Kohle aus der Weinsäure zerfetzt werden müßte. Auch fand *Rose* (a. a. D.) den so lange bei mäßiger Hitze,

bis kein Wasser mehr entweicht, getrockneten Kermes zusammengesetzt aus 72,32 Antimon und 27,68 Schwefel ohne alles Wasser. Wenn also längere Zeit aufbewahrter Kermes an Weinstein Antimonoryd abgiebt, so ist dieses wohl durch allmälige Drydation durch den Sauerstoff entstanden, oder es müßte von dem bei dem Schmelzen der Masse gebildeten Antimonorydkali herrühren.

Der Goldschwefel ist ein leichtes lockeres Pulver von lebhafter Orangefarbe, geschmack- und geruchlos, unauf löslich in kaltem Wasser. Ist die Farbe blaß, so enthält er zuviel Schwefel; ist sie dunkel, so enthält er zu wenig Schwefel, und nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Kermes. In verschlossenen Gefäßen erhitzt giebt er Schwefel aus, und es bleibt schwarzes Schwefelantimon zurück. Auf dem Feuer bläht er sich auf, verbrennt mit blauen Schwefelstammen und hinterläßt Antimonoryd und antimonige Säure. In Aetzkali ist er völlig auflöslich, wird aber durch Säuren wieder daraus gefällt. Chlornasserstoffsäure färbt den Goldschwefel grau, und löst ihn in der Hitze unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung von Schwefel auf, indem Chlor und Antimon, Wasserstoff und Schwefel sich verbinden, der übrige Schwefel aber ausgeschieden wird. An kochendes Terpenihinöl tritt er viel Schwefel ab.

Verunreinigt kann das Präparat seyn durch salzige Theile, wenn es nicht gehörig ausgewaschen worden. Er muß also weder selbst einen salzigen Geschmack haben, noch einen solchen dem damit digerirten Wasser mittheilen, welches durch eine Trübung oder Fällung mit Chlorbaryum- (salzsaurer Baryt-) Auflösung seinen Gehalt an schwefelsaurem Kali zu erkennen giebt. Ist der Goldschwefel in siedender Aetzlauge nicht völlig auflöslich, so könnte der Rückstand, wenn die mit Kalk zusammengesetzte Masse bei der Bereitung mit Schwefelsäure niedergeschlagen seyn sollte, Gyps seyn, der bei der Siedehitze im Wasser auflöslich ist, und dann durch die Reagentien erkannt werden kann. Erdige Theile können durch zu langes Schmelzen aus dem Tiegel aufgenommen seyn; Kiesel Erde bleibt, wenn man den Goldschwefel in Chlornasserstoffsäure zum Theil auflöst, und den unaufgelöst bleibenden Schwefel verbrennt, als ein in Säuren unauf lösliches Pulver zurück. Thonerde wird durch Digestion des Goldschwefels mit verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und giebt mit Kali versetzt Alaunkrystalle; kohlen-saurer Kalk wird durch Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung durch oralsaures Ammoniak gefällt. Prüfung auf metallische Verunreinigungen und Arsenik wie bei Stibium sulphuratum nigrum.

Der Goldschwefel wird in Pulver- und Pillenform verordnet, wobei aber andere metallische Salze, wie Kalomel, zu vermeiden sind, indem unter Mitwirkung von Flüssigkeit gegenseitige Zersetzung erfolgt. Der Goldschwefel wird auch, wiewohl weniger zweckmäßig, in Mixturen verordnet, in welchem Falle er, um ihn in der Flüssigkeit schwebend zu erhalten, mit einem schleimigen Stoffe abgerieben werden muß. Soll er in Säften verordnet werden, so muß die Verordnung nur auf einen Tag ausreichen,

denn wenn die Säfte in Gährung gerathen, und sich Säure bildet, so wird durch Wasserzersetzung Antimonoryd, welches mit der Säure eine brechenenerregende Verbindung eingeht, und Schwefelwasserstoffgas, welches dem Saft einen höchst unangenehmen Geruch ertheilt, gebildet. Zusatz einer Säure oder eines säurehaltenden Saftes, als Sauerhonig u. s. w., zum Goldschwefel muß demnach niemals stattfinden.

Der mineralische Kermes, nach der Aehnlichkeit seiner Farbe mit den Kermesförnern (*Grana Chermes*) — dem vegetabilischen Kermes — so genannt, ist ein zartes, leichtes, braunrothes Pulver, das sich weder körnig noch sandig anfühlen läßt, geschmack- und geruchlos und in Wasser unauf löslich ist; durch kochendes Wasser erleidet er beim Zutritte der Luft eine partielle Zersetzung, daher er auch nur mit kaltem Wasser ausgewaschen werden darf. Bei abgehaltener Luft erhitzt wird der Kermes zu gewöhnlichem schwarzgrauen Schwefelantimon; hierbei entwickelt sich sehr wenig Wasser, welches *Berzelius* als nur mechanisch darin enthalten ansieht, und daher die Veränderung der Farbe bloß von einer Veränderung des Aggregatzustandes ableitet. In einem glühenden Löffel über Kohlen gehalten, oder vor dem Löthrobre erhitzt, verflüchtigt er sich vollkommen, ohne die blaue Schwefelstamme zu geben. In ätzender Kalilauge erfolgt keine vollkommene Auflösung, und diese läßt, mit Säuren versetzt, *Sulphur auratum* fallen — es bildet sich nämlich Schwefelkalium, welches mit dem unzersetzten Schwefelantimon zu dem auflöslichen Doppelsulphuretum sich verbindet, durch dessen Zersetzung mittelst Säuren Goldschwefel niederfallen muß, und unauf lösliches Antimonorydalkali, welches im Rückstande bleibt. Von Chlorwasserstoffsäure wird der Kermes, unter Mitwirkung der Wärme, vollständig aufgelöst, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht, aber kein Schwefel zu Boden fällt.

Die Verunreinigungen, die bei diesem Präparate vorkommen können, sind den bei dem Goldschwefel angegebenen ähnlich; die Prüfung ergiebt sich daher aus dem dort Angeführten und aus den Eigenschaften des Präparats.

Hinichts der Verordnungsweise des Kermes gilt ganz dasselbe, was bei dem Goldschwefel angegeben worden, und es sind hier wie dort dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten.

### Syrupus Althaeae. Altheesyrap.

Nimm: geschälte Altheewurzel zwei Unzen.  
Gieße auf

heißes gemeines Wasser drei Pfund.

Nach dem Erkalten colire, und löse in der Colatur auf  
weißen Zucker vier Pfund.

Dann setze hinzu

II. *Althea* *Wurz* *Wurz*

Syrupus Ammoniaci — Amygdalarum 771

das zu Schaum geschlagene Weiße von zwei frischen  
Eiern.

Roche, schäume ab, und colire, daß es ein gelblicher Syrup  
werde.

Der auf diese Weise bereitete Altheesyrop ist völlig klar, gelblich,  
beinahe weiß, läßt den Geschmack der Altheewurzel erkennen, und ist  
frisch bereitet von sehr schleimiger Beschaffenheit. Im Sommer geht  
er leicht in Gährung über und wird sauer.

\*\* Syrupus Ammoniaci. Ammoniacsyrop.

Nimm: gereinigtes Ammoniakgummi zwei Unzen,  
gepulvertes Mimosen gummi eine Unze.

Setze nach und nach unter anhaltendem Reiben hinzu  
gelind erwärmten weißen Franzwein zehn Unzen,  
und mache es zur Emulsion. Colire und löse über ganz ge-  
lindem Feuer unter Umrühren darin auf  
weißesten Zucker sechzehn Unzen.

Nach vollendeter Auflösung seihe durch, und bewahre ihn  
an einem kühlen Orte auf.

Der Ammoniacsyrop ist milchig trübe, und giebt dem Wasser ein  
milchiges Ansehen. Er muß in seiner Mischung völlig gleichförmig  
seyn, und von dem eigenthümlichen Geruche und Geschmache des Am-  
moniakgummis.

Syrupus Amygdalarum. Mandelsyrop.

(Syrupus emulsivus.)

Nimm: süße Mandeln acht Unzen,  
bittere Mandeln zwei Unzen.

Wenn sie mit kaltem gemeinen Wasser gewaschen, und in  
einem steinernen Mörser mit Hülfe eines hölzernen Pistills zer-  
stoßen worden sind, so setze allmählig hinzu

gemeines Wasser fünfzehn Unzen,  
Pomeranzenblüthwasser drei Unzen.

Presse mittelst einer Presse aus, colire durch ein wollenes Tuch  
und in der Colatur von zwanzig Unzen löse auf  
weißesten Zucker drei Pfund.

Es werde bei ganz gelinder Wärme ein Syrup von weißlicher  
Farbe.

Die Auflösung des Zuckers darf nur bei ganz gelinder Wärme geschehen, damit nicht die Emulsion zersetzt werde, es muß also auch schon recht reiner weißer Zucker hierzu angewandt werden, da der Saft nicht abgeschäumt werden kann. Der Mandelsyrup ist dann undurchsichtig, hat eine grau gelblichweiße Farbe, und giebt mit Wasser vermischt eine Mandelmilch. Er ist leicht dem Verderben unterworfen, und darf daher nicht auf lange Zeit vorrätzig gehalten werden.

**Syrupus Balsami Peruviani seu Indici nigri.** Syrup von schwarzem peruvianischen oder indischen Balsam. (Syrupus balsamicus.)

Nimm: schwarzen peruvianischen oder indischen Balsam eine Unze.

Digertre in einem verschlossenen Gefäße mit einem Pfunde heißen gemeinen Wassers einige Stunden hindurch. In der nach dem Erkalten klar abgessenen und filtrirten Flüssigkeit von zehn Unzen löse auf weißesten Zucker anderthalb Pfund, daß durch ein einmaliges Aufkochen ein Syrup werde von gelblicher Farbe.

Der Saft muß völlig hell und klar seyn, und den eigenthümlichen Geruch und Geschmack des Perubalsams besitzen.

**Syrupus Berberidum.** Berberizensyrup.

Nimm: reife Berberizenbeeren, soviel als gefällig ist. Zerstoße sie und presse den Saft aus. Diesen stelle bei Seite, bis er klar erscheint. Zu zwanzig Unzen von diesem durch Filtration gereinigten Saft setze hinzu

weißesten Zucker drei Pfund.

Durch einmaliges Aufkochen in einem zinnernen Kessel werde es ein Syrup von rother Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Syrupus Cerasorum,** Kirchsensyrup,

aus dem Saft der mit den Kernen zerstoßenen sauren Kirschen, von dunkelrother Farbe,

— **Morum,** Maulbeersyrup,

von dunkelrother Farbe,

- Syrupus Ribium, Johannisbeeren syrup,  
 von rother Farbe,  
 — Rubi fruticosi, Brombeeren syrup,  
 von dunkelrother Farbe, in denjenigen Gegenden,  
 wo die schwarze Maulbeere nicht reife Früchte  
 bringt, dem Maulbeeren syrup zu substituiren,  
 — Rubi Idaei, Himbeeren syrup,  
 von rother Farbe, und  
 — Succi Citri (Syrupus Acetositis Citri),  
 Citronensaft syrup,  
 zu welchem man den frisch ausgepressten Saft an-  
 wendet, von gelblicher Farbe.

Die zerstoßenen Beeren pflegt man über Nacht stehen zu lassen, damit sich die schleimigen Theile etwas ausscheiden und das Auspressen leichter von statten gehe. Um das Auspressen noch mehr zu erleichtern, kann man, nachdem man von den Beeren den Saft durch ein Haarsieb hat ablaufen lassen, etwas zu Hechel geschnittenes Stroh unter den Rückstand mengen, und dann die Kraft der Presse nur allmählig verstärken. Der durch Hinstellen, Durchsieben, und, wo es nöthig ist, durch Filtriren gereinigte Saft wird dann mit Zucker aufgekocht und aufbewahrt. Diese Fruchtsyrupen müssen die Farbe, den Geruch und Geschmack der Früchte, aus welchen sie bereitet worden, erkennen lassen, und namentlich wird der Citronensaft syrup einen widerlichen Geruch und Geschmack haben, wenn er aus verdorbenem Citronensaft bereitet ist.

\*Syrupus Caputum Papaveris seu Diacodion. Mohnköpfe- oder Diakodionsyrup.

(Syrupus Papaveris albi.)

Nimm: Mohnköpfe,  
 von den Saamen befreites Johannisbrod, beide  
 zerschnitten, von jedem drei Unzen,  
 zerschnittene spanische Süßholzwurzel zwei  
 Unzen.

Sie werden gekocht mit  
 zehn Pfunden gemeinen Wassers,  
 bis auf einen Rückstand von zwei und ein halb Pfund.  
 Der Colatur setze hinzu

774 Syrupus Chamomillae — Cortic. Aurant.

weißeſten Zucker zwei Pfund.

Es werde ein gelblich brauner Syrup.

Syrupus Chamomillae. Kamillensyrup.

Nimm: gemeine Kamillenblumen vier Unzen.  
Gieße auf

heißeſ gemeines Waſſer, ſoviel als hinreichend iſt.  
In der Colatur von zwanzig Unzen löſe bei gelinder Wärme auf

weißeſten Zucker drei Pfund,  
daß es ein Saft von braungelber Farbe werde.

Syrupus Cinnamomi. Zimmtsyrup.

Nimm: Zimtcassia, in ein grübbliches Pulver gebracht,  
zwei Unzen,  
weiniges Zimtwasser ein Pfund,  
Rosenwasser zwei Unzen.

Sie werden in einem verschlossenen Gefäße zwei Tage hindurch digerirt. In der Colatur von eilf Unzen löſe bei gelinder Wärme auf

weißeſten Zucker anderthalb Pfund,  
daß es ein Saft von rüthlichbrauner Farbe werde.

Bei der Digestion muß nicht zu starke Hiße angewendet werden, damit nicht der Auszug und auch der Syrup zu schleimig werde.

Syrupus Corticum Aurantiorum. Pomeranzenschalensyrup.

Nimm: von der innern Substanz gereinigte Pomeranzenschalen vier Unzen.

Auf die klein zerschnittenen gieße auf

weißen Franzwein zwei und ein halbes Pfund.

Digerire zwei Tage hindurch in einem verschlossenen Gefäße und presse aus. Zu den nach der Colatur übrig bleibenden zwanzig Unzen ſetze hinzu

weißeſten Zucker drei Pfund.

Durch einmaliges Aufkochen werde es ein Syrup von gelblichbrauner Farbe.

**Syrupus Croci. Safransyrup.**

Nimm: Safran eine halbe Unze,  
weißen Franzwein ein Pfund.

Sie bleiben einige Stunden hindurch in gelinder Digestion stehen. In der ausgepreßten Flüssigkeit von zehn Unzen löse bei gelinder Wärme auf

weißesten Zucker anderthalb Pfund,  
daß es ein Saft von braungelber Farbe werde.

**Syrupus Florum Aurantii. Pomeranzenblütensyrup.**

Nimm: Pomeranzenblüthenwasser zehn Unzen,  
weißesten Zucker anderthalb Pfund.

Es werde ein Syrup von gelblicher Farbe.

**Syrupus Glycyrrhizae seu Liquiritiae. Süßholz- oder Lakrizensyrup.**

Nimm: zerschnittene spanische Süßholzwurzel acht Unzen,

heißes gemeines Wasser drei Pfund.

Koche sie gelind eine Viertelstunde hindurch. Die ausgepreßte Flüssigkeit werde verdampft, bis vierzehn Unzen übrig sind. Zu diesen setze hinzu

weißesten Zucker,

abgeschäumten Honig, von jedem zwei Pfund.

Durch einmaliges Aufkochen werde es ein Syrup von gelbbrauner Farbe.

**\*Syrupus Ipecacuanhae. Brechwurzelsyrup.**

Nimm: zerstoßene Brechwurzel acht Scrupel.

Gieße auf

eine hinreichende Menge heißes gemeines Wasser

zur Colatur von neun Unzen. Dem Colirten setze hinzu

weißesten Zucker sechzehn Unzen.

Dann werde es durch einmaliges Aufkochen ein bräunlicher Syrup.

**Syrupus Mannae. Mannasyrup.**

Nimm: auserlesene Manna ein halbes Pfund.

Löse auf in

heißem gemeinen Wasser, soviel als genug ist zur Colatur von achtzehn Unzen.

Dieser setze hinzu

weißesten Zucker zwei Pfund.

Durch einmaliges Aufkochen werde es ein bräunlichgelber Syrup.

Dieser Mannasyrup ist von dem Mannasyrup der vorigen Pharmasopde wesentlich verschieden, letzterer wurde nämlich nach folgender Vorschrift bereitet: Sennesblätter vier Unzen, Fenchelsamen eine halbe Unze wurden mit zwei Pfunden heißen Wassers infundirt, und in der Colatur von achtzehn Unzen aufgelöst zwei Pfund Zucker und ein halbes Pfund Manna; er kam also beinahe ganz mit dem Sennasyrup (siehe weiter unten Syrupus Sennae) überein.

### Syrupus Menthae. Krausemünzensyrup.

Nimm: zerschnittenes Krausemünzenkraut zwei Unzen.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser eine hinlängliche Quantität.

Zu der Colatur von dreizehn Unzen setze hinzu

weißesten Zucker zwei Pfund,

daß es nach den Regeln der Kunst ein Syrup von braungelber Farbe werde.

### \*\*Syrupus opiatus. Opiatsyrup.

Nimm: Opiumextract fünf und zwanzig Gran.

Löse auf in

einer Unze Malagawein,

mische hinzu

Süßholzsyrup vier und zwanzig Unzen.

Anmerkung. Eine Unze Syrup enthält einen Gran Opiumextract.

### Syrupus Rhei. Rhabarbersyrup.

Nimm: zerschnittene Rhabarberwurzel drei Unzen,

Zimtcassia sechs Drachmen,

Kohlensaures Kali aus der Potasche zwei Drachmen.

Gieße auf

Syrupus Rhoeados — simplex 777

Fochendes gemeines Wasser zwei Pfund.

Digerire eine Nacht hindurch. Zu der Colatur von zwanzig Unzen setze hinzu

weißesten Zucker drei Pfund,  
und es werde ein Syrup von braunrother Farbe.

Syrupus Rhoeados. Klatschrosensyrup.

(Syrupus Papaveris rubri.)

Nimm: Klatschrosen zwei Unzen,  
heißes gemeines Wasser zwei Pfund.

Sie werden über Nacht digerirt. Aus der Colatur von zwanzig Unzen werde mit

drei Pfunden des weißesten Zuckers  
durch ein einmaliges Aufkochen ein Syrup von sehr rother Farbe.

Syrupus Senegae. Senegasyrup.

Nimm: zerschnittene Senegawurzel eine Unze,  
heißes gemeines Wasser anderthalb Pfund.

Koche zur Colatur von zehn Unzen. Setze hinzu  
weißesten Zucker anderthalb Pfund,  
und es werde ein Syrup von gelblicher Farbe.

Syrupus Sennae. Sennasyrup.

Nimm: Sennesblätter vier Unzen,  
gemeinen Anis eine halbe Unze,  
heißes gemeines Wasser zwei Pfund.

Sie bleiben in einem verschlossenen Gefäße einige Stunden  
hindurch stehen. In zwanzig Unzen der ausgepressten und  
colirten Flüssigkeit löse auf

weißesten Zucker drei Pfund.

Es werde ein Syrup von gesättigt brauner Farbe.

Syrupus simplex. Einfacher Syrup.

Nimm: weißen Zucker drei Pfund.

Löse auf in

zwanzig Unzen gemeinen Wassers.

Dann werde es durch Reinigen mit Eiweiße ein gelber Syrup.

778 Syrupus Spinae cervinae — Zingiberis

\* Syrupus Spinae cervinae. Kreuzdornsyrup.

(Syrupus domesticus.)

Er werde bereitet wie der Berberizensyrup aus dem Saft der noch nicht vollkommen reifen Beeren, der eben deswegen grün ist.

Er sey von grünbräunlicher Farbe.

Syrupus Violarum. Veilchensyrup.

Nimm: von den Kelchen gereinigte frische Veilchenblumen  
acht Unzen,

heißes gemeines Wasser zwei Pfund.

Sie bleiben in einem verschlossenen Gefäße zwölf Stunden hindurch stehen. Zu zwanzig Unzen der colorirten Flüssigkeit setze hinzu

weißeften Zucker drei Pfund.

In einem zinnernen Gefäße werde es bei gelinder Wärme ein veilchenblauer Syrup.

Der in Gefäßen eingeschlossene Veilchensaft erleidet mit der Zeit eine eigene Verderbniß; es setzt sich auf dem Grunde des Gefäßes eine zähe Materie ab, die Farbe verwandelt sich in die grüne, und zuletzt entfärbt sich der Saft. Dem bloß grün gewordenen Saft kann man die blaue Farbe durch ein längeres Kochen wiedergeben; ja dem bleich gewordenen Veilchensaft soll durch Sauerstoffgas die Farbe wiedergegeben werden können. Dieses Verbleichen wird von Dubuc (Erommsd. J. VIII. 1. S. 280.) einer Säure zugeschrieben, der Veilchensäure? welche erst die blaue Farbe ins Rothe umändere, worauf das Verbleichen folge. Durch Kochen in einem zinnernen Gefäße werde diese Säure neutralisirt, aber zugleich ein auflösliches Salz gebildet; dieses Verfahren sey daher zu verwerfen, und passender werden einige Gran Talkerde angewandt, welche damit eine unauflösliche Verbindung bilde.

In den Apotheken wird der Veilchensaft sehr häufig, aus Mangel der nöthigen Menge Veilchen, aus den Blumenblättern der *Aquilegia officinalis* mit einem Zusatz von Veilchenwurzel bereitet, welcher eben so wie der ächte Veilchensaft von den Alkalien grün, von den Säuren roth gefärbt wird. Eine etelhafte Nachkünstelung aber mit *Lacmus* wird dadurch leicht erkannt, daß die blaue Farbe von Laugen salzen nicht in Grün umgeändert wird.

Syrupus Zingiberis. Ingwersyrup.

Nimm: zerschnittenen Ingwer zwei Unzen.

Gieße auf

heißes gemeines Wasser sechzehn Unzen.

Sie werden vier Stunden hindurch digerirt, dann colire. In der Colatur von dreizehn Unzen löse bei gelinder Wärme auf weißen Zucker zwei Pfund, worauf es durch einmaliges Aufkochen ein bräunlicher Syrup werde.

Anmerkung. Alle Syrupe, die in gut verschlossenen Gefäßen an einem kalten Orte aufzubewahren sind, müssen klar, mit Ausnahme (des Ammoniak- und) des Mandelsyrups, durchaus nicht durch Gährung verdorben seyn, und den Geruch und Geschmack der Ingredientien erkennen lassen.

**Tartarus ammoniatus. Ammoniakweinstein.**

(Tartarus solubilis ammoniacalis. Tartras kalico - ammonicus.)

Nimm: gereinigten Weinstein, soviel als beliebt.

Löse ihn in einem zinnernen Gefäße auf in einer hinreichenden Menge heißen destillirten Wassers.

Dann setze hinzu

Kohlensäure Ammoniakflüssigkeit,

soviel, daß das Ammoniak ein wenig vorwalte. Die einige Zeit hindurch bei Seite gestellte und filtrirte Flüssigkeit werde in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße bei gelinder Wärme verdampft, dann, nach Erschung des Ammoniaks, welches sich verflüchtigt hat, bei Seite gestellt, damit Krystalle sich vereinigen, welche abgewaschen, getrocknet, und in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

Sie müssen sehr weiß, zuerst etwas durchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig, in Wasser leicht auflöslich, von einem kühlenden bittern Geschmacke, soviel als möglich neutral, und von metallischen Verunreinigungen und weinsteinsaurer Kalkerde frei seyn, was wie bei dem weinsteinsauren Kali erforscht werden kann.

Wer dieses Salz zuerst dargestellt habe, oder in welchem Jahre dieses geschehen sey, läßt sich nicht mit Gewißheit angeben; doch muß es schon in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts bekannt gewesen seyn, da Nic.

L e m e r y 1675 mit diesem Salze einen außwölllichen Brechweinstein zu bereiten vorschreibt. Schon 1710 hat N o t h e eine freilich ganz unvollständige Vorschrift zur Bereitung dieses Salzes gegeben, die aber erst 1750 bekannt wurde. C a s p a r N e u m a n n gab eine mit den spätern im Wesentlichen übereinkommende Vorschrift zur Bereitung dieses Salzes. 1799 gaben die Herausgeber der preussischen Pharmacopöe die auch noch in der bisher gültigen Ausgabe von 1813 aufgenommene Vorschrift, daß gereinigter Weinstein mit kohlensaurem Ammoniak etwas übersättigt, die Auflösung filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft werden sollte. Da aber immer ein Theil Ammoniak bei dem Verdampfen verflüchtigt wird, so hatte schon 1798 W e s t r u m b vorgeschlagen, dieses Salz durch Krystallisation darzustellen, welches Verfahren von T r o m m s d o r f f und G r e n angenommen, und eben so 1805 von B u c h o l z für zweckmäßig gefunden und beschrieben wurde. Das durch Abdampfen der Salzlauge bis zur Trockne bereitete Präparat enthält aber auch selbst bei sehr gelindem Abdampfen, noch mehr aber, wenn das Abdampfen bei etwas stärkerer Hitze geschah, eine nicht unbedeutende Menge Weinstein, daher hat denn unsere jetzige Pharmacopöe vorgeschrieben, dieses Salz durch Krystallisation darzustellen. Indessen entweicht auch hier während des nöthigen Abdampfens Ammoniak, und man muß daher die Lauge so concentrirt wie möglich bereiten, so wenig wie möglich Wasser zur Auflösung des Weinsteins anwenden, damit kein langes Abdampfen nöthig werde. G e m p t (Brandes's Archiv XI. S. 370.) erhielt dadurch, daß er die völlig neutrale concentrirte Lauge, durch Sättigen des Weinsteins mit flüssigem Aetzammoniak bereitet, die zur Abscheidung des weinsteinsäuren Kaltes einige Tage hingestellt worden, mit Weingeist von 85 Proc. übergieß, besonders schöne, regelmäßige, vierseitige Säulen, die erst nach 4 Wochen gesammelt wurden. D u f l o s (Brandes's Archiv XXIII. S. 162.) empfiehlt diese Neutralisation des Weinsteins durch Aetzammoniak besonders bei Bereitung dieses Salzes im Winter. In die Aetzammoniakflüssigkeit wird so lange fein gepulverter Weinstein geschüttelt, als derselbe noch beim Schütteln aufgelöst wird. Wenn sich die Auflösung klar abgesetzt hat, wird sie in eine Porzellanschale gegossen, und bleibt 24 Stunden in der Kälte stehen, wo dann das Salz in schönen großen Krystallen angeschossen seyn wird. N ö t s c h e r (Brandes's Archiv XIV. S. 186.) löst 2 Unzen krystallisirte Weinsteinsäure in 8 Unzen destillirtem Wasser auf, neutralisirt diese Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, löst dann in dieser Salzlauge wieder 6 Unzen Kali tartaricum auf, filtrirt und dunstet zur Trockne ein. Der Rückstand löst sich vollkommen klar in Wasser auf, und setzt keinen Weinstein ab. Es muß indessen dieses Salz, der Vorschrift unserer Pharmacopöe gemäß, in Krystallen dargestellt werden; man bringt demzufolge den gepulverten Weinstein mit seinem doppelten Gewichte Wasser in einem zinnernen Kessel fast zum Sieden, und setzt so lange trocknes kohlensaures Ammoniak hinzu, als noch Brausen entsteht, und das überschüssige Ammoniak sich durch den Geruch zu erkennen giebt.

Man läßt den ausgeschiedenen weinsteinsäuren Kalk ablagern, bringt zuerst die helle Flüssigkeit und zuletzt auch das Trübe auf das Filtrum, und stellt die Lauge einige Tage zum Krystallisiren hin. Die von den Krystallen abgegossene Lauge bringt man mit einem Zusatz von Ammoniak in einer Porzellanschale über ganz gelindes Feuer bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens; es entweicht dabei ein Theil Ammoniak, und es scheidet sich dann ein wenig Weinstein aus, der sich aber durch etwas zu der heißen Flüssigkeit zugesetztes kohlen-saures Ammoniak beim Umrühren leicht wieder auflösen läßt. Man stellt nun wieder die Lauge zum Krystallisiren hin, und wiederholt dieses Verfahren, so lange noch Krystalle erhalten werden, wobei man jedesmal der abgegossenen Lauge etwas Ammoniak zusetzt. Die Krystalle werden zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur so schnell als möglich getrocknet, und in gut verstopften Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Der Ammoniakweinstein krystallisirt in farblosen, regelmäßigen, vierseitigen Säulen mit zwei schmalen und zwei breiten Seiten, und einer dop-peldachförmigen Aufsitzung. Sie sind zuerst etwas durchsichtig, werden aber mit der Zeit undurchsichtig. Der Geschmack ist kühlend, stechend, salzig. Sie sind in 2 Th. kalten und in dem gleichen Gewichte kochenden Wassers auflöslich. An der Luft lassen sie Ammoniak fahren und es regenerirt sich Weinstein. Alkalisches Ammoniak entwickelt daraus Ammoniak. Alle Säuren entziehen dem Doppelsalze das Ammoniak und Weinstein wird wiederhergestellt. Es ist dieses Präparat ein Doppelsalz, bestehend aus 1 At. einfach weinsäurem Kali (= 1426,863) und 1 At. einfach weinsäurem Ammoniak (= 1051,421), erhält also die Zahl  $K\bar{T} + NH^5\bar{T} = 2478,284$ . Hieraus berechnet enthält es 57,57 weinsäures Kali und 42,43 weinsäures Ammoniak, oder auch 87,54 Weinsäure, 25,80 Kali und 8,66 Ammoniak. Da die Weinsäure ein so großes Bestreben hat, mit dem Kali das zweifache Salz, den Weinstein, zu bilden, andererseits das Ammoniak so sehr geneigt ist, Gasform anzunehmen, so bietet die leichte Zersezbarkeit dieses Doppelsalzes nichts Auffallendes dar, sondern es findet in dem erwähnten chemischen Verhalten der Bestandtheile dieses Doppelsalzes seine Erklärung.

Die Güte des Präparats geht aus den angegebenen Eigenschaften desselben hervor. Auch müssen beim Verordnen alle Säuren und die Alkalien vermieden werden.

### Tartarus boraxatus. Borarweinstein.

(Cremor Tartari solubilis. Auflöslicher Weinsteinrahm.)

Nimm: Borax ein halbes Pfund.

Dem in einem passenden Gefäße

mit dem Zehnfachen siedenden destillirten Wassers

aufgelöset setze hinzu

gereinigten Weinstein anderthalb Pfund,  
oder soviel als aufgelöst wird.

Die Flüssigkeit werde bei gelinder Wärme zur Consistenz eines etwas dicken Syrups verdunstet, dann mit drei Theilen destillirten Wassers gemischt, filtrirt und im Dampfbade zur Trockne gebracht. Das trockne in Pulver geriebene Salz bewahre in einem gut verschlossenen Glase auf.

Es sey weiß, leicht feucht werdend, von saurem Geschmacke, in der gleichen Menge Wasser auflöslich, und von metallischen Verunreinigungen frei, was durch schwefelwasserstoffhaltige Ammoniakflüssigkeit erforscht wird.

Der Borarweinstein wurde 1732 von Le Fevre, einem Arzte zu Ulm, wahrscheinlich indem er sich einen auflöslichen Weinstein bereiten wollte und sich dazu des Borares bediente, entdeckt. Durch L e m e r y wurde die Entdeckung dieses Salzes, welches gleich anfangs auflöslicher Weinsteinrahm (*Cremor Tartari solubilis*) genannt worden, in den Memoiren der pariser Akademie mitgetheilt. Er schrieb dazu vor, 2 Th. Borar und 4 Th. Weinstein durch Auflösen in 12 Th. Wasser zu vereinigen. Dieses anfangs von Mehreren bestätigte Verfahren wurde späterhin auf mannigfaltige Weise von den Chemikern, besonders in dem Verhältnisse der Stoffe gegen einander, abgeändert; einige nahmen auf 1 Th. Borar 2 Th., andere 3 Th. und noch andere 4 Th. Weinstein, auch wohl  $1\frac{1}{2}$  oder 2 $\frac{1}{2}$  Th.; jedoch scheint man das Verhältniß des Weinsteins zum Borar wie 3 : 1 als das richtigere angesehen zu haben. Diese Abänderung des Verhältnisses geschah größtentheils, um dadurch ein richtigeres Verfahren auszumitteln. Wie g l e b schrieb 1781 zweckmäßig vor, 1 Th. Borar in 40 Th. Wasser zu lösen, so lange Weinstein hinzuzusetzen, bis die letzte hineingetragene Portion unaufgelöst liegen bliebe, und hierauf die klar filtrirte Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten. Diese Vorschrift ist denn auch jetzt noch in unserer Pharmacopöe, sowie in den frühern Ausgaben, aufgeschrieben, das durch Verdunsten der filtrirten Auflösung zur Consistenz eines dicken Syrups erhaltene Salz mit 3 Th. destillirten Wassers zu mischen, die Auflösung von dem dann unaufgelöst bleibenden Kalksalze klar abzufiltriren, und in einer Porzellanschale unter Umrühren zur Trockne zu verdampfen. Wenn sie noch in der Wärme eine zähe schwer knetbare Masse bildet, wird sie schnell in einem recht trocknen Mörser zerrieben, und das Pulver sogleich in einem trocknen wohlzuverstopfenden Glase aufbewahrt.

Der Borarweinstein ist unkrystallisirbar, er bildet eine gelblichweiße durchscheinende Masse von gummigem Ansehn, völlig trocken und zerrieben aber ein weißes Pulver. Er hat einen salzigsauren Geschmack, reagirt auch

sehr sauer, daher bei seiner Bereitung metallene Geräthschaften vermieden werden müssen, er fließt in feuchter Luft zusammen und wird endlich ganz flüssig. Hat man dieses Salz vor dem Pulvern nicht auf das sorgfältigste ausgetrocknet, so backt er in den Gläsern, in denen er aufbewahrt wird, zu einer sehr festen Masse zusammen, so daß man ihn, ohne das Glas zu zerschlagen, oder das Salz wieder in Wasser aufzulösen, nicht herausbringen kann. Der Borarweinstein ist in  $\frac{1}{2}$  Th. heißen und in gleichen Theilen kalten Wassers auflöslich, auch löst er sich ein wenig in schwachem Weingeiste auf. Er ist als ein durch chemische Vereinigung zweier schwer auflöslicher Salze gebildetes leicht auflösliches, saures Doppelsalz aus dem zweifach weinsauren Kali und dem borsauren Natron anzusehen, und zwar als zusammengesetzt aus 3 At. wasserleeren zweifach weinsauren Kalis (= 6791,448, nämlich  $K\ddot{T}^2 = 2265,816 \cdot 3$ , siehe Tartarus depuratus weiter unten), und 1 At. wasserleeren borsauren Natrons, Borar (= 1262,863), wonach der Borarweinstein die Zahl erhält  $3K\ddot{T}^2 + Na\ddot{B} = 8054,311$ . Berechnen wir hieraus das Verhältniß der Bestandtheile, so erhalten wir 84,32 Weinstein und 15,68 Borar, oder: Kali 21,97; Weinsäure 62,35; Natron 4,85; Vorsäure 10,83. Nehmen wir diese Ansicht über die chemische Constitution des in Rede stehenden Salzes als richtig an, so finden wir die in der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse zwischen Borar und Weinstein sehr gut damit übereinstimmend, 6 Unzen Borar nämlich sind gleich 3,1734 Unzen wasserleeren borsauren Natrons, da 100 Th. Borar 47,11 Wasser und 52,89 wasserleeres Salz enthalten; wenn nun 15,68 desselben sich mit 84,32 wasserleeren zweifach weinsauren Kalis zu 100 Borarweinstein verbinden, so erfordern die 3,1734 Unzen wasserleeren borsauren Natrons 17,07 wasserleeren zweifach weinsauren Kalis, welche in 17,92, also beinahe vollkommen genau in 18 Unzen Weinstein enthalten sind, da dieser auf 1 At. wasserleeren Salzes (= 2265,816) 1 At. Wasser (= 112,479) enthält. Bucholz hielt dieses Doppelsalz für ein bloßes Gemenge von saurem weinsaurem Natron und borarsaurem Kali, welche beide Salze durch Austausch der Bestandtheile gebildet würden, und er nennt daher den Borarweinstein: saures, borarsaures Kali enthaltendes, weinsteinsaures Natron. Schon Vogel (Schw. J. XVIII. S. 189.) machte aber gegen diese Ansicht Einwendungen und zeigte durch Versuche, daß die starken Mineral Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, keinen Weinstein fällen, sondern daß dieser allein durch zugesetzte Weinsäure erzeugt werde. Aus der Auflösung dieses Salzes, die leicht schimmelt, setzt sich, wenn sie concentrirt ist, in kurzer Zeit eine nicht unbeträchtliche Menge eines weißgrauen Niederschlages ab, welcher von Bucholz für saures weinsteinsaures Natron, von Vogel für weinsteinsauren Kalk erklärt wird. Geiger bemerkt, daß die beträchtliche Menge des öfters aus der Lösung mit der Zeit sich abscheidenden Niederschlages die Angabe Vogel's bezweifeln lasse, um so mehr, als der Niederschlag sich auch durch einen deutlichen

sauren Geschmack auszeichne. Gleichzeitig führt Geiger an, daß eine von ihm vor 10 Monaten bereitete sehr concentrirte Lösung zwar auf der Oberfläche Schimmel aufsetzte, daß sich aber keine Spur von Niederschlag gebildet hatte.

In Frankreich wird der Borarweinstein aus Weinstein und Vorsäure bereitet, und zwar nach dem französischen Codex medicamentarius aus 5 Th. des ersteren gegen 1 Th. der letzteren; nach Vogel 4 : 1. Dieses Salz ist nicht so zerfließlich an der Luft, aber noch leichter auflöslich in Wasser, als das nach unserer Pharmacopöe bereitete, und es ist nach *Soubiran* (*Geiger's Magazin VIII. S. 221.*) eine Verbindung von ungefähr gleichen Atomen einfach weinsaurem Kali und weinsaurer Vorsäure, worin das Kali und die Vorsäure gleiche Quantitäten von Sauerstoff enthalten sollen, was jedoch nicht mit den zur Bereitung des Salzes angewandten Mengen übereinstimmt. Die Vorsäure zeigt hier, wie manche der schwächeren Metallsäuren (*Dryde negativ-elektrischer Metalle*) die Eigenschaft, sich als Salzbasis mit der mächtigeren Weinsäure zu verbinden.

Berunreinigungen des Borarweinsteins können seyn weinsaurer Kalk und auch Weinstein, der aus der Auflösung in 3 Th. kalten Wassers sich absondert, und metallische Beimischungen, wenn bei der Bereitung metallische Geräthschaften angewendet worden, die durch wasserstoffschwebiges Schwefelammonium entdeckt werden, daher denn auch selbst zimmerne Kessel nicht angewendet werden dürfen. Zinn wird durch Goldauflösung, Eisen und Kupfer werden durch Cyaneisensalium und Gallustinctur angezeigt.

Zur innerlichen Anwendung wird dieses Doppelsalz in der Auflösung verordnet, da die Zerfließlichkeit die Anwendung desselben in Pulver- und Pillenform verhindert; auch darf die Auflösung nicht in metallenen Mörsern bewirkt werden.

### Tartarus depuratus. Gereinigter Weinstein.

(Cremor Tartari. Weinsteinrahm. Bitartras kalicus cum Aqua depuratus.)

Die Weinsteinkrystalle, von den größern fremdartigen Berunreinigungen durch Auslesen und durch das Sieb abgetrennt, werden mit kaltem gemeinem Wasser abgewaschen, wieder getrocknet, und in einem reinen und trocknen eisernen Mörsel in Pulver gerieben.

Es sey ein sehr feines und sehr weißes Pulver.

Die Weinsteinkrystalle (1. Th. S. 972.) werden zur medicinischen Anwendung von den ihnen mechanisch anhängenden Unreinigkeiten befreit, und in ein recht feines Pulver gebracht. Eine geringere Menge weinsaurer Kalkerde wird ihnen beigemischt bleiben, was sie jedoch nicht untauglich macht, nur sehe man darauf, daß sie kein Kupfer enthalten, in welchem

Falle sie schon eine grünliche Farbe zeigen, auch in der heißen Auflösung durch Cyaneisenkalium rothbraun niedergeschlagen werden, und nach dem Eindampfen einen Rückstand geben, welcher Ammoniakflüssigkeit blau färbt, und der in der salpetersauren Auflösung an eine blanke Messer Klinge das Kupfer metallisch absetzt. Solche verunreinigte Weinsteinkrystalle können durch Abwaschen mit Wasser nicht brauchbar gemacht werden, und sind durchaus verwerflich.

Der reine Weinstein besteht nach Bergman aus 25 Kali und 77 Weinsäure, nach Thomson aus 26,6 Kali und 75,4 Weinsäure, nach Berzelius aber enthält er 4½ Procent Wasser in seiner Mischung, welches durch Wärme nicht ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden kann, und dieses Salz, das zweifach weinsaure Kali, ist zusammengesetzt aus 1 At. Kali (= 589,916), 2 At. Weinsäure (= 1673,900) und 1 At. Wasser (= 112,479), erhält also die Zahl  $\text{K}\overset{\text{r}}{\text{T}} + \overset{\text{H}}{\text{H}} = 2376,295$ , und enthält in 100 Th. hieraus berechnet: Kali 21,82; Weinsäure 70,44; Wasser 4,74. Das Wasser enthält hier eben so viel Sauerstoff, als das Kali des Salzes, und man sollte auch annehmen können, bemerkt Berzelius, daß der Cremor Tartari ein Doppelsalz sey, in welchem Kali und Wasser die Basen bilden (daß es also aus neutralem oder einfach weinsaurem Kali und aus weinsaurem Wasser bestehe.).

Der gereinigte Weinstein wird, als ein sehr schwer auflösliches Salz, in Pulver gegeben.

\* *Tartarus ferruginosus seu martiatus*. Eisenhaltiger Weinstein.

(*Tartarus chalybeatus*. *Tartras kalico-ferricus*.)

Nimm: salzsaure oxydirte Eisenauflösung anderthalb Unzen.

Zu dieser,

mit einer hinreichenden Menge destillirten Wassers verdünnt, setze hinzu

Ätzkalilauge, soviel als zur Niederschlagung des Eisenoxyds erfordert wird.

Den sorgfältig ausgesüßten Niederschlag mische mit einer Unze gereinigtem Weinstein, und koch ihn mit darauf gegossenen

acht Unzen destillirten Wassers

bis zur Hälfte. Darauf werden sie bei gelindem Feuer zur Dicke eines etwas dünnen Extracts verdampft. Auf die erkaltete Masse gieße auf

Dulks preuß. Pharmak. II.

desfiltrirtes Wasser drei Unzen.

Die filtrirte Flüssigkeit werde bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft, und in gut verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Das Salz stelle eine grünliche in Wasser leicht auflöbliche Masse dar.

Aus dem bei Globuli Tartari ferruginosi Angeführten geht hervor, daß nur das Eisenoryd mit der Weinsäure eine leicht auflöbliche Verbindung giebt, daher denn bei dem hier vorgeschriebenen, zur etwanigen innerlichen Anwendung bestimmten Salze das aus dem Eisenchlorid durch Aeskali ausgeschiedene Eisenoryd zweckmäßig Anwendung findet. Dieses Eisenoryd wird durch die freie Weinsäure des Weinstein mit Unterstützung der Wärme leicht aufgelöst, und bildet nun das bei Globuli Tartari ferruginosi bereits erwähnte Doppelsalz aus weinsaurem Kali und weinsaurem Eisenoryde, welchem aber noch etwas weinsaurer Kalk beigemischt ist. Um diesen abzuschelden, wird die bis zur Extractdicke verdampfte Masse wieder in Wasser aufgelöst, filtrirt und wieder verdampft. Die Eigenschaften und die chemische Beschaffenheit dieses Doppelsalzes sind bereits oben erörtert.

**Tartarus natronatus.** Natronweinstein.

(Sal Seignette. Tartras kalico-natricus cum Aqua.)

Nimm: rohes kohlen-saures Natron, soviel als gefällig.  
Löse es auf in

dem Sechsfachen heißen gemeinen Wassers.

Der in einem zinnernen Gefäße siedenden Lauge setze allmählig hinzu

gereinigten Weinstein, soviel als genug ist, daß das Natron beinahe neutralisirt werde. Die Flüssigkeit stelle einige Stunden hindurch bei Seite, dann filtrire und bringe sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle. Diese, wenn sie undurchsichtig erscheinen, löse auf in

drei Theilen kalten gemeinen Wassers.

Darauf werde die Auflösung filtrirt und in Krystalle gebracht; diese sammle, wasche ab und trockne sie.

Es müssen große, farblose, durchscheinende Krystalle seyn, in zwei Theilen Wasser auflöblich, von bitterlichem salzigem Geschmacke, von metallischen Verunreinigungen gänzlich, von weinsteinsaurer Kalkerde soviel als möglich frei, was wie bei dem weinsteinsauren Kali erforscht werden kann.

Dieses Salz wurde von Peter Seignette, Apotheker in Rochelle, im Jahr 1672, und wahrscheinlich dadurch entdeckt, daß er zufällig aus der Soda gezogenes Alkali statt Potaschenkalis zur Sättigung der Weinsteinkrystalle anwandte, um daraus den auflöselichen Weinstein, dessen Beschaffenheit und Bereitungsart damals noch wenig aufgeklärt war, zu bereiten. Von seinem Erfinder wurde es Polychrestsalz, nach ihm Seignettesalz, und nach seinem Wohnorte Rochellersalz genannt. Der Name: Polychrestsalz des Seignette (*Sal polychrestum Seignette*), blieb späterhin bis auf die neuesten Zeiten der gebräuchlichste. Die Entdeckung Seignette's wurde von ihm und seinen Nachfolgern so geheim gehalten, daß sie 60 Jahre lang, besonders bei dem zuletzt häufig werdenden Gebrauche desselben, ein Mittel zu großer Wohlhabenheit des Entdeckers und der Seinigen wurde. Erst nach der Unterscheidung des Alkali der Soda und der Potasche durch Hieron 1712 wurde die Bereitungsart des Seignettesalzes durch Geoffroy und Boulduc, ohne daß der eine von den Versuchen des andern etwas wußte, 1731 entdeckt, indem sie zufällig das aus der Soda gewonnene alkalische Salz zur Sättigung der Säure des Weinstens anwendeten, nachdem Boulduc es mit mehreren anderen Säuren versucht hatte. Indessen erkannten beide die wahre Natur des Seignettesalzes noch nicht, welche erst nach der von Scheele im Jahr 1769 gemachten Entdeckung der Bestandtheile des Weinstens erkannt wurde. 1774 gab Scheele, da damals das Natron nur aus der oft schlechten Soda bereitet wurde, und andere Darstellungsarten des Natrons noch nicht bekannt waren, ein Verfahren an, das Seignettesalz oder Sodasalz darzustellen, nämlich dadurch, daß er 2 Pfund gereinigten Weinstein mit Potaschenkali sättigte, zu der heißen Auflösung 5 Unzen 2 Drachmen Kochsalz zusetzte, die Auflösung zur Auscheidung des schwefelsauren Kalis aus der Potasche erkalten ließ, dann abfiltrirte und zur Krystallisation abdampfte. Der erste Anschuß war Seignettesalz, auch der zweite, der dritte enthielt schon Digestivsalz und der vierte bestand ganz daraus. Die von Scheele angegebenen Verhältnisse wurden später verändert, und zwar bis auf 11 Unzen Kochsalz zu 36 Unzen Weinstein. 1777 beschrieb auch Wenzel ein Verfahren, durch Vermischen des neutralen weinsteinsäuren Kalis mit schwefelsaurem Natron das Seignettesalz darzustellen, welches 1782 von Göttling genauer und vollständiger beschrieben wurde; auf 3 Lb. in neutrales weinsteinsäures Kali verwandelten Weinstein 2½ Lb. Glaubersalz. Da das hierbei entstehende schwefelsaure Kali schwerer auflöselich ist, als das Digestivsalz, so erhielt dieses letztere Verfahren bald den Vorzug. 1805 machte Bucholz die Beobachtung, daß, wenn man der Auflösung des Glaubersalzes eine bedeutende Menge weinsteinsäures Kali mehr, als zur Bildung des Seignettesalzes gehört, zusetzt, neben dem Seignettesalze zuletzt auch ein reines weinsteinsäures Natron krystallisire. Da jedoch die Reinigung des Seignettesalzes von dem schwefelsauren Kali nicht ohne Schwierigkeit war, so kehrte man, nachdem das Natron häufiger wurde, nicht nur durch die Auffindung des natürlichen in Ungarn, son-

bern auch durch die immer allgemeiner werdende Bereitung aus dem Glaubersalze und Kochsalze, auf den Weg der directen Zusammensetzung zurück, und so wurde denn auch dieses Verfahren in die preussische Pharmakopöe von 1799 aufgenommen.

Zur Bereitung des Natronweinsteins löst man eine beliebige Menge kohlenfauren Natrons in dem sechsfachen Gewichte Wasser in einem zinnernen Kessel über Feuer auf, und trägt zu der siedenden Lauge in kleinen Antheilen gepulverten gereinigten Weinstein unter fortwährendem Umrühren so lange hinein, als noch ein Aufbrausen dadurch hervorgebracht wird. Man wird auf 1 Th. Natron gegen 1½ Th. Weinstein verbrauchen. Der neutralen Lauge setzt man nun noch auf jedes Pfund des in Arbeit genommenen kohlenfauren Natrons eine halbe Unze desselben hinzu, bringt die Lauge nun in einen steinernen Topf, und überläßt sie 12 bis 24 Stunden der Ruhe, damit sich der weinsaure Kalk abscheiden könne, was durch einen geringen Ueberschuß an Natron sehr begünstigt wird, da die neutrale weinsaure Kalkerde eine in kaltem Wasser fast unauflöbliche Verbindung ist, die aber durch einen Ueberschuß an Weinsäure zu einem auflöblichen Salze, der fauren weinsauren Kalkerde, wird. Von dem ausgeschiedenen Bodensatz wird die Lauge ab-, und auf ein wollenes mit Fließpapier bedecktes Seihetuch gegossen, zuletzt auch der Bodensatz darauf gegeben, und dieser einigemal mit Wasser abgewaschen. Die durchfiltrirte Lauge wird nun bei gelindem Feuer in der Ruhe abgedampft, bis ein Tropfen derselben, auf einen kalten Körper gebracht, Salzkryalle beim Erkalten erkennen läßt. Man gießt nun die soweit abgedunstete Lauge in eine Porzellanschale, und stellt diese an einen kühlen Ort, damit die Kryalle in der Ruhe anschließen können. Von diesen wird die Lauge abgegossen, wieder verdunstet, und wie vorhin verfahren, welches man so lange wiederholt, als die Lauge noch Kryalle giebt. Sind die Kryalle noch durch weinsaure Kalkerde getrübt, sind sie nicht gehörig durchscheinend, so werden sie in 3 Th. kalten Wassers wieder aufgelöst, von der darin unauflöblichen weinsauren Kalkerde durch Filtriren befreit, und wieder in Kryalle gebracht. Die letzten Anschläge des Salzes fallen gewöhnlich etwas gelblich aus; diese hebt man besonders auf, und wenn man eine hinreichende Menge davon gesammelt hat, so löst man wieder in Wasser auf, kocht die Lauge mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver bis zur Entfärbung, und krystallisirt von neuem.

Die Bildung dieses Doppelsalzes beruht einfach auf der Verwandtschaft der Weinsäure zum Natron, welche stärker ist, als die Verwandtschaft der Kohlen Säure zum Natron; es wird also der eine Antheil Weinsäure von den 2 Antheilen der im Weinstein mit dem Kalk verbundenen Weinsäure, der nur lose, gleichsam durch das Wasser gebunden ist (siehe Tartarus depuratus), sich mit dem Natron des kohlenfauren Natrons zu vereinigen streben, daher denn sogleich, wenn Weinstein und kohlenfaures Natron in flüssigem Zustande in Berührung kommen, eine gegenseitige Zersetzung beider Salze entstehen muß, wodurch einfach weinsaures Kali und einfach weinsau-

res Natron, welche beide sich zu einem Doppelsalze vereinigen, gebildet werden, die Kohlenäure aber gasförmig ausscheidet, und das Aufbrausen erregt. Damit dieses letztere nicht zu stark werde, und ein Uebersteigen der Lauge herbeiführe, muß der Weinstein nur in kleinen Antheilen zu dem Natron hinzugesetzt werden. Ein geringer Ueberschuß an Natron in der Lauge ist zwar nicht durchaus nothwendig, aber doch nützlich, indem er nicht nur die Ausscheidung des weinsäuren Kaltes befördert, sondern auch die Bildung größerer Krystalle begünstigt. Der erste Anschuß giebt am besten ausgebildete Krystalle, die auch stets von weinsäurer Kalterde frei sind.

Der Natronweinstein krystallisirt in ansehnlichen, durchscheinenden, farblosen, 6-, 8- und 10seitigen Säulen, die oft der Länge nach nur zur Hälfte angehoben sind; der Bruch ist muschlig, glasglänzend, und ähnelt dem des Borax und des Alauns so sehr, daß man Bruchstücke von diesen Salzen dem äußern Ansehen nach nicht unterscheiden kann, sondern nur durch das Verhalten im Feuer. Das Seignettesalz hat einen gelind salzigen, kühlenden Geschmack. An der Luft verwittert es nur unvollständig, schmilzt aber in der Hitze leicht in seinem Krystallwasser, und wird im Feuer zersezt. Gegen Säuren verhält es sich wie das einfach weinsäure Kali; das Natron verbindet sich nämlich mit der zugesetzten Säure, und die an das Natron gebunden gewesene Weinsäure verbindet sich mit dem einfach weinsäuren Kali zu doppelt weinsäurem Kali, zu Weinstein, welches ausscheidet. Es ist in 2½ Th. kaltem und in weit weniger warmem Wasser auflöslich. Es besteht nach Schulze (Gehlen's N. F. der Chem. IV. 1805. S. 215.) aus: 11,3 Kali; 13,3 Natron; 41,5 Weinsäure und 31,3 Wasser. Nach Wauquelin besteht das wasserleere Salz aus 54 weinsäurem Kali und 46 weinsäurem Natron; dieses ist also zusammengesetzt aus 1 Mt. wasserleerem weinsäurem Kali (= 1126,863) und 1 Mt. wasserleerem weinsäurem Natron (= 1227,814), es erhält also die Zahl  $K\bar{T} + Na\bar{T} = 2654,707$ ; das hieraus berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist: 53,75 weinsäures Kali und 46,25 weinsäures Natron oder: 22,22 Kali; 14,72 Natron und 63,06 Weinsäure. Das krystallisirte Salz ist zusammengesetzt aus 1 Mt. einfach weinsäurem Kali (= 1126,863), 1 Mt. einfach weinsäurem Natron (= 1227,814) und 10 Mt. Wasser (= 112,4796 . 10), erhält also die Zahl  $K\bar{T} + Na\bar{T} + 10H = 3779,503$ . Das hieraus berechnete Verhältniß der Bestandtheile ist: 37,75 weinsäures Kali; 52,19 weinsäures Natron und 29,76 Wasser; oder 15,61 Kali; 10,34 Natron; 44,29 Weinsäure und 29,76 Wasser, welches Verhältniß ziemlich mit dem übereinstimmt, welches Schulze im Jahr 1805 durch die Analyse fand. Der Sauerstoff des Wassers in diesem Doppelsalze verhält sich zu dem Sauerstoffe der beiden Basen zusammengerechnet wie 5 : 1. Nach dieser Berechnung der Bestandtheile des Seignettesalzes werden wir auch leicht das Verhältniß des Weinsäure zu dem krystallisirten, nicht verwitterten, kohlenäuren Natron bei der Bereitung des Salzes durch Rechnung finden

können. Das officinelle krystallisirte kohlen-saure Natron, aus 1 Mt. Natron, 1 Mt. Kohlen-säure und 10 Mt. Wasser gebildet, enthält in 100 Th. 21,8 Natron; da nun 1 Mt. Natron, d. h. 390,897, 1 Mt. Weinsäure, d. h. 836,947, erfordern, um weinsaures Natron zu constituiren, so erfordern 100 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron, d. h. die in denselben enthaltenen 21,8 Th. reinen Natrons, 46,67 Th. Weinsäure; nämlich  $390,897 : 836,947 = 21,8 : 46,67$ . Da nun ferner in 100 Th. Weinstein (siehe Tartarus depuratus) 70,44 Weinsäure enthalten, von welcher die eine Hälfte mit dem Kali verbunden bleibt zu einfach weinsaurem Kali, mithin nur die andere Hälfte, d. h. 35,22, sich mit dem Natron zu einfach weinsaurem Natron verbinden kann, so werden die erforderlichen 46,67 Weinsäure von 132,5 Weinstein an das Natron abgetreten werden können, nämlich  $35,22 : 100 = 46,67 : 132,5$ . Hiernach erfordern also 100 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron 132,5 Th. Weinstein, oder 1 Th. Natron, 1,325 Weinstein, oder wie oben angegeben 1 Th. gegen 14 Th. Enthält aber das kohlen-saure Natron mehr oder weniger verwittertes Salz, so wird auch mehr Weinstein erforderlich seyn.

Ein reines Seignettesalz muß die angegebenen Eigenschaften besitzen, in Wasser leicht auflöslich und völlig neutral seyn, die Auflösung muß mit Blei- und Barthsolutionen Niederschläge geben, die in Salpetersäure wieder auflöslich sind. Weinsäure Kalkerde bleibt beim Auflösen des Salzes in 3 Th. kalten Wassers zurück. Die Prüfung auf metallische Verunreinigungen wie bei Kali tartaricum.

Bei der Verordnung des Seignettesalzes, in der Auflösung und im Pulver, müssen Säuren vermieden werden, da es durch dieselben zersezt wird.

### Tartarus stibiatus. Spießglanzweinstein.

(Tartarus emeticus. Brechweinstein. Tartarus kalico-stibicus.)

Nimm: graues Spießglanzoxyd,  
gereinigten Weinstein,  
destillirtes Wasser, von jedem vier Unzen.

In einem porzellanenen Gefäße gemischt werden sie eine Stunde hindurch digerirt, wobei man die Hitze gegen das Ende bis auf 80° R. verstärkt. Dann setze hinzu

heißes destillirtes Wasser, soviel als genug ist, daß das Gewicht der ganzen noch heiß filtrirten Flüssigkeit fünf Pfund betrage, und diese bringe nach den Regeln der Kunst in Krystalle. Diese zerreiße, und löse sie auf in

fünfzehn Theilen kalten destillirten Wassers. Die filtrirte Flüssigkeit werde von neuem in Krystalle gebracht;

von diesen zerreiße die weißesten in ein höchst feines Pulver, das in einem gut verstopften Glase mit Vorsicht aufzubewahren ist.

Es sey ein sehr weißes Pulver, die Feuchtigkeit der Luft nicht anziehend, in fünfzehn Theilen Wasser auflösllich, von gereinigtem Weinstein, von weinsteinsaurer Kalterde, so wie auch von fremdartigen metallischen Verunreinigungen völlig frei, was auf die oben angegebene Weise erforscht werden kann.

Der Brechweinstein wurde 1631 von *Hadrian von Nynsicht*, herzoglich mecklenburgischen Leibarzte zu Schwerin, entdeckt und bekannt gemacht, und zwar bereitete er denselben aus *Crocus metallorum* und gereinigtem Weinstein. Das von demselben vorgeschriebene Verfahren, das obige Gemenge mit Feldkümnelwasser im warmen Sande 3 — 4 Tage hindurch zu digeriren, erfuhr bald die vielfältigsten Veränderungen, und nicht leicht ist wohl die Bereitung irgend eines andern Salzes solchen vielfältigen Veränderungen ausgesetzt gewesen, als die des Brechweinsteins, und mehr als ein ganzes Jahrhundert war es ein Gegenstand der Arbeiten vieler Chemiker, ein vortheilhaftes Verfahren zur Bereitung dieses Präparates auszumitteln. *Glauber* beschrieb 1648 ein Verfahren, auf die Anwendung des Spießglanzglases und der Spießglanzblumen gegründet, und zwar in dem Verhältnisse von 1 Th. zu 3 Th. Weinstein, welches Gemenge mit der 12- bis 15fachen Menge Wasser 3 bis 4 Stunden gekocht, die Lauge darauf abfiltrirt und zur Trockne verdunstet wurde. Nach *Ludowici*, 1661, wurden gleiche Theile Metallsafran und gereinigter Weinstein mit 3 Th. Wasser unter öfterm Durcheinanderreiben in Digestion gestellt, dann das Gemenge mit mehr Wasser gekocht, die Auflösung filtrirt, und zur Krystallisation abgeraucht. 1688 lehrte *Zwölfer* den Brechweinstein durch Sieden von 1 Th. Spießglanzblumen und 6 Th. Weinstein, und Abdampfen der filtrirten Auflösung zur Trockne bereiten. *Nicol. Lemeray* schrieb 1675 vor, 1 Th. Spießglanzleber und 4 Th. Weinsteinrahm mit 12 Th. Wasser 8 bis 9 Stunden zu kochen, und die heiß filtrirte Auflösung entweder zur Krystallisation oder zur Trockne zu verdunsten. Die Verfasser des brandenburgischen Dispensatoriums gaben 1698 ein Verfahren an, das auch in den spätern Ausgaben von 1715 und 1758 beibehalten wurde, und nach welchem gleiche Theile feingeriebenes Spießglanzglas oder Metallsafran und Weinstein mit 6 Th. Regen- oder Flußwasser 2 Tage digerirt, hierauf das Ganze ins Kochen versetzt, die Auflösung siedend heiß filtrirt, und der durchs Erkalten ausgeschiedene Brechweinstein mit Wasser abgeseiht, getrocknet und zu Pulver zerrieben werden sollte. Aehnliche Vorschriften gaben *Friedrich Stabel* 1728 und *Valentin Kräutermann* 1729, wobei Ersterer zugleich bemerkte, daß der Brechweinstein nicht, wie man nach *Lemery's* Meinung noch immer und auch noch späterhin glaubte, seine brecheneregende Kraft von den schwefeligen Theilen des dazu verwen-

deten Spießglanzpräparats erhalte, sondern von dessen aufgelösten Bestandtheilen selbst. Joh. Geoffroy bewies 1754 den Spießglanzgehalt des Brechweinsteins durch Versuche. Macquer empfahl 1766 zuerst vorzugsweise das Algarothpulver zur Bereitung des Brechweinsteins. Laffon zeigte 1768 durch belehrende Versuche, daß das bessere Verfahren darin bestehe, den aus der Spießglanzbutter durch schwache Kalilösung gefällten und ausgewaschenen Niederschlag mit dem gleichen Gewichte Weinstein und der gehörigen Menge Wasser zu sieden, und wie gewöhnlich das Salz aus der filtrirten Lauge durch Krystallisation zu gewinnen. Bergman gab nach einer Reihe von Versuchen dem von Macquer vorgeschlagenen Algarothpulver den Vorzug, und bestimmte auf 5 Unzen gereinigten Weinstein 2 Drachmen Algarothpulver. Der von Bergman dargestellte Brechweinstein bedurfte jedoch bei mittlerer Temperatur 80 Theile Wasser zu seiner Auflösung. Caille zeigte 1779, daß der aus den verschiedenen Spießglanzpräparaten dargestellte Brechweinstein in seinen ersten Anschnitten, noch mehr wenn das Salz umkrystallisirt würde, von einerlei Beschaffenheit und Wirkung sey. 1799 schrieben die Herausgeber der Pharmacopoea Borussica vor, den Brechweinstein durch einstündiges oder etwas längeres Sieden gleicher Theile Metallsafran und Weinsteinrahm mit der 12fachen Menge Wasser in nicht metallischen Gefäßen, Filtriren, Verdunsten und Abkühlen der Auflösung zu gewinnen, die sämmtlichen erhaltenen Krystalle zu einem gleichförmigen Pulver zu zerreiben, und zum Gebrauche aufzuheben. Dieses Verfahren wurde 1801 von Fischer für das vorzüglichste erklärt, in welchem Jahre auch Bucholz sehr belehrende Versuche bekannt machte, und unter andern zeigte, daß bei Anwendung des Spießglanzglases auch Kermes gebildet werde, und daß ein reiner Brechweinstein eine rein weiße Farbe zeige, eine gelbliche Farbe desselben aber von dem Eisengehalte der zu seiner Bereitung angewandten Spießglanzpräparate herrühre. Hermbstädt empfahl 1802, bei der Bereitung des Brechweinsteins sich eines Spießglanzkessels zu bedienen, womit auch Gehlen übereinstimmte. Um diese Zeit stellte Thénard eine Reihe von Versuchen über den Brechweinstein an, besonders über das Mischungsverhältniß desselben. Gehlen empfahl 1805 wieder das Algarothpulver vor allen übrigen Spießglanzpräparaten zur Bereitung des Brechweinsteins. Bucholz theilte 1806 und 1811 aufs neue Erfahrungen über die Bereitung des Brechweinsteins mit, und zeigte, daß das Spießglanzoryd sich bei weitem leichter, als man sonst glaubte, mit dem Weinsäure verbinde, daß kein mehrtägiges Digeriren der zu einem Breie angerührten Masse nöthig sey, sondern die Verbindung in 2 bis 3 Stunden erfolge, und daß die Krystallisation des Brechweinsteins nothwendig sey. Bucholz schrieb also vor, 3 Th. Spießglanzoryd mit 4 Th. gepulverten Weinsäure mit destillirtem Wasser zu einem Breie in einer porzellanen Schale zusammenzureiben, im Sandbade zu erwärmen, so daß es sich dem Sieden nähere, zuletzt in einem blanken kupfernen Kessel mit Wasser zu kochen, und die filtrirte Lauge zur Krystallisation hinzustellen.

Henry (Buchn. Repert. XXIV. 1826. S. 216.; Trommsb. Taschenb. für 1827.) hat neuerlich wieder das Algarothpulver vorgeschlagen, und folgendes Verhältniß zur Bereitung desselben vorgeschrieben: 1,250 Kilogramme Schwefelantimon; 6,900 Kilogramme Chlornasserstoffsäure und 0,080 Kilogramme Salpetersäure; 100 Th. des auf diese Weise bereiteten Algarothpulvers werden mit 145 Th. Weinstein und der erforderlichen Menge Wasser gekocht. Nach der Pharmacopoea Gallica werden 2 Th. metallisches Spießglanz mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure gekocht, die dadurch erhaltene weißgraue Masse (basisch schwefelsaures Spießglanzoxyd) mit Wasser ausgefüßt und mit dem gleichen Gewichte gereinigten Weinssteins gekocht. Diese verschiedenen Bereitungsweisen sind jedoch entbehrlich gemacht worden durch die Vorschrift, welche unsere Pharmacopöe zur Darstellung des Brechweinsteins giebt, und welche im Wesentlichen mit dem von Bucholz, welcher Chemiker sich auch hierbei großes Verdienst erworben hat, angegebenen Verfahren übereinstimmt.

Unserer Pharmacopöe zufolge werden gleiche Theile Antimonoryd (*Stibium oxydatum griseum*), gepulverter gereinigter Weinstein und destillirtes Wasser in einer porzellanenen Schale gemischt; die breiige Masse wird eine Stunde hindurch digerirt, zuletzt aber die Hitze bis zum Siedepunkte des Wassers gesteigert. Man untersucht jetzt die Masse, indem man etwas davon in kochendes Wasser trägt, löst sich dieses bis auf einen kleinen Antheil weinsaurer Kalkerde auf, so setzt man das Fünffache siedenden destillirten Wassers hinzu, filtrirt heiß, und stellt die filtrirte Lauge zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Die von den Krystallen abgegossene Lauge wird verdampft, zur Krystallisation befördert, und dieses so lange wiederholt, als noch ungesättigte Krystalle erhalten werden. Dann werden sämtliche gesammelte Krystalle zerrieben, in 15 Th. kalten destillirten Wassers aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und von neuem krystallisirt. Die jetzt erhaltenen Krystalle werden nach dem Trocknen fein zerrieben, und in einem wohl verkorkten Glase aufbewahrt.

Die gegenseitige chemische Einwirkung des Antimonoryds und des zweifach weinsauren Kalis wird durch eine große Menge Flüssigkeit nicht nur nicht befördert, sondern vielmehr erschwert, indem bei wenig Wasser die Theilchen der Masse mit einander in nähere Berührung kommen, was man durch fleißiges Umrühren noch befördert. Die Hitze wird nach und nach bis auf 100° C. vermehrt, eines wirklichen Auskockens der breiartigen Masse bedarf es aber nicht, man erhält vielmehr ohne dasselbe den Brechweinstein gleich anfangs reiner, es ist bloß erforderlich, die aufgeschlossene Masse mit dem kochenden destillirten Wasser anzurühren, und die Auflösung heiß zu filtriren. Aus derselben schießt dann beim Erkalten das Doppelsalz in großen Krystallen an. Bisweilen zeigt sich die Lauge, aus der das Salz angeschossen ist, beinahe wie gelatinirt, sie giebt aber, wenn sie umgerührt wird, eine geringe Quantität federartiger Krystalle, während dessen sie ihre flüssige Form annimmt. Diese Krystalle sind neutrale weinsaure Kalkerde,

die durch die Sättigung der freien Säure ihre Auflöslichkeit verloren hat, welche aber später als das Doppelsalz krystallisirt. Dampft man die Auflösung, woraus das Salz krystallisirte, ab, so erhält man oft keine Brechweinsteinkrystalle mehr, sondern eine syrupdicke, nicht krystallisirende, aber antimohaltige Masse, die ein Doppelsalz, wie der Brechweinstein, aber mit einem andern Verhältnisse der Bestandtheile zu seyn scheint, und daher unbrauchbar ist. Ein also bloß durchs Abdampfen der Lauge bereiteter Brechweinstein würde ein Präparat von nicht immer gleicher Zusammensetzung geben. Ob diese nicht krystallisirbare Verbindung immer in gleicher Menge gebildet, oder ob sie durch langes anhaltendes Digeriren des Weinstens mit überschüssigem Antimonoryd in größerer Menge erhalten werde, ist noch nicht untersucht. Schon Bucholz hat auf die unkrystallisirbare, nach ihm mit Drydul übersezte Verbindung aufmerksam gemacht. Da nun aber auch der krystallisirte Brechweinstein nicht völlig rein, sondern gewöhnlich noch durch weinsäure Kalterde verunreinigt ist, so müssen die Krystalle, der Vorschrift unserer Pharmacopöe zufolge, wieder in 15 Th. Wasser aufgelöst, die Auflösung von dem unauflöselich gebliebenen weinsäuren Kalte durch Filtriren befreit, und von neuem zur Krystallisation befördert werden, worauf dann die jetzt sich bildenden Krystalle gesammelt, getrocknet und zum feinen Pulver gerieben werden.

Der Brechweinstein krystallisirt in farblosen durchsichtigen glänzenden Krystallen; nach Brooke ist der allgemeine Charakter der Krystalle ein Oktaëder mit rhombischer Basis, an welchem sich nur ein bestimmter Durchgang parallel den Flächen auffinden läßt; diese sind häufig gestreift, und die Krystalle sind in der Richtung der Ecken verlängert. An der Luft werden die Krystalle undurchsichtig und mürbe, ohne jedoch in Pulver zu zerfallen. Der Geschmack derselben ist eigenthümlich, schwach süßlich, hinten nach ekelhaft metallisch. In geringeren Gaben von 1 bis 3 Gran ist er brechennerregend, in größeren Gaben tödtlich. Die Krystalle lösen sich in 14 Th. kalten, und in 1,88 Th. kochend heißen Wassers auf. Nach Brandes und Firnhaber erfordert der Brechweinstein bei 7° R. 18,9941, bei 17° 12,658, bei 25° 8,256, bei 30° 7,092, bei 43° 5,6, bei 50° 4,83, bei 60° 3,21, bei 70° 3,02, bei 80° 2,78 Th. Wasser zur Auflösung. Die Auflösung röthet Lackmus. Die Bestandtheile des Brechweinsteins sind Antimonoryd, Kali und Weinsäure, aber zu welchen salzartigen Verbindungen diese Bestandtheile vereinigt sind, darüber sind die Chemiker noch nicht völlig einverstanden. Nach Thénard (Scherer's J. VIII. S. 630.) enthält der Brechweinstein 16 Kali, 38 Antimonoryd, 34 Weinsäure und 8 Wasser in 96, oder er besteht in 100 aus 35,4 weinsäurem Kali, 56,3 weinsäurem Antimonoryd und 8,3 Wasser. Alkalien scheiden aber das Antimonoryd nicht gänzlich aus, Säuren dagegen, die Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, schlagen aus der kalten, concentrirten wäßrigen Auflösung basisches schwefelsäures, salpeter- und salzsaures Antimonoryd nieder bilden aber keinen Weinstein, welche Erfolge mit der obigen Annahme sich nicht

vereinigen lassen. Nur auf Zusatz von Weinsäure entsteht Weinstein. Setzt man der Brechweinsteinlösung, so lange als Trübung entsteht, Schwefelsäure zu, filtrirt und dampft in gelinder Wärme ab, so trübt sich, nach einer von Geiger gemachten und von Trommsdorff bestätigten Erfahrung, die Flüssigkeit aufs neue, durch Absetzen von basisch schwefelsaurem Antimonoryd, und zuletzt krystallisirt in undeutlichen Körnern ein leicht lösliches Salz, aus saurem schwefelsaurem Kali und weinsaurem Antimonoryd bestehend. Essigsäure trübt die Brechweinsteinlösung nicht, und erzeugt auch keinen Weinstein (wie sie es doch in der Lösung des einfach weinsauren Kalis thut). Drapiez (Schw. J. XXX. 1820. S. 406.) fand: Weinsäure 39; Antimonoryd 37; Kali 19; Wasser 5. S. = 100. Nach Göbel (Brandes's Archiv XI. S. 346.) besteht der Brechweinstein aus 41,4 Antimonoryd; 10,5 Kali; 45,5 Weinsäure und 3,2 Wasser. Nach Phillips (Geiger's Magazin XII. S. 166.) enthält er 49,25 Weinstein, wasserleer; 43,35 Antimonoryd und 7,40 Wasser; hiernach sieht Phillips ihn als zusammengesetzt an aus 1 At. Kali, 2 At. Weinsäure, 3 At. Antimonoryd und 3 At. Wasser. Wallquist (Berzelius's Jahresber. 1824. S. 100.) fand, daß der Antimongehalt in dem Brechweinstein nicht anders mit völliger Sicherheit ausgemittelt, und vollständig nicht anders ausgeschieden werden könne, als nur durch metallisches Eisen, indem man Chlorschwefelsäure zusetzt. Nach Wallquist's Versuchen sind die Verhältnisse der Weinsäure und des Kalis darin wie im sauren Salze, welches dazu noch eine solche Menge Antimonoryd aufnimmt, daß dieses dreimal soviel Sauerstoff wie das Kali enthält. Wenn daher der Sauerstoff im Kali 1 ist, so beträgt er im Antimonoryd 3, und in der Weinsäure 10. Zugleich enthält der Brechweinstein eine Menge Krystallwasser, dessen Sauerstoff 2 beträgt. Der Brechweinstein enthält also in 100 Theilen: Weinsäure 38,61; Antimonoryd 42,99; Kali 13,26 und Wasser 5,14. Demzufolge ist der Brechweinstein zusammengesetzt aus 1 At. Kali (= 589,916); 2 At. Weinsäure (= 1673,894); 1 Doppelat. Antimonoryd (= 4912,914) und 2 At. Wasser (= 224,958); er erhält also die Zahl  $\text{K}\bar{\text{T}}^2\text{S}\ddot{\text{b}} + 2\text{H} = 4401,682$ , denn hieraus berechnet ergibt sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Kali 13,40; Weinsäure 38,03; Antimonoryd 43,46 und Wasser 5,11. Wie aber diese Bestandtheile vereinigt sind, ist nicht mit Gewißheit anzugeben. Am nächsten liegt die Annahme, daß 1 At. einfach weinsaures Kali (= 1426,863) mit 1 At. weinsaurem Antimonoryd (= 2749,861) und 2 At. Wasser (= 224,958) zu einem Doppelsalze mit Krystallwasser auf gewöhnliche Weise vereinigt sey, und daß ihm die Formel zutame  $\text{K}\bar{\text{T}} + \text{S}\ddot{\text{b}}\bar{\text{T}} + 2\text{H} = 4401,682$ , indeß sind mit dieser Annahme die oben angeführten Erfahrungen und die Sättigungscapacität der Weinsäure nicht wohl vereinbar. Wallquist hat gefunden, daß der größte Theil der andern weinsauren Salze analoge Verbindungen mit dem Antimonoryd bilde, dergleichen er meistens durch doppelte Zerlegung von Brechweinstein mit andern

Salzen, von weinsaurer Barterde, Kalkerde, Silberoxyd u. m. a. gebildet hat (das Silber Salz bestand aus 31,5 Weinsäure, 36,94 Antimonoxyd, 27,31 Silberoxyd und 4,25 Wasser). Da nun der Sauerstoff der beiden Basen zusammen zu dem der Weinsäure wie 4 : 10 oder wie 2 : 5 in diesen Salzen ist, so äußert Wallquist die Vermuthung, daß diese ganze Reihe von Salzen Doppelsalze mit zwei Säuren seyn können, worin die Base zwischen der Weinsäure und dem Antimonoxyd (welches darin die Rolle einer Säure spielen sollte) gleich vertheilt wäre. Er stützt diese Behauptung darauf, daß die basischen Oxyde, welche sich mit zweifach weinsaurem Kali verbinden, neutrale Doppelsalze mit zwei Basen darstellen. Da nun die Sättigungscapacität der Weinsäure, wie die der Phosphorsäure und Arseniksäure, smal den Sauerstoff der Base beträgt, so wäre es möglich, bemerkt Berzelius, daß die Weinsäure denselben Multipeln, wie die Phosphorsäure, folge, wodurch in einem solchen basischen Salze der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 2 : 5 verhalten muß, wie es auch hier der Fall ist. Schwefelwasserstoffgas schlägt aus der Brechweinsteinauflösung Kermes von lebhafter Farbe nieder. Auf glühende Kohlen geworfen, bilden sich metallische Kügelchen von Antimon. In verschlossenen Gefäßen mit einigen Procenten Kohle geblüht, wird er nach Serullas in einen leicht entzündlichen und sehr gefährlichen Pyrophor — kaliumhaltiges Antimon — verwandelt.

(Vergleiche Soubeiran's Bemerkungen über den Brechweinstein in Trommsd. N. J. X. 2. S. 120.; Buchn. Repert. XXI. S. 375.; Geiger's Magazin 1825. Februar. S. 167.)

Ein reiner Brechweinstein ist völlig weiß, giebt zerrieben ein blendend weißes Pulver, das an der Luft nicht feucht wird. Er muß sich in 15 Th. kalten destillirten Wassers vollständig auflösen, und weder weinsäure Kalkerde noch Weinstein ungelöst zurücklassen. Die mit etwas Wein- oder Essigsäure versetzte Auflösung darf durch Cyaneisenkalium nicht blau gefärbt werden. Von Arsenik ist der krystallisirte Brechweinstein frei.

Der Brechweinstein wird in der Auflösung innerlich und auch bisweilen äußerlich angewendet: auch in Pulverform und in Salben. Als Gegenmittel gegen Vergiftung durch Brechweinstein ist China in der Tinctur mit Erfolg angewendet worden.

Ueber Ausmittelung des Brechweinsteins, welcher das einzige in Wasser auflöbliche Stibiumpräparat ist, in gemischten Flüssigkeiten bemerkt Turner (Kastn. Archiv XI. 1827. S. 377.), daß viele Reagentien den Brechweinstein zersetzen, und eine Fällung in den Auflösungen desselben bewirken, vorzüglich die Alkalien, die stärkeren Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, der Galläpfelauszug und Schwefelwasserstoff. Die Wirkung ist indeß ungleich. Ammoniak erregt in der concentrirten Auflösung des Brechweinsteins einen weißen, sehr feinen, körnigen Niederschlag, der sich fest an das Glas hängt, und nur theilweise durch einen Ueberschuß des Fällungsmittels wieder aufgenommen wird. Kohlensaures Ammoniak hingegen

schlägt gar nichts nieder. Die fixen kohlenfauren Alkalien und Kalkwasser sind sehr empfindlich dagegen. Der Niederschlag besteht aus Antimonoxyd mit ein wenig Kohlenäure; der durch Kalk aus weinsaurem Antimonoxyde (?) und Kalk. Die Empfindlichkeit der Salzsäure und Schwefelsäure kommt der des kohlenfauren Kalis fast gleich; es muß aber das Zusetzen der Säuren vorsichtig geschehen, da ein Uebermaß derselben den Niederschlag wieder aufnimmt. Frischer Galläpfelaufguß giebt in einer concentrirten Auflösung des Brechweinsteins einen starken, gelblichweißen Niederschlag, erregt aber nur eine Trübung, wenn 2 Gran Brechweinstein in einer Unze, und selbst diese nicht mehr, wenn 1 Gran in 1 Unze Wasser gelöst war. Schwefelwasserstoff reagirt mit mehr Empfindlichkeit und Sicherheit auf den Brechweinstein, als irgend eines der andern Reagentien. Eine Auflösung, die mit 1 Gran Brechweinstein auf 8 Unzen Wasser bereitet ist, nimmt beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas augenblicklich eine orange Farbe an, und wird sie, wenn sie mit Gas gesättigt ist, zur Austreibung des Gases erhitzt, so präcipitirt sich alsbald eine ansehnliche Menge von Schwefelantimon. Die orange Farbe des präcipitirten Schwefelantimons kann kaum mit einem andern Schwefelmetalle von demjenigen verwechselt werden, der mit dem Erscheinen desselben bekannt ist. Seine Farbe ist ganz verschieden von der des Auripigments oder Schwefelzinn im Marino. Von Schwefelcadmium, dem dasselbe am meisten ähnelt, wird es sehr leicht durch seine Auflöslichkeit in Aetzkali unterschieden. Wenn alle Reagentien übereinstimmen, so ist der Ausweis untrüglich.

In Auflösungen des Brechweinsteins mit Thee, Fleischbrühe, Bier und Milch, muß die Flüssigkeit mit Weinsäure angesäuert werden, indem alle Niederschläge durch die Reagentien bis auf den durch Schwefelwasserstoff, sowie auch durch animalische und vegetabilische Flüssigkeiten, in der Weinsäure leicht auflöslich sind; auch der durch Gerbestoff, als Galläpfelaufguß, China, Thon ic. wird leicht durch diese Säure wieder aufgenommen. Es darf also nur eine solche zu untersuchende Flüssigkeit mit Weinsäure angesäuert, aufgeköcht und filtrirt werden, worauf man 15 – 20 Minuten lang einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchleitet. Ein Theil dieser Flüssigkeit kann aber auch abgedampft, neutralisirt und mit den andern Reagentien geprüft werden, doch ist die Erzeugung des Schwefelantimons die Hauptprobe. Hat man eine Flüssigkeit vor sich, welche Milch enthält, so muß man zugleich Chlorwasserstoffsäure anwenden, weil dadurch der Käsestoff vollständig ausgeschieden wird. Als allgemeine Regel ließe sich daher angeben, daß man die auf Brechweinstein verdächtige Flüssigkeit mit 1 oder 2 Drachmen Salzsäure und Weinsäure vermischt, dann ein paar Minuten hindurch zur Abscheidung gerinnbarer Substanzen kochen, die Flüssigkeit erkalten, filtriren und nun erst mit Schwefelwasserstoffgas behandeln müsse.

Um aus dem erhaltenen Schwefelantimon das Metall zu reducirn, soll man nach Orfila den Niederschlag mit Kohle und Potasche in einem irdenen Tiegel zum Metallforn reducirn, bei den kleinen Mengen aber, die

798 Tinctura Absinthii — Aconiti aetherea

bei gerichtlichen Untersuchungen vorzukommen pflegen, ist dieses Verfahren kaum anwendbar. Turner reducirt es daher dadurch, daß er über das in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzte Schwefelantimon Wasserstoffgas hindurchleitet, wodurch er noch  $\frac{1}{10}$  Gran Schwefelantimon in den metallischen Zustand versetzte.

**Tinctura Absinthii.** *Wermuthtinctur.*

Nimm: Wermuthkraut sechs Unzen.

Klein zerschnitten gieße auf

rectificirten Weingeist drei Pfund.

Digerire in einem verschlossenen Kolben, das Gefäß öfters umschüttelnd, dann presse aus und filtrire.

Sie sey von grünbrauner Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Tinctura Calami,** *Kalmustinctur,*

von bräunlicher Farbe, und

— **Gentianae,** *Genziantinctur,*

von gelbbrauner Farbe.

**Tinctura Aconiti.** *Eisenhütteleintinctur.*

Nimm: Eisenhütteleinkraut eine Unze.

Zerschnitten gieße auf

rectificirten Weingeist ein Pfund.

Uebrigens werde sie auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden bereitet.

Sie sey von grüner Farbe.

\* **Tinctura Aconiti aetherea.** *Aetherische Eisenhütteleintinctur.*

Nimm: klein zerschnittenes Eisenhütteleinkraut eine Unze,

Schwefelätherweingeist acht Unzen.

Macerire in einem verstopften Glase, unter öfterm Umschütteln, daß es eine Tinctur werde, welche klar abgegossen werden muß.

Sie sey von grünbräunlicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Tinctura Digitalis aetherea.** *Aetherische Purpurfingerhütteleintinctur,*

von grüner ein wenig bräunlicher Farbe.

**Tinctura Aloës. Aloëtinctur.**

Nimm: zerstoßene glänzende Aloë zwei Unzen,  
höchst rectificirten Weingeist ein Pfund.

Digerire und filtrire.

Sie sey von brauner Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

**Tinctura Asae foetidae, Stinkasandtinctur,**

von gelbbräunlicher Farbe,

— **Benzoës, Benzoëtinctur,**

von gelbbrauner Farbe,

— **Galbani, Mutterharztinctur,**

von bräunlicher Farbe,

— **Guajaci Resinae, Guajakharztinctur,**

(aus dem natürlichen Harze) von grünbrauner Farbe,  
und

— **Myrrhae, Myrrhentinctur,**

von einer etwas blassen braunen Farbe.

**Tinctura amara. Bittere Tinctur.**

Nimm: Tausendgüldenkrout,  
unreife Pomeranzen,  
Enzianwurzel, von jedem zwei Unzen,  
Zittwerwurzel eine Unze.

Zerschnitten und zerstoßen gieße auf  
rectificirten Weingeist drei Pfund.

Uebrigens werde sie wie die Vermuthtinctur bereitet.

Sie sey von brauner ein wenig grünlicher Farbe.

**\* Tinctura Ambrae. Ambertinctur.**

Nimm: zerriebenen grauen Amber eine Drachme,  
Schwefelätherweingeist sechs Unzen.

Sie werden acht Tage hindurch digerirt, dann filtrirt.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

800 Tinctura Arnicae — Benzoës composita

**Tinctura Arnicae.** Wohlverleihinctur.

Nimm: Wohlverleihblumen anderthalb Unzen,  
Zerschnitten gieße auf

rectificirten Weingeist ein Pfund.

Uebrigens werde sie wie die Wermuthinctur bereitet.

Sie sey von einer gelbbraunlichen Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Tinctura Croci, Safrantinctur,**

von pomeranzengelber Farbe.

**Tinctura aromatica.** Gewürzinctur.

Nimm: Zimtcassia zwei Unzen,

kleinen Cardamom,

Gewürznelken,

Galgantwurzel,

Ingwer, von jedem eine halbe Unze.

Zerstoßen und zerschnitten gieße auf

Sprit zwei Pfund.

Uebrigens werde sie wie die vorhergehenden Tincturen bereitet.

Sie sey von einer etwas gefättigt rothbraunen Farbe.

\* **Tinctura aromatica acida.** Saure Gewürzinctur.

(Loco Elixir Vitrioli Mynsichti. Statt Mynsicht's Vitriolelixir.)

Nimm: Gewürzinctur ein Pfund.

Unter Eintröpfeln mische hinzu

käufliche rectificirte Schwefelsäure eine  
halbe Unze.

In dieser Tinctur bildet sich bald ein Bodensatz, indem die schleimigen Theile durch die Säure niedergeschlagen werden.

**Tinctura Benzoës composita.** Zusammengesetzte Benzoëinctur.

(Balsamum Commendatoris. Commandeurbalsam.)

Nimm: zerstoßene Benzoë vier und eine halbe Unze,

— glänzende Aloë eine halbe Unze,

**Tinctura Calami compos. — carminativa 301**

schwarzen peruvianischen oder indischen Balsam eine Unze,

höchstrectificirten Weingeist drei Pfund.

Digerire in einem verschlossenen Gefäße bei gelinder Wärme, dann filtrire.

Sie sey von brauner Farbe.

**Tinctura Calami composita. Zusammengesetzte Kalmustinctur.**

Nimm: Kalmuswurzel drei Unzen,

Zittwerwurzel,

Ingwer, sämmtlich zerstoßen, von jedem eine Unze,

zerstoßene unreife Pomeranzen zwei Unzen,

rectificirten Weingeist drei Pfund.

Nach der Digestion presse aus und filtrire.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

**Tinctura Cantharidum. Spanischfliegentinctur.**

Nimm: zerstoßene spanische Fliegen eine Unze,

höchst rectificirten Weingeist ein Pfund.

Macerire und filtrire. Sie werde vorsichtig aufbewahrt.

Sie sey von grüngelblicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet und aufbewahrt:

**Tinctura Euphorbii. Euphorbiumtinctur,**

von bräunlicher Farbe.

Diese Spanischfliegentinctur ist doppelt so stark, als die bisher gebräuchliche.

**Tinctura Capsici annui. Spanischpfeffertinctur.**

Nimm: zerschnittenen spanischen Pfeffer zwei Unzen,

höchstrectificirten Weingeist ein Pfund.

Digerire, presse aus und filtrire.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

**\* Tinctura carminativa (Wedelii). (Wedel's) windtreibende Tinctur.**

Nimm: Zittwerwurzel vier Unzen,

Dulß's preuß. Pharmat. II.

Kalmuswurzel,  
 Galgantwurzel, von jeder zwei Unzen,  
 römische Kamillen,  
 Anis,  
 Kümmel, von jedem eine Unze,  
 Gewürznelken,  
 Lorbeeren, von jedem sechs Drachmen,  
 Muskatblüthe eine halbe Unze,  
 Pomeranzenschalen zwei Drachmen.

Zerschnitten und zerstoßen digerire mit  
 höchstrectificirtem Weingeist,  
 Pfeffermünzwasser, von jedem vier und zwanzig Unzen,

dann presse aus und filtrire.

Bei der Dispensation setze zu sieben Theilen hinzu  
 Salpeterätherweingeist einen Theil.  
 Sie sey von brauner Farbe.

#### Tinctura Cascarillae. Cascarilltinctur.

Nimm: zerstoßene Cascarillrinde fünf Unzen,  
 höchstrectificirten Weingeist zwei Pfund.  
 Digerire, nach hinreichender Ausziehung presse aus und filtrire.  
 Sie sey von etwas dunkelbrauner Farbe.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

- Tinctura Caryophyllorum, Gewürznelkentinctur,**  
 von etwas gesättigt brauner Farbe,  
 — **Catechu, Catechutinctur,**  
 von dunkelbrauner Farbe,  
 — **Chinae simplex, einfache Chinatinctur,**  
 (aus der braunen China und aus Sprit), von rothbrauner Farbe,  
 — **Cinnamomi, Zimmtinctur,**  
 (aus der Zimtcassia und aus Sprit), von rothbrauner Farbe,  
 \* — **Colchici, Zeitlosetinctur,**  
 (aus dem Zeitlosetsaamen und rectificirtem Weingeiste), von bräunlicher Farbe,

Tinct. Aurant. Pomor. — Castor. Canad. aeth. 803

- \* **Tinctura Aurantii Pomorum immaturorum**, unreife Pomeranzentinctur,  
von brauner Farbe,  
— **Guajaci Ligni**, Guajakholztinctur,  
von brauner Farbe,  
— **Pimpinellae**, Pimpinelltinctur,  
von gelbbraunlicher Farbe,  
\* — **Stramonii Seminis**, Stechapfelfaamentinctur,  
von bräunlichgelber Farbe, und  
— **Valerianae**, Baldriantinctur,  
von brauner Farbe.

**Tinctura Castorei. Bibergeiltinctur.**

Nimm: klein geschnittenes Bibergeil zwei Unzen,  
höchstrectificirten Weingeist ein Pfund.  
Digerire bei gelinder Wärme und filtrire.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Tinctura Castorei Canadensis. Englisch = Bibergeiltinctur,**

welche von gesättigt brauner Farbe seyn muß.

**Tinctura Castorei aetherea. Aetheris. Bibergeiltinctur.**

Nimm: klein geschnittenes Bibergeil eine Unze,  
Schwefelätherweingeist sechs Unzen.  
Macerire in einem verschlossenen Glase unter öfterm Umschütteln, und filtrire.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Tinctura Castorei Canadensis aetherea. Aetherische  
Englisch = Bibergeiltinctur,**

welche von brauner Farbe seyn muß.

Bisher waren nur die aus dem sibirischen Bibergeil bereiteten Tincturen die eigentlich officinellen, daher denn auch nur diese dispensirt werden durften, wenn nicht der Arzt die aus dem englischen Bibergeile bereiteten Tincturen ausdrücklich vorschrieb; jetzt gehören auch die letzteren zu den

### 304 Tinctura Chinae composita — Colocynthis

officinellen Präparaten, daher es für den Arzt nöthig wird, stets zu bezeichnen, welche von beiden Arten er dispensirt haben will. Beide Tincturen unterscheiden sich eben so wesentlich durch den Geruch und Geschmack, wie die beiden Sorten Vibergeil in Substanz: auch die Farbe unterscheidet beide Tincturen, die aus dem sibirischen Vibergeil bereite Tinctur zeigt nur eine mehr helle bräunliche, die aus dem englischen Vibergeil dagegen eine viel dunklere Farbe; der Rückstand der letztern nach dem Verdampfen kommt mehr mit einem gewöhnlichen Harze überein, als der aus der ersteren. Daß das von Kohli angegebene Unterscheidungszeichen nicht genüge, ist bereits (1. Th. S. 252.) angegeben worden. Voget (Brandes's Arch. XXI. S. 241.) hat folgende Prüfungsmethode angegeben: 20 Tropfen der zu untersuchenden Vibergeiltinctur werden mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. versetzt, und dann werden unter Schütteln 20 — 30 Tropfen destillirtes Wasser zugesetzt. In der sibirischen Vibergeiltinctur entsteht jederzeit ein feinzerteilter, pulverförmiger, hellgelber Niederschlag, der sich langsam ablagert; bei der englischen Vibergeiltinctur hingegen scheiden sich die Harztheile in größern, zusammenhängenden, röthlichbraunen, oft schwärzlichen Flocken, nie aber von hellgelber Farbe und pulverig ab, auch erfolgt die Ablagerung derselben schneller. Auch diese Methode bedarf aber wohl noch der Bestätigung, da es unläugbar auch unverfälschtes englisches Vibergeil giebt, und eine aus einem solchen Vibergeil bereite Tinctur wahrscheinlich nicht das verschiedene Verhalten zeigen wird.

#### Tinctura Chinae composita. Zusammengesetzte Chinatinctur.

(Elixir roborans Whyttii. Whytt's stärkendes Elixir.)

Nimm: gröblich gepulverte braune Chinarinde drei Unzen,

Enzianwurzel,

von innern Theile gereinigte Pomeranzenschalen,  
beide zerschnitten, von jedem eine Unze,

Sprit achtzehn Unzen,

einfaches Zimtwasser sechs Unzen.

Digerire, nach hinreichender Ausziehung presse aus und filtrire.

Sie sey von rothbrauner Farbe.

#### Tinctura Colocynthis. Koloquintenthinctur.

Nimm: von den Säamen befreite und klein geschnittene Koloquinte eine Unze,  
zerstoßenen Sternanis eine Drachme,

**Tinct. Cort. Aurant. — Ferri acetici aetherea 805**

Höchstrectificirten Weingeist ein Pfund.

Nach der Digestion presse aus und filtrire.

Sie sey von bräunlichgelber Farbe.

**Tinctura Corticum Aurantium. Pomeranzenschalen-  
tinctur.**

Nimm: von dem weißen innern Theile gereinigte Pomeranzenschalen fünf Unzen.

Klein geschnitten gieße auf

Sprit zwei Pfund.

Nach vollbrachter Digestion presse aus und filtrire.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

**Tinctura Digitalis simplex. Einfache Purpursinger-  
hut-tinctur.**

Nimm: klein geschnittenes Purpursingerhutkraut zwei Unzen,

Höchstrectificirten Weingeist acht Unzen,

destillirtes Wasser vier Unzen.

Digerire bei gelinder Wärme, presse aus und filtrire.

Sie sey von grüner wenig brauner Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

**Tinctura Hyoscyami, Bilsenkrauttinctur,**

von grüner Farbe.

**Tinctura Ferri acetici aetherea. Aetherische essigsaure  
Eisentinctur.**

Nimm: oxydirte salzsaure Eisenauflösung soviel du willst.

Wenn sie mit

einer hinreichenden Menge destillirten Wassers

verdünnt worden, so setze hinzu

äthende Kalilauge,

so lange dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Diesen

süße aus, trockne ein wenig, und drücke ihn zwischen Löschpapier,

so lange als das Papier dadurch feucht wird. Die erhaltene

Masse trage aber sogleich in kleinen Antheilen in

concentrirten Essig,

wobei man zuweilen mit einem Stäbchen umrührt, bis nichts mehr aufgelöst wird, und die Auflösung eine gesättigt kastanienbraune Farbe angenommen haben wird. Zu neun Unzen von der filtrirten Flüssigkeit setze hinzu

Essigäther eine Unze,

Höchstrectificirten Weingeist zwei Unzen.

Sie sey von rothbrauner Farbe. Spec. Gew. 1,020 — 1,050.

Die Bereitungsweise dieses vorzüglichen Heilmittels wurde von Klaproth im Jahr 1801 (Hufeland's Journ. I. 1. S. 185.) zuerst angegeben, von Gehlen 1803 (Berl. Jahrb. 1803. S. 253.) und von Bucholz 1805 (Almanach 1805. S. 224.) zur weitem Bekannntwerdung befördert, und wenn auch die Vorschrift von Gehlen bestimmter beschrieben und etwas verbessert wurde, so ist doch das von Klaproth angegebene Verfahren auch noch heutigen Tages die wesentliche Grundlage zur Bereitung dieser Tinctur.

Zur Darstellung eines guten Präparats ist es unerlässliche Bedingung, daß das Eisen, welches von der Essigsäure aufgelöst werden soll, auf der höchsten Stufe der Drydation sich befinde, daß ihm durchaus kein Drydul beigemischt sey. Das bisher übliche und auch noch von der vorigen Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren bestand darin, daß metallisches Eisen in Chlornasserstoffsäure aufgelöst und dadurch in Eisenchlorür (salzsaures Eisenorydul) verwandelt wurde, welches dann durch zugefetzte Salpetersäure und halb soviel Chlornasserstoffsäure, als zur Auflösung des Eisens erforderlich gewesen war, in Eisenchlorid (salzsaures Eisenoryd) umgeändert wurde, indem der Sauerstoff aus der Salpetersäure, und der Wasserstoff aus der Chlornasserstoffsäure sich zu Wasser, das Chlor der letztern mit dem Eisenchlorür sich zu Eisenchlorid verbindet (indem der Sauerstoff der Salpetersäure das Eisenorydul in Eisenoryd verwandelt, welches mehr Salzsäure zu seiner Auflösung bedarf). Diese Bereitungsweise, bei der man durch Zusetzen der Salpetersäure nur in kleinen Antheilen das sonst erfolgende Uebersteigen vermeiden muß, gewährt niemals die Sicherheit, daß alles Eisen als Eisenchlorid in der Auflösung enthalten sey, wie die Vorschrift, welche unsere jetzige Pharmakopöe erteilt, da, wie schon erwähnt ist, und wie auch Rodewiß (Geiger's Magazin 1827. November. S. 124.) durch Versuche dargehan hat, die leichte und vollständige Auflösung des Eisenniederschlags in Essigsäure, und die damit verbundene höchstmögliche Sättigung der Säure dadurch bedingt ist, daß die Eisenauflösung völlig oxydirt sey. Der Liquor Ferri muriatici oxydati enthält bei richtiger Verfahungsweise nur Eisenchlorid, aus welchem das Eisen durch das Kali nur als Dryd ausgeschieden werden kann, da das im Eisenchlorid gebundene Chlor

so viel Kalium erfordert, daß der Sauerstoff des zu Kalium reducirten Kalis, damit nämlich das Kalium seiner Verwandtschaft zum Chlor genügen und sich mit demselben zu Chlorkalium verbinden könne, gerade hinreicht, um das aus dem Eisenchlorid ausgeschiedene metallische Eisen in Eisenoryd zu verwandeln, wogegen das Eisenchlorür nur weniger Kali zerlegen würde, dessen Sauerstoff daher auch das Eisen nur in Eisenorydul umwandeln könnte. Damit nun aber das ausgeschiedene Eisenoryd locker ausfalle, muß die Eisenauflösung mit 4 bis 6 Th. destillirten Wassers verdünnt, und für völlige Klarheit durch Filtriren gesorgt werden. Bei dem Fällen hat man darauf zu sehen, daß, worauf *Nodeweiß* aufmerksam gemacht hat, das Fällungsmittel nicht im geringsten Ueberschusse angewendet werde, weil dann eine schwer auflöbliche Verbindung von Eisenoryd und Kali, gleichsam ein eisensaures Kali, entsteht. Uebrigens ist es nach *Nodeweiß* völlig gleichgültig, ob kohlensaures oder ähendes Kali zur Fällung angewendet werde, der Niederschlag zeigte sich gleich auflöslich. Der Niederschlag, Eisenorydhydrat, wird von der Chlorkalium (salzsaures Kali) enthaltenden Lauge befreit, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, und hierdurch von allen salzigen Theilen gereinigt. Er hat eine lebhaft rothbraune Farbe und wird zwischen vielfachem Fließpapier so weit getrocknet, daß frisches Papier nicht mehr feucht wird, und der Niederschlag eine bröckliche aber noch feuchte Masse darstellt. Jetzt trägt man ihn in kleinen Antheilen in den nach Vorschrift der Pharmacopöe bereiteten concentrirten Essig, wo schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, ohne Anwendung äußerer Wärme, die Auflösung leicht und vollständig erfolgt, die man durch Umrühren mit einem Glasstabe befördert. Gelinde Erwärmung der Essigsäure ist zwar nicht nachtheilig, vielmehr begünstigt sie die Auflösung, jedoch eine etwa bis zum Siedepunkte des Wassers gesteigerte Hitze würde wieder die erfolgte Verbindung zersetzen. So muß auch die Essigsäure bis auf einen gewissen Punkt verdünnt seyn; eine sehr concentrirte Essigsäure greift auch selbst das feuchte Eisenoryd wenig an, welches von dem concentrirten Essige leicht aufgenommen wird. Das Eisenoryd, dessen Auflöslichkeit in Essigsäure früher so wenig gekannt war, daß man auf die Unlöslichkeit des Eisenoryds in Essigsäure ein Verfahren gründete, das Eisen im oxydirten Zustande von andern in Essigsäure auflösblichen Substanzen zu trennen, ist selbst im trocknen Zustande, jedoch weniger leicht als im feuchten, im geglühten Zustande aber, wo es sein Hydratwasser verloren hat, gar nicht mehr auflöslich. Die gesättigte Auflösung — 1 Th. Eisenoryd erfordert hierzu 3 — 4 Th. concentrirten Essigs — ist nur in flüssiger Form darstellbares essigsaures Eisenoryd mit vormaltender Essigsäure, und bildet eine dunkel rothbraune, fast undurchsichtige Flüssigkeit von saurem Geruche und stark eisenhaftem Geschmacke. 9 Th. von dieser klaren Flüssigkeit mischt man nun mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essignaphtha, und bewahrt die Tinctur in einem fest verstopften Glase auf.

Die ätherische essigsaure Eisentinctur hat eine dunkel rothbraune Farbe,

### 808 Tinctura Ferri muriat. oxydul. — Ferri tart.

ist völlig klar, hat den Geruch nach Essignaphtha, und einen angenehmen, herb säuerlichen, stark eisenhaften Geschmack. In verschlossenen Gefäßen hält sie sich unverändert, sie setzt aber einen Bodensatz ab, wenn dem Niederschlage Eisenorydul beigemengt war, indem das Eisen sich dann aus der Luft des Glases vollkommen oxydirt, und nun die Essigsäure nicht mehr hinreicht, alles Dryd aufgelöst zu halten; es legt sich daher ein basisches Salz ab, und da hierdurch in der Flüssigkeit die Menge der Essigsäure sich verringert, so wird auch eben dadurch der Niederschlag vergrößert. Aus diesem Grunde muß auch die vollkommen oxydirte Tinctur in wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, damit nicht Essigsäure sich verflüchtige, und basisches Salz gebildet werde. Die Tinctur ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar. Ammoniak erzeugt darin einen sehr reichlichen rothbraunen Niederschlag (zöge sich die Farbe desselben ins Grüne, so enthielt er Eisenorydul). Nach dem Fällen mit überschüssigem Ammoniak muß die mit Schwefelsäure wieder angesäuerte Flüssigkeit durch Blutlaugensalz nicht röthlich gefärbt werden, sonst war das Eisen mit Kupfer vermischt; oder wenn die Tinctur zur Trockne verdunstet, und der Rückstand in Chlornasserstoffsäure wieder aufgelöst wird, so darf diese Auflösung durch Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser nicht getrübt werden.

Bei der Verordnung dieser Tinctur müssen Substanzen, die auf die Eisenpräparate oder auf die essigsauren Salze zersetzend einwirken, vermieden werden.

#### \* Tinctura Ferri muriatici oxydulati. Drydulirte salzsaure Eisentinctur.

Nimm: oxydulirtes salzsaures Eisen eine Unze.  
Löse es auf in

sieben Unzen rectificirtem Weingeiste.

Filterire.

Sie sey von grünlichgelber Farbe.

Diese Tinctur muß in kleinen vollgefüllten und wohl verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, damit sie nicht durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung erleide.

#### Tinctura Ferri pomati. Apfelsaure Eisentinctur.

Nimm: äpfelsaures Eisenextract zwei Unzen,  
weiniges Zimmtwasser ein Pfund.

Löse auf.

#### \* Tinctura Ferri tartarici. Weinstein-saure Eisentinctur. (Tinctura Martis tartarisata Ludowici.)

Nimm: KrySTALLISIRTES Schwefelsaures Eisen,  
gereinigten Weinstein, von jedem sechs Unzen.

Sie werden gekocht mit

sechs Pfunden gemeinen Wassers,  
unter fortwährendem Umrühren, bis das Gemisch die Consistenz  
des Honigs angenommen haben wird. Auf den Rückstand  
gieße auf

Franzbranntwein sechs Pfund,  
und nach der Auflösung des Auflöslichen filtrire.

Sie sey von braungelber Farbe.

Ludwig's tartarisirte, auch Glauber's eröffnende Eisentinctur genannt (Tinctura Martis aperitiva Glauberi), ist in früheren Zeiten ein sehr beliebtes Heilmittel gewesen, jetzt jedoch nur noch selten im Gebrauche. Die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung derselben haben das Verhältniß des Weinsieins zum schwefelsauren Eisen sehr verschieden angegeben, als: 1 Th. schwefelsaures Eisen und 4 Th. Weinstein, oder: 4 Th. des ersteren und 8 Th. des letzteren; das hier vorgeschriebene Verhältniß ist das von Schlegel und Wiegleb angegebene. Diese Tinctur wurde sonst so bereitet, daß man die Substanzen in einer eisernen Pfanne zur Trockne einkochte, die Masse dann einige Tage der Luft aussetzte, und sie nachher mit geistigem Zimmtwasser digerirte. Nach Versuchen von Bucholz (Trommsd. J. VII. 2. S. 195.) enthält die mit gleichen Theilen Wasser und Weingeist bereitete Tinctur schwefelsaures oxydulirtes und oxydirtes Eisen, und freie Weinsäure mit etwas Eisenoxyd; mit Alkohol verfertigt aber nur die Weinsäure und das schwefelsaure vollkommene Eisenoxyd. Diese Tinctur kann nicht als ein stets gleichförmiges Präparat angesehen werden, denn nicht nur die Zeit des Einkochens, und die sonst gebräuchliche Wiederholung dieser Operation, sondern auch die Beschaffenheit des Gefäßes, worin das Einkochen vorgenommen wird, wenn nämlich hierzu nicht ein eisernes, sondern ein irdenes Geschirre angewendet wird, müssen nach dem bei Globuli Tartari ferruginosi Vorgetragenen, auf die Beschaffenheit des Präparats von Einfluß seyn.

Werden in 4 Unzen der Ludwig'schen tartarisirten Eisentinctur zwei Drachmen Schwarznießwurzelertract aufgelöst, so erhält man die eisenhaltige Schwarznießwurzeltinctur, Tinctura Martis helleborata.

Tinctura Guajaci ammoniata. Ammoniakhaltige Guajactinctur

(Tinctura Guajaci volatilis.)

Nimm: zerriebenes Guajakharz eine Unze,

weiniqe Ammoniakflüssigkeit sechs Unzen.  
Durch Maceration in einem verschlossenen Glase und durch öf-  
teres Schütteln werde die Tinctur ausgezogen, und diese klar  
abgegossen.

Sie sey von dunkelbrauner Farbe.

### Tinctura Iodi. Jodtinctur.

Nimm: Jod acht und vierzig Gran,  
alkoholisirten Weingeist eine Unze.  
Löse durch Digeriren auf, gieße die gesättigt rothbraune Flüssig-  
keit sorgfältig klar ab, und dispensire sie mit Vorsicht.

### Tinctura kalina. Kalitinctur.

(Tinctura Antimonii acris. Scharfe Spießglanztinctur.  
Tinctura Salis Tartari.)

Nimm: frisch bereitetes trocknes äzendes Kali  
vier Unzen.

In einem erwärmten eisernen Mörser zu Pulver gerieben gieße  
darauf

in einem Kolben ein wenig erwärmten alkoholisir-  
ten Weingeist zwei Pfund.

Sie werden gut geschüttelt, dann nach aufgesetztem Helm mit  
einer Vorlage im Sandbade digerirt, so daß es eine gesättigt  
rothe Tinctur werde, welche man klar abgießt.

Unter der Menge alkalischer Tincturen, die in früheren Zeiten in den  
Arzneischäß aufgenommen worden, befanden sich vorzüglich auch die Wein-  
steinsalztinctur, die scharfe Spießglanztinctur, die Metalltinctur und die  
tartarisirte Spießglanztinctur. Ihre Entstehung verdanken sie wahrscheinlich  
dem Bestreben der ältern Chemiker und Alchemisten, ein allgemeines  
Auflösungsmittel oder sogenannten Alkalest ausfindig zu machen, in wel-  
cher Absicht sie die verschiedenen alkalischen Rückstände für sich oder mit  
Metallen glühend geschmolzener alkalischer Salze mit Weingeist digerir-  
ten, und dabei mehr oder weniger dunkel gefärbte Tincturen gewannen,  
denen sie besondere Bestandtheile und Kräfte zuschrieben. Die dadurch  
erhaltenen Tincturen wurden demnach lange als wesentlich von einander  
verschieden betrachtet, bis man endlich später einsah, daß sie sämmtlich bloß  
Auflösungen von Alkali in Weingeist wären, die sich bloß durch das Mehr  
oder Weniger von Alkaligehalt von einander unterschieden. Sie wurden  
daher auf die einzige jetzt noch gebräuchliche Kalitinctur zurückgeführt.

Bereits in der Mitte des 15. Jahrhunderts kannte *Vasilius Valentinus* die Eigenschaft des Spießglanzkönigs, den Salpeter zu zerstören, und er wußte, daß dabei ein sehr ägender alkalischer Rückstand bleibe; auch wußte er ferner durch Digestion der gemeinen Spießglanzleber mit Weingeist die tartarisirte Spießglanztinctur (*Tinctura Antimonii tartarisata*) zu bereiten, und aus dem von der Verpuffung des Salpeters mit Schwefelspießglanz bleibenden Rückstande durch Weingeist eine Tinctur auszuziehen. 1722 lehrte *Friedrich Hoffmann* die scharfe Spießglanztinctur, die man auch in der Meinung, daß sie Spießglanzmetalltheile enthalte, regulinische Spießglanztinctur nannte, durchs Digeriren des alkalischen Rückstandes von der Verpuffung und Schmelzung gleicher Theile Salpeter und Spießglanzmetall mit Alkohol bereiten. Außerdem erfand man noch nach und nach mehrere Bereitungsverfahren für die sogenannte scharfe Spießglanztinctur, von welchen allen unter andern Chemikern bereits *Möndler* 1738 zeigte, daß man dabei immer eine und dieselbe alkalische Tinctur gewinne, und daß die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Tincturen sich allein durch den geringern oder größern Kali-gehalt von einander unterschieden. 1764 beschrieb schon *Meyer* die Vorschrift, die scharfe alkalische Tinctur durchs Auflösen des *Neekalis* in Alkohol zu bereiten, die später 1799 auch die Herausgeber der preussischen Pharmacopöe gaben. Doch auch selbst nach gewonnener Einsicht über diesen Gegenstand ging man, in der Meinung, daß die mit Salpeter und Spießglanzmetall durchs Verpuffen oder Schmelzen bereitete alkalische Tinctur wirklich metallische Theile aufgelöst enthalte, von der ältern Vorschrift nicht ab, z. B. der berühmte *Spielmann* 1766, *Dehne* 1776, die Herausgeber des *Dispensatorii Borusso-Brandenburgici* 1781, und die hier vorgeschriebenen Bereitungsverfahren gingen in die mehrsten chemischen und pharmaceutischen Lehrbücher über, bis durch die Herausgabe der preussischen Pharmacopöe von 1799, und vorzüglich durch das Gewicht *Klaproth's*, eines der vorzüglichsten Verfasser derselben, die richtige Ansicht und die richtige Bereitungsweise allgemeine Gültigkeit erhielten.

Nach Vorschrift unserer Pharmacopöe werden 4 Unzen frisch bereitetes trocknes *Neekali* in einem erwärmten eisernen Mödler zu Pulver gerieben, und in 2 Pfund alkoholisirten Weingeistes geschüttet. Frisches kohlen-säure-freies geschmolzenes *Neekali* löst sich schon durch bloßes Schütteln in einigen Stunden unter beträchtlicher Erwärmung auf. Da jedoch die Tinctur von einer rothbraunen Farbe verlangt wird, so wird mehrtägige Digestionswärme mit aufgelegtem Helme und mit Vorlage angewendet, damit nicht die Dämpfe des starken alkoholisirten Weingeistes den Kolben zersprengen. Bei dieser Digestion erfolgt aber aus den bei *Aether sulphuricus* erörterten Gründen eine theilweise Zersetzung des Alkohols, der durch wiederholtes Abziehen über ägendes Kali ganz und gar zerlegt wird; es bilden sich nämlich aus den Bestandtheilen des Alkohols Kohlen-säure und Pflanzen-säure (*Essig-säure*), die sich mit einem Theile Kali verbinden, daher man denn im

Milchstände nach beendigter Digestion mehr kohlensaures in Alkohol unlösliches Kali findet, als das Weiskali an sich enthält; es bildet sich ferner Wasser, in welchem sich das Kali auflöst, und eine im Alkohol zu Boden sinkende Flüssigkeit bildet; endlich bildet sich eine harzartige, dunkel gefärbte Substanz, die in Alkohol auflöslich ist, und der Tinctur die Farbe ertheilt. Die farbige Tinctur wird von den ausgeschiedenen Stoffen klar abgegossen und in kleinen vollgefüllten Gläsern aufbewahrt, da bei gestatteter Zutritte der atmosphärischen Luft das Kali Kohlen säure anzieht, und die Tinctur sich ganz und gar zersetzt, aus welchem Grunde man auch wohl thut, nur eine dem gewöhnlich nicht starken Verbräuche dieser Tinctur entsprechende Quantität zu bereiten.

Eine nach obiger Vorschrift bereitete Tinctur hat eine gesättigt rothbraune Farbe, einen sehr ägenden alkalischen Geschmack und geistigen Geruch. Je reicher sie an Alkohol und Weiskali ist, desto besser ist sie.

Diese Tinctur wird in Tropfen innerlich gegeben, jedoch bloß in destillirtem Wasser, ohne allen Zusatz, da sie fast alle Salze, mit Ausnahme der kalihaltigen, zersetzt.

\* Tinctura Laccæ. Lacktinctur.

Nimm: gröblich gepulverten Rörnerlack eine Unze,  
Alaun eine halbe Unze.

Roche mit

acht Unzen destillirten Wassers

zur Colatur von sechs Unzen. Zu der halberkalteten Flüssigkeit mische hinzu

Salbeiwasser,

Rosenwasser, von jedem zwei Unzen,

und dann werde die Mischung filtrirt.

Sie sey von angenehmer rother Farbe.

\* Tinctura Moschi. Moschustinctur.

Nimm: Moschus eine Drachme,  
rectificirten Weingeist,  
destillirtes Wasser, von jedem drei Unzen.

Digerire, bis der Moschus fast ganz gelöst seyn wird.

Sie sey von bräunlicher Farbe.

Tinctura Opii benzoica. Benzoëhaltige Opiumtinctur.  
(Elixir paregoricum.)

Nimm: gepulvertes Opium,  
Benzoë säure,

Campher,

Anisöl, von jedem eine Drachme,  
rectificirten Weingeist zwei Pfund.

Digerire, dann filtrire. Bewahre sie vorsichtig auf.

Sie sey von gelber, wenig brauner, Farbe.

Anmerkung. Jede Unze enthält das Auflösliche aus ungefähr zwei und einem halben Gran Opium.

### Tinctura Opii crocata. Safranhaltige Opiumtinctur.

(Laudanum liquidum Sydenhami.)

Nimm: gepulvertes Opium vier Unzen,

Safran anderthalb Unzen,

Gewürznelken,

Zimtcassia, sämmtlich zerstoßen, von jedem zwei  
Drachmen,

unverfälschten Malagawein acht und dreißig  
Unzen.

Gieße auf und digerire, bis das Opium soviel als möglich aufgelöst ist. Dann ersetze, soviel es an Gewicht durch Verdunstung verloren haben wird, durch einen Zusatz von destillirtem Wasser. Endlich presse aus, und nach dem Absetzenlassen filtrire. Bewahre sie vorsichtig den Verordnungen gemäß auf.

Sie sey von gelb-dunkelbrauner Farbe. Spec. Gew. 1,045

— 1,055.

Anmerkung. Die Drachme enthält das Auflösliche aus sechs Gran Opium.

Herrnstädt hat bei dieser Tinctur darauf aufmerksam gemacht, daß der Wein nicht vermöge seiner geistigen Theile, sondern vermöge seines Gehalts an Äpfelsäure, die auch in den sogenannten Sektten nicht mangelt, wirksam sey, indem die Äpfelsäure sowohl den freien als auch den an Melonsäure gebundenen Antheil des Morphins in sich aufnimmt und damit leicht lösbares äpfelsaures Morphin erzeugt, welches nun, mit der Melonsäure gemengt, in der übrigen Flüssigkeit des Weins gelöst die Wirksamkeit der Tinctur begründet.

Da das Polychroit des Safrans durch das Sonnenlicht zerstört wird, so muß diese Tinctur gegen dasselbe geschützt aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist noch, daß das nach dieser Vorschrift bereitete Laudanum bedeutend weniger Opium enthält, als das Laudanum der vorigen Pharmacopöe, welches in einer Drachme das Auflösliche aus 10 Gran Opium ent-

### 314 Tinctura Opii simplex — Ratanhae saccharata

hielt. 1 Gran Opium war demnach in 6 Granen des vorigen Laudanums enthalten, und da man auf eine Drachme Laudanum 100 Tropfen rechnen kann, so gehören zu einem Gran Opium 16 Tropfen, wogegen von dem bisherigen Laudanum 10 Tropfen 1 Gran Opium enthielten.

#### Tinctura Opii simplex. Einfache Opiumtinctur.

(Tinctura thebaica.)

Nimm: gepulvertes Opium vier Unzen,  
rectificirten Weingeist,  
destillirtes Wasser, von jedem neunzehn Unzen.

Digerire, bis das Opium soviel als möglich aufgelöst ist. Dann ersetze, soviel es an Gewicht durch Verdunstung verloren haben wird, durch einen Zusatz von rectificirtem Weingeiste. Endlich presse aus und nach dem Absetzenlassen filtrire. Bewahre sie vorsichtig und den Verordnungen gemäß auf.

Sie sey von etwas dunkler rothbrauner Farbe. Spec. Gew.  
= 0,955 — 0,965.

Anmerkung. Die Drachme enthält das Aufstöbliche aus sechs Gran Opium.

Um die Wirksamkeit dieser Tinctur zu erhöhen, hat Hermbstädt vorgeschlagen, statt 9 Unzen Wasser nur 8 Unzen zu nehmen und 1 Unze Acetum concentratum zuzusetzen.

Hinichts des Gehalts an Opium gilt das bei der vorigen Tinctur Angemerkte auch bei dieser.

#### \*Tinctura Pini composita. Zusammengesetzte Fichtentinctur.

(Loco Tincturae lignorum. Statt der Holzessenz.)

Nimm: zerschnittene Fichtensprossen drei Unzen,  
geraspeltes Guajakholz zwei Unzen,  
zerschnittenes Sassafrasholz,  
zerstoßene Wachholderbeeren, von jedem eine Unze,  
rectificirten Weingeist drei Pfund.

Die durch Digeriren ausgezogene Tinctur werde ausgepreßt und filtrirt.

Sie sey von brauner Farbe.

#### \*Tinctura Ratanhae saccharata. Zuckerhaltige Ratanhatinctur.

**Tinctura Rhei aquosa — Rosarum acidula 315**

Nimm: zerschnittene Ratanhawurzel vier Unzen,  
gebrannten Zucker zwei Unzen,  
destillirtes Wasser vier Unzen,  
Sprit sechzehn Unzen.

Digerire, presse aus und filtrire.

Sie sey von gesättigt rother Farbe.

**Tinctura Rhei aquosa. Wäßrige Rhabarbertinctur.**

Nimm: in sehr dünne Scheibchen geschnittene Rhabarber-  
wurzel anderthalb Unzen,  
kohlen-saures Kali aus der Potasche drei  
Drachmen.

Gieße auf

heißes destillirtes Wasser fünfzehn Unzen.

Die erkaltete Flüssigkeit colire unter gelindem Auspressen. Zu  
zehn Unzen der klar abgegossenen Colatur mische hinzu  
weiniges Zimmtwasser zwei Unzen.

Sie sey von gesättigt rothbrauner Farbe.

Da diese Tinctur sehr leicht dem Verderben unterliegt, so muß sie  
nur in einer dem baldigen Verbrauche entsprechenden Menge bereitet,  
und die vorrätliche an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

**Tinctura Rhei vinosa. Weinige Rhabarbertinctur.**

(Loco Tincturae Rhei Dorelii.)

Nimm: zerschnittene Rhabarberwurzel zwei Unzen,  
gereinigte und zerschnittene Pomeranzenschalen  
eine halbe Unze,  
zerstoßenen kleinen Cardamom zwei Drachmen,  
Malagawein zwei Pfund.

Digerire, presse aus und mische hinzu  
gepulverten weißen Zucker drei Unzen.

Nach dem Absetzenlassen gieße klar ab.

Sie sey von gelbbrauner Farbe.

Die Vorschrift der vorigen Pharmacopöe zur Bereitung dieser Tinc-  
tur enthält außer den hier angegebenen Ingredientien noch eine halbe  
Unze Mantertract.

**\*Tinctura Rosarum acidula. Säuerliche Rosentinctur.**

816 Tinctura Scillae kalina — Valerian. aetherea

Nimm: rothe Rosenblumenblätter anderthalb Unzen,  
verdünnte Schwefelsäure eine halbe Unze,  
heißes gemeines Wasser zwölf Unzen.  
Macerire, dann colire und filtrire.  
Sie sey von angenehmer rother Farbe.

Tinctura Scillae kalina. Kalihaltige Meerzwiebel-tinctur.

Nimm: zerschnittene Meerzwiebel zwei Unzen,  
trocknes ähendes Kali zwei Drachmen.  
Digerire in  
zwölf Unzen rectificirten Weingeistes.  
Dann presse aus und filtrire.  
Sie sey von bräunlicher Farbe.

\* Tinctura Sennae. Sennatinctur.

Nimm: zerschnittene Senneblätter drei Unzen,  
zerstoßenen Kümmelsaamen eine Drachme,  
zerstoßenen kleinen Cardamom eine Drachme,  
große Rosinen, nach herausgenommenen Saamen,  
vier Unzen.  
Macerire mit  
drei Pfunden Spirit,  
in verschlossenen Gefäßen, und filtrire.  
Sie sey von bräunlicher Farbe.

Tinctura Succini. Bernstein-tinctur.

Nimm: gröblich gepulverten Bernstein sechs Unzen.  
In einer eisernen Pfanne gelinde geröstet gieße auf  
alkoholisirten Weingeist zwei Pfund.  
In einem mit einem Helme verschlossenen Kolben werden sie  
bei gelinder Wärme digerirt. Dann filtrire.  
Sie sey von bräunlicher Farbe.

Tinctura Valerianae aetherea. Aetherische Baldrian-tinctur.

Nimm: zerschnittene Baldrianwurzel eine Unze,  
Schwefelätherweingeist acht Unzen.

Tinct. Valerian. ammon. — Trochisci Ipecac. 817

Durch Maceration in einem verschlossenen Gefäße werde die Tinctur ausgezogen, welche klar abgegossen werde.

Sie sey von gelbbrauner Farbe.

Tinctura Valerianae ammoniata. Ammoniakhaltige Baldriantinctur.

(Tinctura Valerianae volatilis. Flüchtige Baldriantinctur.)

Nimm: frisch gepulverte Baldrianwurzel zwei Unzen,  
weilige Ammoniakflüssigkeit zwölf Unzen.

Sie werden in einem verschlossenen Kolben unter höchstem Umschütteln des Gefäßes macerirt. Die gesättigt braune Tinctur gieße vorsichtig klar ab.

Anmerkung. Alle Tincturen müssen so lange digerirt werden, bis sie die erforderte Farbe angenommen haben werden. Sie müssen klar seyn (mit Ausnahme der Neyseleisentinctur und der weinigen Rhabarbertinctur), und müssen den Geschmack und Geruch der angewandten Ingredientien haben. Sie müssen in gut verstopften gläsernen Gefäßen aufbewahrt werden, welche für die wäsrige Rhabarbertinctur klein auszuwählen sind.

\* Trochisci bechici. Brustkugeln. Hustenkugeln.

Nimm: gepulvertes Mimofengummi zwei Unzen,  
florentinische Beilchenwurzel,  
russische Süßholzwurzel,  
Fenchelsamen,  
Anis, sämmtlich gepulvert, von jedem vier Unzen,  
gepulverten gereinigten Lakritzensaft ein Pfund,  
gepulverten weißen Zucker neun Pfund,  
Tragant, mit einer hinreichenden Menge gemeinen  
Wassers zu Schleim gemacht, soviel  
als erfordert wird,

damit nach den Regeln der Kunst eine Masse werde, aus welcher Kugeln geformt werden.

\* Trochisci Ipecacuanhae. Brechwurzelkugeln.

Nimm: zerschnittene Brechwurzel zwei Drachmen.  
Gieße auf

heiße s gemeines Wasser eine hinreichende Quantität,  
Dul's preuß. Pharmat. II.

818 Unguentum Aeruginis — hasilicum vet. disp.

und sie bleiben einige Stunden hindurch an einem warmen Orte stehen. Zu der ausgepreßten Colatur von einer Unze setze hinzu

gepulverten Traganth, soviel als genug,  
daß es mit

sechzehn Unzen gepulverten höchst weißen Zuckers

eine Masse werde, aus welcher nach den Regeln der Kunst Kügelchen von vier Gran geformt werden.

\* Unguentum Aeruginis. Grünspanfalbe.

(Unguentum Aegyptiacum.)

Nimm: gepulvertes essigsaures Kupfer eine Unze,  
gereinigten Weinstein drei Unzen.

Koche mit

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers,  
bis sie hinreichend aufgelöst seyn werden. Dann colire, und die Flüssigkeit werde bei gelindem Feuer zur Trockne verdampft. Der Rückstand, der feuchten Luft ausgesetzt, zerfließe von selbst, und der Flüssigkeit mische hinzu

gemeinen Honig zwölf Unzen.

Sie sey von der Consistenz eines Honigdielsaftes, von brauner Farbe, trübe.

Unguentum hasilicum. Königsfalbe.

Nimm: Baumöl drei Pfund,

gelbes Wachs,

Geigenharz,

Hammeltalg, von jedem ein Pfund,

gemeinen Terpenthin ein halbes Pfund.

Bei schwachem Feuer geschmolzen werden sie colirt.

Sie sey von gelbbrauner Farbe.

\*\* Unguentum basilicum vet. disp. Schwarze Königsfalbe.

Nimm: Baumöl zwei Pfund,

gelbes Wachs,

Geigenharz,

Unguentum Cantharid. — Cerussae camphor. 819

Schiffspech,  
Hammeltalg,  
gemeinen Terpenthin, von jedem ein halbes  
Pfund.

Bei schwachem Feuer geschmolzen werden sie colirt.

Sie sey von schwarzbrauner Farbe.

Unguentum Cantharidum. Spanischfliegenfalbe.

(Unguentum irritans.)

Nimm: zerstoßene spanische Fliegen drei Unzen,  
Mandelöl acht Unzen.

Digerire zwölf Stunden hindurch im Wasserbade. Der Colatur  
von sechs Unzen setze hinzu

weißes Wachs vier Unzen.

Darauf agitire fleißig, mit Hinzumischung von ein Wenig ge-  
meinen Wassers, bis es eine grünlichweiße Salbe wird.

Unguentum cereum. Wachsöl.

Nimm: frisches und geruchloses Provenceröl zehn Unzen,  
weißes Wachs vier Unzen.

Geschmolzen und vom Feuer entfernt werden sie unter Hinzumischung von ein Wenig gemeinen Wassers agitirt bis sie erkaltet seyn werden.

Sie sey von weißer Farbe.

Unguentum Cerussae. Bleiweißsalbe.

(Unguentum album simplex.)

Nimm: einfache Salbe drei Pfund,  
aufs feinste geriebenes Bleiweiß anderthalb  
Pfund.

Mische sie aufs innigste.

Sie sey sehr weiß, mit nicht zu unterscheidenden Bleiweiß-  
theilchen.

\* Unguentum Cerussae camphoratum. Campherhal-  
tige Bleiweißsalbe.

(Unguentum album camphoratum.)

Nimm: Bleiweißsalbe ein Pfund,

820 Unguent. cont. decub. Autenriethii — exsiccans

aufs feinste geriebenen Campher eine halbe Unze.  
Mische, daß es eine sehr weiße Salbe werde.

\*\* Unguentum contra decubitum Autenriethii. Au-  
tenrieth's Salbe gegen das Durchliegen.

Nimm: zerschnittene Eichenrinde, soviel als du wilst.  
Koch sie mit acht Theilen gemeinen Wassers bis zur Hälfte  
ein, colire und setze hinzu

Bleieffig,

so lange, als dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Die-  
sen bringe auf ein mit Fließpapier bedecktes Colatorium, wasche  
ihn mit gemeinem Wasser sorgfältig aus, und trockne ihn  
soweit aus, daß er einen salbenähnlichen Brei bildet, welcher an  
einem kühlen Orte sorgsam aufbewahrt wird.

Da dieses Präparat im feuchten Zustande bald schimmelt, zu sehr  
ausgetrocknet aber unbrauchbar ist, so darf nur ein dem baldigen Ver-  
brauche entsprechender Vorrath davon gehalten, oder am besten dasselbe  
jedesmal frisch bereitet werden.

Unguentum Elemi. Elemisalbe.

(Balsamum Arcaei. Arcaebalsam.)

Nimm: Elemi,

venetischen Terpenthin,

Hammeltalg,

gewaschenes Schweineschmalz, von jedem gleiches  
Gewicht.

Bei gelindem Feuer geschmolzen werden sie durch Berg colirt.  
Sie sey gelblich.

\*\* Unguentum exsiccans. Austrocknende Salbe.

Nimm: Baumöl drei Pfund,

gelbes Wachs ein Pfund,

gepulverten armenischen Bolus,

— Galmei, von jedem ein halbes Pfund,

— Bleiglätte,

— Bleiweiß, von jedem sechs Unzen,

— Campher sechs Drachmen.

Es werde nach den Regeln der Kunst eine Salbe bereitet.

**\*\*Unguentum Helenii.** Mantfalbe.

Nimm: geschnittene Mantwurzel drei Unzen.

Reibe sie mit

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers zum Schleime, colire und sehe hinzu

Schweineschmalz, soviel als genug ist, daß es eine Salbe werde.

**\*Unguentum Hydrargyri album.** Weiße Quecksilberfalbe.

(Unguentum mercuriale album Werlhofii.)

Nimm: salzsaures Ammoniakquecksilber eine Unze, gewaschenes Schweineschmalz neun Unzen.

Sie werden in einem gläsernen oder steinernen Mörser genau gemischt, daß es eine sehr weiße Salbe werde mit nicht zu unterscheidenden Theilchen des salzsauren Ammoniakquecksilbers.

**Unguentum Hydrargyri cinereum.** Graue Quecksilberfalbe.

(Unguentum Neapolitanum.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber zwölf Unzen,

Hammeltalg acht Unzen.

Reibe sie allmählig in einem passenden Gefäße bis zur völligen Tödtung des Quecksilbers. Dann mische hinzu

Schweineschmalz sechzehn Unzen.

Bewahre sie vorsichtig auf.

Sie sey von bläulichgrauer Farbe, mit nicht erkennbaren Quecksilbertheilchen.

Das sogenannte Tödten des Quecksilbers beruht auf der höchst feinen Zertheilung des metallischen Quecksilbers, und diese muß so weit gehen, daß auch selbst mit Hülfe der Loupe keine Quecksilberkugeln sich müssen erkennen lassen. Die frisch bereitete Salbe enthält also nur höchst fein zertheiltes Quecksilber, welches aber, wenn die Salbe alt wird, zum Theil in Drydul umgewandelt wird, daher sie denn auch mit der Zeit eine dunklere Farbe annimmt. Der scharfe ranzige Geruch des Fettes bei dem Altwerden der Salben zeigt sich bei dieser Salbe niemals so auffallend, als bei andern Salben; die sich bildenden Säuren, die Del- und Talgsäure, disponiren nämlich das metallische Quecksilber, Sauerstoff aufzunehmen, und das ge-

bildete Quecksilberoxydul vereinigt sich nun mit den Säuren zu öl- und talgsaurem Quecksilberoxydul. Schmelzt man eine solche Salbe in mäßiger Hitze, so fallen die Quecksilberkügelchen zu Boden, das Oxydul bleibt aber in der Mischung, die zwar nur eine hellgraue Farbe besitzt, aber den besonders wirksamen Theil der dunkelgefärbten Quecksilbersalbe enthält, und daher auch alle Kräfte derselben besitzen soll, so daß Donovan als zweckmäßig vorgeschlagen hat, die graue Quecksilbersalbe aus 1 Th. schwarzem Quecksilberoxydul und 21 Th. Schweinefett zusammenzusetzen. Man vermuthet jedoch auch, daß bei den Einreibungen der gewöhnlichen Quecksilbersalbe die höchst fein zertheilten metallischen Quecksilbertheilchen an der Oberfläche der Haut oxydulirt, von den Säuren der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt werden. Bei manchen Individuen hält es jedoch schwer, durch Einreibungen der gewöhnlichen Salbe die beabsichtigte Salivation hervorzurufen, und in solchen Fällen wird ein Zusatz von rothem Quecksilberoxyde, nach Rust's Methode, von Nutzen seyn; der an das Oxyd gebundene Sauerstoff vertheilt sich unter das laufende Quecksilber, von dem ein verhältnismäßiger Theil oxydirt wird, indem das Oxyd sich zu Oxydul reducirt, so daß nun die Quecksilbersalbe einen größern Antheil Quecksilberoxydul enthält. Man pflegt daher auch zur schnelleren Tödtung des Quecksilbers bei Bereitung der Salbe mit Nutzen etwas von der alten vorräthigen Salbe zum Verreiben des Quecksilbers anzuwenden, weil hierdurch wahrscheinlich eine leichtere theilweise Oxydulation des Quecksilbers herbeigeführt wird. Auch hat man schon lange auf dem Wege der Erfahrung gefunden, daß eine bloße Zusammenmischung des laufenden Quecksilbers mit schwarzer Seife die Salivation hervorrufe (wovon wir jetzt den Grund einsehen, da wir wissen, daß die Seifen öl- und talgsaure Verbindungen sind), und diese Erfahrung machte den Wunsch nach einer guten Quecksilberseife rege. Musfins Puschkin vermischte zur Erreichung dieses Zweckes eine Auflösung des Quecksilbers in Scheidewasser mit einer Auflösung der alicantischen Seife in destillirtem Wasser, wusch den entstandenen flockigen Niederschlag gut aus, und verband ihn mit kausischem Kali, wodurch eine Seife gebildet wurde, die sich vollkommen in Wasser auflöste. Wiepenbring gab folgende genauere Vorschrift. Man verfertigt nach ihm eine gesättigte Auflösung von 1½ Unzen Quecksilber in reiner Salpetersäure in der Kälte, verdünnt die Auflösung mit 21 Unzen destillirten Wassers, und filtrirt durch ein feuchtes Tuch. Dann mischt man derselben von einer andern gut abgeklärten, aus 4 Unzen weißer alicantischer Seife in 4 Pfund Wasser bereiteten Auflösung, unter stetem Umrühren, so lange zu, als noch Kloden abgeschieden werden. Hören diese auf sich zu bilden, so wird die Mischung eine Stunde lang sehr stark erhitzt, wodurch die metallisch-flockige Substanz fast in eine Masse zusammenknetet. Dann wird das Ganze, wie oben, durchgeseiht, der Rückstand gut ausgekocht, mit 4 Unzen destillirten Wassers übergossen, erwärmt, und mit soviel kausischer Ka-

lilauge verbunden, als nöthig ist, um eine vollkommene Seife zu bilden. Nun läßt man die Masse bei gelindem Feuer soweit abdampfen, bis sie nicht mehr klebt, und schützt sie beim Aufbewahren gegen den Zutritt der Luft. Nach einer in Ruff's Magazin XVIII. 2. S. 327. mitgetheilten Vorschrift erhält man eine für den ärztlichen Zweck sehr brauchbare Quecksilberseife, wenn man 6 Unzen graue Quecksilbersalbe mit 2 Unzen völlig kauftischer Kalilauge von 1,333 spec. Gew. unter anhaltendem Agitiren in einer Porcellanschale verbindet, und sie wohl bedeckt einige Zeit an einem mäßig warmen Orte stehen läßt.

Eine gut bereitete graue Quecksilbersalbe muß eine völlig gleichförmige Beschaffenheit haben, keine schwarzen und weißen Flecke zeigen. Auf Papier gestrichen muß sie weder mit bloßem noch mit bewaffnetem Auge Quecksilbertügelchen erblicken lassen. Hat die Salbe eine schwarze Farbe, so ist Kienruß oder Schwefel zugesetzt worden, durch welchen letzteren aber schwarzes Schwefelquecksilber gebildet wird. Kienruß könnte zugesetzt worden seyn, wenn nicht die gehörige Menge Quecksilber angewendet wurde; man lasse also, da nach der Vorschrift auf 2 Th. Fett 1 Th. Quecksilber kommt, 1½ Unzen Salbe gelind schmelzen, und das Quecksilber sich absetzen: das Gewicht desselben muß eine halbe Unze betragen; auch können die fettigen Bestandtheile der Salbe durch sehr starken Alkohol oder Aether ausgezogen werden.

**Unguentum Hydrargyri citrinum. Gelbe Quecksilbersalbe**

(Balsamum mercuriale.)

Nimm: gereinigtes Quecksilber eine Unze,

Salpetersäure zwei Unzen, oder soviel als erfordert wird.

Löse auf, und digerire bis eine kleine Probe auf Zusatz von Weßkalilauge einen rothgelben Niederschlag giebt. Die noch warme Flüssigkeit mische allmählig mit

zwölf Unzen geschmolzenen und halb wiedererhaltenen Schweineschmalzes,

und gieße in papierne Kästchen aus. Erkalte schneide sie in Scheibchen und bewahre sie auf.

Sie sey von blaßgelblicher Farbe.

Bei Bereitung dieser Salbe kommt es darauf an, daß das Quecksilber vollkommen oxydirt sey, und ob dieser Zweck erreicht sey, sieht man an der Farbe der Niederschläge, welchen ätzende Kalilauge in der salpetersauren Quecksilberauflösung hervorbringt; ist dieser nämlich noch nicht von reiner rothgelber Farbe, sondern noch dunkel gefärbt, so ist noch Quecksilberoxyd

## 824 Unguent. Hydr. rubrum — Kali hydroiodici

dul vorhanden, und man muß die Digestion der Auflösung, wenn es nöthig ist, mit einem kleinen Zusatze von Salpetersäure, noch fortsetzen; man könnte daher zweckmäßig das rothe Quecksilberoxyd zur Auflösung anwenden. Befindet sich alles Quecksilber im Zustande des vollkommenen Drydes, so gießt man die Auflösung allmählig in die vorgeschriebene Menge Schweineschmalz, welches nach dem Schmelzen halb wieder erkaltet ist. Das Kochen des Fettes mit der Quecksilberauflösung ist nicht nur überflüssig, sondern nachtheilig, indem ein Th. Quecksilberoxyd zu Drydul wird, und die Salbe graulich färbt. Die fertige Salbe wird in eine große papierne Kapsel ausgegossen, nach dem Erkalten in Tafeln geschnitten, und vor dem Lichte geschützt, welches die Salbe grau färbt, am besten in einer verbundenen steinernen Krufe, an einem kühlen Orte aufbewahrt. Sie hat eine blaß citronengelbe Farbe, welche sowie die Consistenz, wie bei dem *Unguentum oxygenatum*, allein durch die Salpetersäure bedingt wird. Bald nimmt sie entweder eine weiße Oberfläche an, was Einige der Bildung von essigsaurem Quecksilberoxydul zuschreiben, oder sie wird grau, was von der Desorption des Quecksilberoxyds und Umwandlung desselben in Drydul abhängt. Nach *Planche* (*Brandes's Archiv* XXV. S. 315.) soll in dieser Salbe ein in Aether auflösliches Quecksilbersalz sich befinden, welches vielleicht ein öl- oder margarinsaures Salz seyn könnte.

### \*Unguentum Hydrargyri rubrum. Rothe Quecksilbersalbe.

(*Balsamum ophthalmicum rubrum*. Rother Augenbalsam.)

Nimm: präparirtes rothes Quecksilberoxyd zehn Gran,

einfache Salbe eine Unze.

Sie werden aufs genaueste gemischt.

Sie sey von gelbrother Farbe.

Man muß zu dieser Salbe ein sehr reines, frisches, durchaus nicht ranziges Fett, und ein von Salpetersäure freies Quecksilberoxyd anwenden. Es muß diese Salbe daher nur in geringer Menge vorrätzig gehalten, auch darf dieselbe weder bei dem Mischen noch beim Dispensiren mit einem eisernen Spatel berührt werden, da das metallische Eisen eine Desorption des Quecksilberoxyds hervorbringt.

Die Salbe muß völlig gleichförmig seyn, und auf Lackmuspapier nicht die geringste Röthung hervorbringen.

### \*Unguentum Kali hydroiodici. Salbe aus iodwasserstoffsaurem Kali.

Nimm: iodwasserstoffsaures Kali eine Drachme,

Unguentum Linariae — plumbicum 825

Kohlensaure Magnesia sechs Gran.

Reibe nach Hinzufügung von einigen Tropfen destillirten  
Wassers mit

einer Unze Rosensalbe,

daß es eine weiße, mit der Zeit gelbwerdende Salbe werde.

Der Zusatz der kohlensauren Magnesia bezweckt die beim Ranzigwerden des Fettes sich bildende Säure zu neutralisiren, damit diese nicht zerlegend auf das Jodsalz einwirke und das ausscheidende Jod die Salbe gelb färbe, welche mit frischem Fette gemischt völlig weiß erscheint. Daß zur Bereitung der Jodsalbe frisches Rindermark vorzüglich geeignet sey, ist bei Kali hydroiodicum bereits erwähnt worden.

\*Unguentum Linariae. Leinkrautsalbe.

Nimm: zerstoßenes frisches Leinkraut ein Pfund,  
Schweineschmalz zwei Pfund.

Koche bei gelindem Feuer bis zur Verdampfung des Wäßrigen,  
dann presse aus.

Sie sey von grünlicher Farbe.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

\*Unguentum Majoranae (Butyrum Majoranae),  
Majoransalbe (Majoranbutter),  
von grüner Farbe.

\*\*Unguentum oxygenatum. Drygenirte Salbe.

Nimm: Schweineschmalz acht Unzen.

Ueber gelindem Feuer in einem irdenen Gefäße geschmolzen mische, unter fleißigem Agitiren, hinzu

Salpetersäure eine Unze.

Erkaltet bewahre sie in einem verschlossenen Gefäße auf.

Durch die Salpetersäure wird das Schweineschmalz in seiner Grundmischung verändert, wahrscheinlich in Del- und Talgsäure umgewandelt, und zugleich erhält es eine feste Consistenz. Bekannt ist die Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe, mit denen sie meistens das Welther'sche Bitter erzeugt. (Vergl. hierüber Liebig's Abhandlung in Schw. N. J. XIX. 1827. S. 373.)

Unguentum plumbicum seu saturninum. Bleisalbe.

(Ceratum Saturni. Bleicerat.)

826 Unguent. Resinae Pini Burg. — Rorism. comp.

Nimm: einfache Salbe drei Pfund,  
Bleiessig drei Unzen.  
Mische genau, daß es eine weiße Salbe werde.

Das ursprüngliche Unguentum nutritum, welches durch die zweckmäßigere Bleisalbe verdrängt worden ist, wurde aus 3 Th. aufse feinste geriebener Bleiglätte, 1 Th. Essig und 2 Th. Baumöl in der Kälte oder über schwachem Kohlenfeuer durch fortgesetztes Agitiren bis zur gehörigen Consistenz und Farbe bereitet.

Unguentum Resinae Pini Burgundicae. Burgundische Harzsalbe.

(Loco Unguenti Althaeae. Statt der Altheesalbe.)

Nimm: gewaschenes Schweineschmalz acht Pfund,  
gelbes Wachs,  
burgundisches Harz, von jedem ein halb Pfund.  
Geschmolzen colire, daß es eine gelbliche Salbe werde.

Das Unguentum flavum der bisherigen Pharmacopöe, damals die Stelle der Altheesalbe vertretend, unterscheidet sich von der burgundischen Harzsalbe allein dadurch, daß es durch Kurfume gelb gefärbt wurde; zu welchem Ende die 8 Pfund Schweineschmalz mit 2 Unzen Kurfumepulver und 4 Unzen Wasser bis zur Verdampfung der Feuchtigkeit gekocht, und dann mit dem Wachs und dem Harze zusammengeschmolzen wurden.

Unguentum Rorismarini compositum. Zusammen-  
gesetzte Rosmarinsalbe.

(Unguentum nervinum. Nervensalbe.)

Nimm: frisches Rosmarinkraut ein Pfund,  
frischen Majoran,  
frische Raute, von jedem ein halbes Pfund,  
Lorbeeren,  
Bertramwurzel, von jedem drei Unzen.

Zerstoßen und zerschnitten setze hinzu  
gewaschenes Schweineschmalz vier Pfund,  
Hammelalg zwei Pfund.

Koche bei gelindem Feuer, bis das Wäßrige verzehrt ist. In  
der ausgepreßten Colatur schmelze

gelbes Wachs ein halb Pfund.  
Vom Feuer entfernt und wieder erkaltet mische hinein

Unguentum rosatum — sulphuratum comp. 827

Rosmarindl,

Wachholderbeeren dl, von jedem drei Unzen.

Sie sey gelbgrün.

Die Salbe muß in einem gut verbundenen Gefäße aufbewahrt werden, damit sich nicht die ätherischen Bestandtheile verflüchtigen.

Unguentum rosatum. Rosensalbe.

Nimm: Schweineschmalz, in Rosenwasser gewaschen,  
acht Unzen,  
weißes Wachs zwei Unzen.

Bei schwachem Feuer geschmolzen und wiedererkaltet mische in einer hölzernen Schale allmählig hinzu

Rosenwasser zwei Unzen.

Durch gutes Agitiren werde es eine höchst weiße Salbe.

Unguentum simplex. Einfache Salbe.

Nimm: gewaschenes Schweineschmalz acht Unzen,  
weißes Wachs zwei Unzen.

Bei gelindem Feuer geschmolzen und wiedererkaltet agitire sie in einer hölzernen Schale mit

zwei Unzen gemeinem Wasser,

daß es eine höchst weiße Salbe werde.

\*\*Unguentum Styracis. Storaxsalbe.

Nimm: flüssigen Storax,  
Elemi,

gelbes Wachs, von jedem acht und eine halbe  
Unze,

Geigenharz zwei Unzen,

Baumdl zwei und ein halbes Pfund.

Bei gelinder Wärme geschmolzen werden sie durch Berg colirt.

Unguentum sulphuratum compositum. Zusammen-  
gesetzte Schwefelsalbe.

(Unguentum ad Scabiem. Krätzsalbe.)

Nimm: gereinigten Schwefel,

vom Krystallisationswasser befreien und gepulverten

828 Unguentum sulphur. simplex — Terebinthinae

weißen Vitriol, von jedem zwei Unzen,

gewaschenes Schweineschmalz acht Unzen.  
Sie werden gemischt, daß es eine gelbliche Salbe werde.

Unguentum sulphuratum simplex. Einfache Schwefelsalbe.

Nimm: gereinigten Schwefel einen Theil,  
Schweineschmalz zwei Theile.  
Mische, daß es eine gelbliche Salbe werde.

Früher waren wohl noch andere gemischte Krähfalben im Gebrauche, z. B. Unguentum ad Scabiem Jasseri, aus: gereinigtem Schwefel fünf Unzen; gepulverten Lorbeeren und Alantwurzel, von jedem vier Unzen; gepulverter Braunwurzel (radix Serophulariae) zwei Unzen; gepulverter Bleiglätte zwei Unzen; gemeinem Terpenthin drei Unzen; Schweineschmalz vier Pfund; oder Unguentum ad Scabiem Anglicum, aus: gereinigtem Schwefel ein halb Pfund; gepulverter weißer Nieswurzel zwei Unzen; Salpeter eine Drachme; weicher grüner Seife ein halb Pfund; Schweineschmalz anderthalb Pfund.

\*Unguentum Tartari stibiati. Spießglanzweinstein-salbe. Brechweinsteinsalbe.

Nimm: außs feinste zerriebenen Spießglanzweinstein eine halbe Unze,  
gewaschenes Schweineschmalz zwei Unzen.  
Mische sie außs genaueste, daß es eine sehr weiße Salbe werde.

\*Unguentum Terebinthinae. Terpenthinsalbe.

(Unguentum digestivum. Digestivsalbe.)

Nimm: Venetischen Terpenthin zwölf Unzen,  
reinsten gemeinen Honig vier Unzen,  
frisches Baumöl drei Unzen,  
gepulverte glänzende Aloë eine Unze.  
Sie werden genau gemischt, daß es eine bräunliche Salbe werde,  
die vor dem Dispensiren von neuem gemischt werden muß.

## \*Unguentum Zinci. Zinnsalbe.

(Unguentum de Nihilo.)

Nimm: Auf nassem Wege bereitetes Zinkoxyd eine Drachme,  
einfache Salbe neun Drachmen.

Sie werden innigst gemischt, daß es eine sehr weiße Salbe werde.

## \*\*Urea. Harnstoff.

Der Harnstoff, von Bouelle zuerst 1773 als *Extractum saponaceum urinae* unterschieden, macht einen wesentlichen Bestandtheil des Harns der Menschen, Löwen, Lieger, Biber, Nashorn, Elephanten, Pferde, Esel, Kameele, Kühe, Kaninchen, Schweine und Frösche aus. Er ist in unserer Zeit als Heilmittel angewendet worden, und scheint harntreibende Kräfte zu besitzen, übrigens aber auf den Organismus nicht nachtheilig einzuwirken. Laennec hat bei einem therapeutischen Versuche an einem Wassersüchtigen, dem er täglich eine Drachme Harnstoff gab, ihn sehr nützlich gefunden, denn nach dritthalb Monaten wurde der Kranke gesund aus dem Spital entlassen.

Um den Harnstoff darzustellen, wird frisch gelassener Harn von gesunden Menschen gelind bis zur Syrupsdicke abgedampft. Diesen Syrup vermischt man mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., rührt die Mischung um, und setzt sie in ein Bad von Eiswasser, wobei der salpetersaure Harnstoff in Krystallen anschießt. Diese Krystalle wäscht man mit eiskaltem Wasser, läßt sie abtropfen und trocknet sie zwischen Fließpapier ab. Dann löst man die Krystalle wiederum in Wasser auf, setzt ihnen eine hinlängliche Quantität kohlensaures Kali zu, um die Salpetersäure zu neutralisiren; das salpetersaure Kali wird durch Krystallisation abgeschieden, der flüssige Harnstoff mit thierischer Kohle in einen Teig verwandelt, mit kaltem Wasser digerirt, filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme concentrirt; Alkohol nimmt dann nur den einfachen Harnstoff auf, den man durch gelindes Verdampfen krystallisirt.

Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen Prismen, die durchsichtig, farblos und von Perlmutterglanze sind. Er hat einen eigenthümlichen, aber nicht harnartigen Geruch. Spec. Gew. 1,55. Er reagirt weder auf Lackmus: noch auf Kurkumepapier; in der atmosphärischen Luft erleidet er keine Veränderung, außer daß er bei sehr feuchter Witterung schwach deliquescirt. In starker Hitze schmilzt er, wird zum Theil zerfest, und zum Theil ohne alle Veränderung sublimirt. Der Harnstoff ist sehr auflöslich in Wasser; Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur an 20 Proc. auf, kochender Alkohol bedeutend mehr als sein eigenes Gewicht; beim Erkalten scheidet er krystallinisch aus. Die feuerbeständigen Alkalien und alkalischen Erden zersetzen ihn. Er verbindet sich mit den meisten Metalloryden, und bildet mit der Salpeter- und Drallsäure krystallinische Zusammensetzungen.

Der Harnstoff besteht nach Prout, nach Berard, nach Fourcroy  
und Bauquelin

aus Stickstoff	46,650	45,2	32,5
Kohlenstoff	19,975	18,9	14,7
Wasserstoff	6,650	9,7	13,5
Sauerstoff	26,650	26,2	59,5
	99,925	100,0	100,0

Prout wandte Harnstoff zu seiner Analyse an, der bei  $93^{\circ}$  im luftleeren Raume mittelst Vitriol ausgetrocknet war, seine Analyse kann als die richtigste gelten, und wir können demnach den Harnstoff als zusammengesetzt ansehen aus 1 Doppelat. Stickstoff ( $= 177,036$ ); 1 At. Kohlenstoff ( $= 76,437$ ); 2 Doppelat. Wasserstoff ( $= 24,959$ ) und 1 At. Sauerstoff ( $= 100,000$ ), wonach er die stöchiometrische Zahl erhielt:  $\text{NCH}^2\text{O} = 378,432$ . Berechnen wir hieraus die Zusammensetzung des Harnstoffs, so ergibt sich folgendes Verhältniß der Bestandtheile: Stickstoff 46,78; Kohlenstoff 20,20; Wasserstoff 6,59; Sauerstoff 26,43.

Da die Bereitung des reinen Harnstoffs in größern Mengen zu medicinischer Anwendung kostspielig ist, und auch nur bei Frostkälte das oben angegebene Verfahren befolgt werden kann, so hat Buchner (Meyert. XXIII. 1826. S. 426.) ein weingeistiges Harnextract zur Anwendung empfohlen, welches folgendermaßen bereitet wird: Frisch gelassener Harn von jungen völlig gesunden Menschen wird sogleich zur Syrupsconsistenz abgedampft. Da aber der Harnstoff beim Siedepunkte des Wassers äußerst leicht zerfällt wird, und kohlen-saures und essig-saures Ammoniak von sich giebt, so muß beim Abdampfen keine Siedehitze angewendet werden, sondern das Abdampfen muß im Sand- oder Wasserbade bei einer Temperatur von  $50 - 60^{\circ}$  N. geschehen. Der abgedampfte Harn ist braun und übelriechend. Man übergießt jetzt die Masse in einem Kolben mit der 4 - 6fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes, worin sich der Harnstoff, nebst dem Farbestoffe, der Milchsäure und einigen Salzen auflöst. Die Auflösung wird filtrirt, und mit gepulverter Knochenkohle unter öfterm Umschütteln einige Zeit lang in Digestion gestellt, um den üblen Geruch zu entfernen. Die Menge der Kohle läßt sich im Allgemeinen kaum bestimmen, weil der Harn und die Knochenkohle nicht immer gleiche Beschaffenheit besitzen; ein Ueberschuß an Kohle scheint indessen nichts zu schaden. Die Flüssigkeit wird hierauf abfiltrirt, und in flachen Porzellan- oder Glascshalen zur Verdampfung des Alkohols in mäßige Wärme gestellt. Das Abdestilliren aus einer Retorte, um den Alkohol wieder zu gewinnen, ist nicht rathsam, weil dabei die Temperatur bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt werden müßte. Am besten wird die Masse nur so weit abgedampft, bis sie anfängt körnig zu werden und Honigconsistenz erlangt hat, worauf man sie sogleich noch warm in luftdicht zu verschließende Gefäße bringt und so aufbewahrt. Dieses geistige Harnextract ist zwar kein reiner Harnstoff, es enthält Milchsäure, milchsäure und salzsaure Salze nebst Farbestoff, allein da diese Ne-

benbestandtheile die arzneiliche Wirksamkeit des Präparats nicht nur nicht zu beeinträchtigen, sondern sogar zu erhöhen scheinen, und da sich der Harnstoff ungemein leicht zersetzt, so möchte eine weitere Reinigung überflüssig seyn; am allerwenigsten rath Buchner den Harnstoff mittelst Salpetersäure zu reinigen, weil er dadurch so sehr modificirt werden könnte, daß sogar Blausäure gebildet würde, und das Präparat sehr schädliche Eigenschaften annehmen könnte. Nur wenn das Extract noch einen widerlichen Harngeruch besitzt, muß man es wieder in Alkohol auflösen, und zum zweitemale mit Knochenohle reinigen. Es muß, wie schon erwähnt, in luftdicht verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Der Harnstoff, oder vielmehr das geistige Harnextract ist wegen seines reichen Gehalts an Stickstoff auch in der Harnruhr versucht worden.

### Vinum Colchici. Zeitlosenwein.

Nimm: frische Zeitlosenwurzel zwei Unzen.

Zerschnitten setze hinzu

spanischen Wein vier Unzen.

Digerire bis er eine braune Farbe angenommen haben wird, dann presse aus und filtrire.

Er sey klar.

Wo die frische Zeitlosenwurzel nicht zu haben ist, kann der Zeitlosenwein aus dem Saamen nach folgender Vorschrift bereitet werden: zwei Unzen Zeitlosensaamen werden mit zwölf Unzen spanischem Wein 8 oder 10 Tage gelind digerirt, dann ausgepreßt und klar geseiht.

### \* Vinum ferruginosum seu martiatum. Eisenwein. Stahlwein.

Nimm: zerbrochenen Eisendraht zwei Unzen,

Zimmtcassia eine Unze,

Rheinwein zwei Pfund.

Digerire einige Tage hindurch, unter öfterm Umschütteln des Gefäßes, dann filtrire.

Der Rheinwein, vor allen andern Weinen reich an Weinsäure, ist sehr geeignet, das mit ihm in Berührung gebrachte Eisen in der Digestionswärme aufzulösen. Die Menge des aufgelösten Eisens entspricht demnach der Menge der im Weine enthaltenen Weinsäure; da diese aber in den verschiedenen Jahren verschieden ist, so wird auch der Stahlwein nicht stets gleichförmig ausfallen, sondern bald mehr bald weniger Eisen aufgelöst enthalten. Die Menge des in einem bestimmten Quantum Wein aufgelösten Eisens läßt sich dadurch bestimmen, daß man den Stahlwein mit Salpeter-

832 Vinum stibiatum — Zincum oxydatum

fäure kocht, abraucht, in ungesäuertem Wasser wieder auflöst, mit Ammoniak niederschlägt, und den rothbraunen Niederschlag, Eisenoryd, wägt, aus welchem sich die Menge des metallischen Eisens leicht berechnen läßt.

Auf Kupfergehalt wird der Stahlwein wie die übrigen Eisenpräparate geprüft.

Vinum stibiatum. Spießglanzwein.

(Aqua benedicta Rulandi. Vinum Antimonii Huxhami.)

Nimm: Spießglanzweinstein vier u. zwanzig Gran,  
Malagawein zwölf Unzen.

Löse auf, filtrire und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Zincum oxydatum. Zinkoryd.

(Flores Zinci. Zinkblumen. Oxydum zincicum.)

Nimm: Zink in Stückerchen, soviel du willst.

Schütte es in einen hinreichend weiten und hohen Tiegel, so daß das hineingebrachte Zink nur den vierten Theil des Tiegels anfüllt. Den Tiegel stelle zwischen glühende Kohlen und sache das Feuer an, bis das Metall fließt und endlich in Flamme ausbricht. Dann bedecke den Tiegel mit einem andern, wobei aber der Zutritt der Luft nicht gänzlich ausgeschlossen ist. Wenn die Flamme erlöscht ist, werde der bedeckende Tiegel entfernt, und das weiße leichte Dryd mit einem eisernen Löffel herausgenommen, welche Operation so lange wiederholt wird, als das Zink, nach Entfernung des Tiegels und nach Befreiung der Oberfläche vom Dryde, in Flamme ausbricht. Das gesammelte Dryd bringe durch Schlemmen ins feinste Pulver, trockne und bewahre es in einem gut verstopften Glase auf.

Zincum oxydatum via humida paratum. Auf nassem Wege bereitetes Zinkoryd.

Nimm: getrocknetes schwefelsaures Zink neun Theile,  
gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali einen  
Theil.

Gemischt glähe sie in einem Tiegel, bis die filtrirte Auflösung einer herausgenommenen kleinen Probe, auf den Zusatz von Galläpfelinctur und Aetzammoniakflüssigkeit, einen weißlichen nicht

mit der Zeit in die violette Farbe übergehenden Niederschlag fallen läßt. Nach dem Erkalten sondere die zurückbleibende Masse von dem Tiegel, zerreibe und mische sie mit

dem Zehnfachen heißen gemeinen Wassers, und digerire unter öfterm Umschütteln, daß das Auflösliche gelöst und das Eisen, wenn von demselben noch ein Wenig in der Auflösung vorhanden ist, abgeschieden werde. Dann filtrire. Der klaren Flüssigkeit setze hinzu

gereinigtes kohlensaures Natron, in einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers aufgelöst,

so lange als dadurch ein Niederschlag hervorgebracht wird. Dieser werde gut ausgewaschen, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel geglüht, bis irgend eine Säure auf einen kleinen mit Wasser gemischten Theil gegossen kein Aufbrausen hervorbringt. Dann bringe ihn noch warm in ein Glas, und bewahre ihn in demselben gut verschlossen auf.

Es sey ein sehr weißes, im Glühen gelbes Pulver, ungeschmackhaft, geruchlos, weder Eisen noch Kohlensäure, welche auf die oben angezeigte Weise ermittelt werden, enthaltend, von Cadmium, Kupfer und Blei, die in der mit Schwefelsäure bewirkten Auflösung wie in dem schwefelsauren Zinke aufgefunden werden können, frei.

Heilf lehrte zuerst 1755 die bessere Bereitungsart des weißen Zinkoxyds durchs Erhitzen des Zinks im Schmelztiegel. Jedoch scheint es außer Zweifel zu seyn, daß schon früher andere Chemiker schlechtere Verfahrensarten kannten, Zinkoxyd zu bereiten. Später war v. Crell, 1776, der erste, welcher vorschlug, das Zinkoxyd aus dem schwefelsauren Zinkoxyde mittelst Alkalien auszuscheiden, wozu van Mons das Alkali anzuwenden rieth. Die Herausgeber der Pharmacopoea Borussica von 1799 schrieben hierzu das kohlensaure Kali vor. Indessen stimmte der auf diese Weise erhaltene Niederschlag nicht mit dem durchs Glühen bereiteten Zinkoxyde überein, es wurde also in der neuen Auflage der Pharmacopoe von 1804 vorgeschrieben, den erhaltenen Niederschlag nach gehörigem Auslüssen durchs Glühen von der Kohlensäure zu befreien. Da aber der gereinigte schwefelsaure Zink gewöhnlich noch eisenhaltig ist, welches Metall gleichfalls durch das Alkali ausgeschieden wird, und beim Glühen des Zinkoxydes demselben eine bleibende gelbe Farbe ertheilt, so wurde in der dritten Ausgabe der preussischen Pharmacopoe vom Jahr 1815 das Verfahren dahin abge-

Du Røis preuß. Pharmak. II.

ändert, daß zu 9 Th. Schwefelsauren Zinkoxyds 1 Th. salpetersaures Kali gemischt und mit einander geglüht werden sollten. Unsere jetzige Pharmakopöe hat sowohl das auf trockenem als auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd aufgenommen, und bei dem letzteren gleichfalls das Glühen mit Salpeter vorgeschrieben. Bucholz (Almanach für 1816. S. 114.) hat diese Vorschrift richtig und praktisch gefunden, er verlangt aber, daß das Gemenge aus Schwefelsaurem Zink und Salpeter bis zum Weißglühen erhitzt werden solle. Eine solche Hitze kann aber ohne besondere Vorrichtung nicht erlangt werden, und daß das Glühen der Mischung in den gewöhnlichen Windöfen nicht den Zweck vollständig habe erreichen lassen, dafür sprechen die mancherlei Vorschläge, die von verschiedenen Ebenitzern zur Entfernung alles Eisens aus dem Schwefelsauren Zinkoxyde gethan worden sind. Wenn nun auch mir selbst die völlige Ausscheidung des Eisens auf dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Wege schon früher nicht gelungen, so habe ich doch jetzt wiederholentlich diese Methode befolgt, und das Gemenge aus Schwefelsaurem Zinkoxyde und Salpeter, selbst mit einem vermehrten Gehalte an letzterem, einem mehrstündigen Rothglühfeuer in einem gewöhnlichen Windöfen ausgesetzt, jedoch auch jetzt den vorgesezten Zweck vollständig nicht erreichen können. Zwar zeigte die rothe Farbe der geglühten Masse, daß Eisenoxyd ausgeschieden worden sey, die filtrirte Auflösung war jedoch nicht völlig eisenfrei, sondern durch Gallustinctur wurde in derselben Eisengehalt, wenn gleich ein geringer, angezeigt. Unsere Pharmakopöe verlangt, daß Gallustinctur und Ammoniak, zu derselben Portion Auflösung hinzugesetzt, einen weißlichen Niederschlag hervorbringen sollen, indessen wird aus dem reinsten Schwefelsauren Zinkoxyde auf diese Weise sogleich ein gefärbter Niederschlag erhalten, wenn etwas mehr Ammoniak, als gerade zur Fällung des Zinkoxyds erforderlich ist, zugesetzt worden, was nicht eintritt, oder doch nur in einem schwächeren Grade, wenn zu der filtrirten Zinkauflösung erst Ammoniak und dann Gallustinctur hinzugesetzt worden; auch bleibt über dem grünbräunlich oder bräunlich gefärbten Niederschlage eine gefärbte Lauge stehen. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens wurde bald gefunden, als mit reinem destillirtem Wasser stark verdünnte Gallustinctur mit Ammoniak versetzt wurde, wo sogleich, vermöge der Einwirkung des Ammoniaks auf den Farbstoff in der Gallustinctur, die Flüssigkeit eine dunkle Farbe annahm. Ich halte daher dafür, daß die Gallustinctur allein, ohne Zusatz der Ammoniakflüssigkeit, am besten geeignet sey, auch den geringsten Rückhalt von Eisen in dem Schwefelsauren Zinkoxyde anzuzeigen, wenn man nur nicht in dem ersten Augenblicke die Wirkung wahrnehmen will, sondern die mit Gallustinctur versetzte Zinkauflösung einige Zeit stehen läßt, wo auch bei dem geringsten Eisengehalt die violettrothliche Färbung der Flüssigkeit eintreten wird.

Bucholz hat indessen das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren praktisch gefunden, nur soll nach ihm das Gemenge aus Schwefelsaurem Zinkoxyde und Salpeter bis zum Weißglühen erhitzt werden. Es wur-

den daher die schon früher mehrere Stunden im Windofen rothgeglühten Gemenge vor die Schmiedesse gebracht, und bis zum anhaltenden Weißglühen erhitzt, beide gaben zwar mit Gallustinctur und Ammoniak versehen einen weißlichen Niederschlag, der sich jedoch nach und nach färbte, noch deutlicher aber zeigte die Gallustinctur allein, daß noch beide Gemenge, dasjenige jedoch, welches mit mehr Salpeter geglüht worden war, weniger Eisen enthielten, denn beide Auflösungen nahmen nach einiger Zeit eine violettrothe Farbe an, und ließen nach noch längerer Zeit einen eben so gefärbten Bodensatz ausscheiden. *Franck* hatte empfohlen, fein granulirtes Zink in Acetum concentratum aufzulösen, und das hieraus gewonnene krystallisirte essigsaure Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron zu präcipitiren. Während nämlich das essigsaure Zinkoxyd krystallisirt, bleiben alle übrigen Metalle in der Auflösung zurück. Das bei der Präcipitation gewonnene essigsaure Natron könne zur Bereitung der Essigsäure angewendet werden. *Körte* (*Buchn. Repert.* XXVII. S. 578.) zeigte aber, daß diese Methode nicht zum Zwecke führe, und zugleich fand er, daß die Schwefelsäure vorzugsweise mit dem Zinkoxyde eine Verbindung eingehe, ehe sie auf das ihr dargebotene Eisenoxyd wirkt, wodurch man also ein eisenfreies schwefelsaures Zinkoxyd erhalten könne, wenn man nämlich die schwefelsaure Auflösung nur so lange von dem Unaufgelösten abgießt, als sie noch nicht durch Gallustinctur geprüft sich eisenhaltig zeigt, doch sey das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren zweckmäßiger. *Herрманн* (*Schw. N. J.* XVI. S. 249.) hat folgendes Verfahren empfohlen: Schlessisches Zinkoxyd oder metallisches Zink wird in Schwefelsäure aufgelöst und der Lösung etwas Ueberschuß an Säure zugesetzt. Durch die filtrirte Lauge wird so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet (aus der neutralen Zinkauflösung wird nämlich ein Theil Zink niedergeschlagen, bis die Auflösung bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist), als noch ein gelber oder brauner Niederschlag entsteht (Kadmium, Blei und Kupfer). Dieser Niederschlag wird getrennt, und so viel basischer Chlorkalk zugesetzt, als zur Ausscheidung des Eisens und Mangans nöthig ist. Die Lauge wird nun filtrirt, und in Porzellangefäßen zur Krystallisation abgeraucht. Das Krystallisiren des Salzes ist nothwendig, theils um den schwefelsauren Kalk zu scheiden, theils um die geringe Menge Mutterlauge zu trennen, welche gewöhnlich Kobalt und Nickel enthält. Der von Gyps getrennte aufgelöste schwefelsaure Zink wird durch reines kohlensaures Natron zerlegt, etwas Ueberschuß davon zugesetzt, um den mit niedergefallenen basisch-schwefelsauren Zink zu zerlegen, das Oxyd gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Gegen dieses Verfahren hat *Weltmann* (*Berl. Jahrb.* XXIX. 2. 1827. S. 59.) eingewendet, daß, wie spätere Erfahrungen gelehrt haben, verschiedene Kalkformationen einen Gehalt an Bittererde zeigen, wodurch (sowie auch dadurch, daß ein etwas zu reichlicher Zusatz von Chlorkalk auch Zinkoxyd niederschlägt) die Anwendung dieser Methode beeinträchtigt werde. Er empfiehlt dagegen die schwefelsaure Zinkauflösung durch Schwefelwasserstoffgas

vom Kadmium u. s. w. zu befreien, die filtrirte Lauge einige Tage leicht bedeckt stehen zu lassen, bis die Geruchlosigkeit das gänzliche Zerfallen des überschüssig zugesetzten Schwefelwasserstoffes andeutet; dann mischt man die Flüssigkeit mit Chlornasser, fällt die schwefelsauren Mangan- und Eisenverbindungen durch kadmiumfreies Zinkoxyd, und gewinnt durch Krystallisation den reinen schwefelsauren Zink. *Greve* (*Brandes's Archiv* XXII. S. 40.) fand, daß das nach *Herrmann's* Methode bereitete Zinkoxyd mehr oder weniger Kalk enthalte, weil der Gyps beim Lösen des schwefelsauren Zinks, selbst in der geringsten Menge Wasser, zum Theil mitgelöst wird. Er versetzt daher die durch Schwefelwasserstoffgas von andern Metallen gereinigte Lösung mit kohlensaurem Natron, bis sich etwas Zinkoxyd niederschlägt, und leitet dann Chlorgas durch, bis keine Abscheidung von Eisen mehr erfolgt. Der nachher mit Natron bewirkte Niederschlag wird gut ausgewaschen, und dann noch, um das etwa gebildete basisch-schwefelsaure Zinkoxyd zu entfernen, so lange mit Wasser ausgekocht, bis das abfiltrirte keinen Schwefelsäuregehalt mehr zeigt. (Das basische schwefelsaure Zinkoxyd kann durch Auskochen nicht völlig entfernt werden. D.) In der von *Karsten* besorgten Ausgabe von *Fischer's* Handbuch der pharmaceutischen Praxis 1826. S. 469. wird vorgeschrieben, das schwefelsaure Zinkoxyd mit einer Kalklauge so lange zu versetzen, bis sich die Auflösung stark zu trüben anfängt, worauf man Chlorgas durch die Auflösung streichen läßt, um alles Eisen abzuschneiden. Zeigt sich nun bei einem Zusatze von etwas Kali ein ganz reiner weißer Niederschlag, so wird das Kadmium, wenn es vorhanden seyn sollte, durch Schwefelwasserstoffgas als ein gelber Niederschlag entfernt, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, und nun das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron niederschlägt. *Geiger* (*Handb. der Ph.* 1827. S. 512.) schreibt vor, daß zur Entfernung des Eisens das schwefelsaure Zinkoxyd eine Zeitlang mit Zinkoxyd gekocht werden solle, bis die Reagentien die Reinheit des Salzes ausweisen. Zu lange dürfe jedoch die Digestion mit metallischem Zink und Zinkoxyd nicht fortgesetzt werden, sonst entsteht schwerlösliches basisches schwefelsaures Zinkoxyd. Oder man glühe das trockne Salz mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  salpetersauren Zinkoxyds oder salpetersauren Baryts, koche die trübe, wäßrige Lösung kurze Zeit und krystallisire das Filtrat. Nach von mir angestellten Versuchen kann ein völlig reines Zinkoxyd durch folgendes Verfahren dargestellt werden: Eine beliebige Menge käufliches metallisches Zink wird in einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Auflösung mit metallischem Zink mehrere Wochen hindurch in Berührung gelassen, wozu ich Zinkreifen, von gewalztem Zinkblech geschnitten, anwende, die so in die Auflösung gestellt werden, daß der obere Theil derselben aus der Flüssigkeit herausragt. Hierdurch werden, wie auch unsere Pharmatopöe bei *Zincum sulphuricum* angebr., alle fremdartigen Metalle bis auf etwas Eisen niedergeschlagen, wenn die Einwirkung des metallischen Zinks nicht zu früh unterbrochen worden. Hierauf wird die Zinkauflösung klar filtrirt, und in dieselbe, zur

größeren Sicherheit, wenn sie noch etwa Kadmium enthalten sollte, Schwefelwasserstoffgas geleitet. Entsteht ein Niederschlag, so wird die Flüssigkeit abfiltrirt, und jetzt mit einer Abkochung von Galläpfeln präcipitirt. Je geringer der Eisengehalt ist oder wird, desto längerer Zeit bedarf es zur Entstehung und Ablagerung des Niederschlages, und mit diesem Zusetzen des Galläpfelabsud's wird so lange fortgefahren, bis derselbe im Ueberschusse in der Flüssigkeit enthalten ist, wodurch man die Gewißheit erlangt, daß durchaus alles Eisen abgeschieden worden. Zu dieser Abscheidung des Eisens kann auch jede andere gerbstoffhaltende Substanz angewendet werden, und so ist z. B. mit Abkochungen von der Tormentillwurzel ein durchaus genügendes Resultat erhalten worden. Die mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit wird durch ein Filtrum von dem Niederschlage geschieden, zur Trocke verdampft, und in einem Tiegel zur Zerstörung der vegetabilischen Stoffe gegläht. Der kohlige Rückstand wird mit destillirtem oder bei größeren Mengen mit Regen- oder Flußwasser aufgeweicht und die Auflösung auf ein Filtrum gegeben, durch welches sie völlig farblos durchgeht. Diese enthält nun völlig reines schwefelsaures Zinkoxyd, und kann sogleich zur Bereitung eines reinen Zinkoxyds oder zur Darstellung eines reinen krystallisirten schwefelsauren Zinkoxyds benutzt werden, welches letztere, wenn es vorrätzig gehalten wird, den Vortheil gewährt, daß aus demselben in kurzer Zeit das reine Zinkoxyd bereitet werden kann.

Zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxydes ist das kohlen-saure Natron vorgeschrieben worden, und dieses verdient vor dem kohlen-sauren Kali nicht allein deswegen den Vorzug, weil es mit der Schwefelsäure ein leichter auflösliches Salz als das Kali giebt, sondern auch deswegen, weil letzteres fast nie von Kiesel-erde frei ist, diese dann gleichfalls ausgeschieden wird, sich dem niedergeschlagenen Zinkoxyde beimengt, und beim Glühen mit demselben zusammensintert, daher dann das Zinkoxyd nicht so locker bleibt, sondern hart und körnig wird. Will man jeder Verunreinigung mit Kiesel-erde vorbeugen, so muß die Präcipitation nicht in einem gläsernen Gefäße, sondern am besten in einer Porzellan-schale vorgenommen werden. Es muß also Natron als Fällungsmittel angewendet, und dieses bis zur völligen Zersetzung der schwefelsauren Zinkauflösung hinzugesetzt werden, so daß also die zuletzt zugesetzten Antheile von der Natronauflösung keinen Niederschlag mehr erzeugen. Hierbei verbindet sich nämlich das Natron, wegen näherer chemischer Verwandtschaft, mit der Schwefelsäure, und das von dieser abgeschiedene Zinkoxyd mit der Kohlen-säure, die an das Natron gebunden war, es entstehen also zwei neue Salze, nämlich schwefelsaures Natron und kohlen-saures Zinkoxyd, ersteres bleibt, als ein leicht auflösliches Salz, in der über dem sich bildenden Niederschlage, der das kohlen-saure Zinkoxyd ist, stehenden Flüssigkeit aufgelöst, die noch das im Ueberschusse zugesetzte kohlen-saure Natron enthält. Während des Fällens entsteht aber auch Aufbrausen, und dieses zeigt, daß nicht alle Kohlen-säure aus dem kohlen-sauren Natron von dem Zinkoxyde gebunden werde, daher denn auch das niederge-

fallene kohlen saure Zinkoxyd nach Verhältniß weniger Kohlen säure enthält als das kohlen saure Natron, es besteht nämlich im getrockneten Zustande nach Berzelius aus 73,15 Zinkoxyd, 14,72 Kohlen säure und 12,13 Wasser, ist also wasserhaltiges kohlen saures Zinkoxyd. Da aber auch etwas Schwefel säure mit in den Niederschlag eingeht, gleichsam ein basisches schwefel saures Zinkoxyd zu Boden fällt, so muß das kohlen saure Natron in geringem Ueberschusse zugesetzt, und der Niederschlag umgerührt werden, um diesem wieder die Schwefel säure zu entziehen; doch scheint auch, nach Berzelius, der Niederschlag bei Ueberschusse an Natron von diesem etwas mitzunehmen. Die über dem Niederschlage stehende Lauge wird als unbrauchbar weggegoßen, der Niederschlag aber mit vielem Wasser ausgewaschen, dadurch von allen salzigen Theilen befreit, getrocknet und in einem bedeckten Tiegel so lange geglüht, bis eine herausgenommene kleine Probe in verdünnte Schwefel säure geschüttet kein Aufbrausen mehr hervorbringt, sondern sich ruhig in der Säure auflöst. Durch dieses Glühen verliert nämlich der Niederschlag sowohl seine Kohlen säure als sein Wasser, und es bleibt reines Zinkoxyd zurück. Es leuchtet also ein, daß der geglühte Niederschlag wesentlich von dem nicht geglühten verschieden sey, und auch in seinen Wirkungen verschieden seyn müsse. Da nun ein geringer Rückhalt an Eisen dem Zinkoxyde bei dem Glühen eine gelbe Farbe ertheilt, so mag das Glühen vielleicht bisweilen unterlassen worden seyn, so daß das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd nicht dieselbe medicinische Wirksamkeit gezeigt hat, wie das durchs Brennen dargestellte, woyon auch wohl darin der Grund zu suchen seyn möchte, daß das Zinkoxyd, wenn es noch etwas kohlen saures Natron enthält, sey es, daß der Niederschlag nicht gehörig ausgewaschen worden, oder daß er von dem überschüssig zugesetzten Natron etwas mitgenommen habe, bei dem Glühen zusammengeht, und gleichsam eine anfangende Verglasung erleidet, also nicht mehr gehörig locker bleibt. Die Aerzte haben sich also zum Theil wieder für die Bereitung des officinellen Zinkoxydes durch Brennen des metallischen Zinks erklärt, daher ist denn dieselbe gleichfalls in unserer Pharmacopöe aufgenommen, so daß Zinkoxyd sowohl auf trockenem als auf nassem Wege vorrätzig gehalten werden müssen. Um beide Präparate beim Verordnen zu unterscheiden, möchte es zweckmäßig seyn, das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd mit dem bisherigen officinellen Namen: Zincum oxydatum album, das durch Brennen bereitete Zinkoxyd aber mit dem Namen: Flores Zinci, Zinkblumen, zu bezeichnen.

Zur Bereitung der Zinkblumen stellt man einen heftigen Schmelztiegel in einer etwas geneigten Lage in einen Windofen zwischen glühenden Kohlen, bringt reinstes ostindisches Zink in denselben, läßt ihn schmelzen, und trägt zu verschiedenen Malen etwas Schwefel hinein, um die dem Zinke etwa beigemischten fremdbartigen Metalle zu verschlacken. Die sich bildenden Schlacken werden entfernt, und nun die Hitze bis zum starken Glühen verstärkt. Das schmelzende Zink bedeckt sich durch Aufnahme von Sauerstoff

mit einer Lage von grauem Suboxyd (1. Th. S. 1031.); wird diese Lage mit einem Spatel entfernt, so bricht das glänzende metallische Zink, wenn die Hitze stark genug ist, in Flammen aus, brennt mit blendender gelb-, grün- und bläulichweißer Flamme, und verwandelt sich dadurch in vollkommenes weißes Zinkoxyd. Ein Theil dieses Zinkoxyds erhebt sich in leichten wolligen Flocken in die Luft, die man sonst aufzufangen sich bestrebt, und mit dem Namen: philosophische Wolle (Lana philosophica) bezeichnete. Auch unsere Pharmakopöe schreibt daher vor, einen andern Tiegel überzudecken, jedoch so, daß der Zutritt der atmosphärischen Luft so wenig wie möglich abgehalten werde, in welchem sich die leichten Flocken ansetzen können. Größtentheils aber legt sich das Zinkoxyd als eine weiße lockere Masse im untern Tiegel an, die man von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel herausnimmt, und auf eine Kupferplatte zum Abkühlen legt. Durch dieses von Zeit zu Zeit stattfindende Herausnehmen des gebildeten Zinkoxyds kommt die Oberfläche des schmelzenden metallischen Zinks wieder von neuem mit der atmosphärischen Luft in Berührung, deren Sauerstoff sich unter Feuererscheinung mit dem metallischen Zink verbindet. Das mit dem Zinkoxyde zugleich herausgenommene metallische Zink wird nach dem Erkalten wieder in den Tiegel zurückgegeben, und der Oxydationsproceß so lange als es nöthig scheint unterhalten. Trägt man das auf diese Weise gebildete Oxyd sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Scheine. Sämmtliches erhaltenes Zinkoxyd wird durch Schlemmen mit Wasser von den beigemengten metallischen Zinktheilchen, die ihrer größeren specifischen Schwere wegen leichter zu Boden sinken, befreit und getrocknet.

Das Zinkoxyd ist ein weißes, lockeres, leichtes Pulver; beim Erhitzen wird es gelb, verliert aber während des Erkaltes diese Farbe wieder. Nach einigen Chemikern behält das stark geglühte Zinkoxyd auch nach dem Erkalten einen Stich ins Gelbliche, und F i r n h a b e r (Schw. N. J. XII. S. 243.) schrieb diese gelbliche Farbe einer theilweisen Zersetzung der Kohlensäure beim Glühen des kohlen-sauren Zinkoxydes zu; Brandes zeigte aber durch Glühen des kohlen-sauren Zinkoxydes in einer Glasröhre, daß weder Sauerstoff noch Kohlenoxydgas entwickelt werde, sondern reines kohlen-saures Gas; auch wird von andern Chemikern das Erscheinen der gelblichen Farbe bei einem völlig reinen Zinkoxyde auch nach dem stärksten Glühen in Abrede gestellt. Nach S c h i n d l e r soll die gelbliche Farbe eines eisenfreien geglühten Zinkoxyds von einem Mangangehalte herrühren. In sehr starker Glühhitze schmilzt das Zinkoxyd zu einem gelben Glase, und läßt sich in heftiger Weißglühhitze verflüchtigen. Es ist geschmacklos und in Wasser unlöslich, verbindet sich aber, wenn es aus den Salzausföngungen durch Alkalien niedergeschlagen wird, mit Wasser zu Zinkoxydhydrat. Mit den Säuren verbindet es sich zu den Zinkoxydsalzen. Auch von den kaustischen Alkalien wird es aufgelöst, und die Ausföngung giebt nach dem Abdampfen eine weiße glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht;

übrigens wird es sowohl von kauftischem als kohlenfaurem Ammoniak aufgelöst, und während des Abdampfens aus der letztern Auflösung niedergeschlagen. Nach *Firnhaber* (a. a. O.) ist nur das Zinkoxydhydrat, nicht das aus kohlenfaurem durch Glühen erhaltene Zinkoxyd, in Aetzkali und Aetzammoniak auflöslich. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwicklung aufgelöst, wenn es mit kauftischen Alkalien, besonders mit kauftischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kauftischem Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wäßrigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine große Verwandtschaft, so daß, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak, und eine Auflösung von Thonerde in kauftischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyde niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuß von einem oder dem andern Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreiche kommt eine Verbindung dieser beiden Körper in regelmäßigen Oktaëdern krystallisirt vor, in welcher die Thonerde 5mal soviel Sauerstoff enthält als das Zinkoxyd, und die nach *Gahn*, der sie entdeckte, den Namen *Gahnit* erhalten hat. Das Zinkoxyd besteht nach

<i>Thomson</i>	aus 80,51 Zink und 19,46 Sauerstoff
<i>Gay-Lussac</i>	— 80,38 — — 19,62 —
<i>Berzelius</i>	— 80,1 — — 19,9 —

Es ist demnach zusammengesetzt aus 1 At. Zink (= 403,226) und 1 At. Sauerstoff (= 100,000), erhält also die Zahl  $Zn = 503,226$ , woraus durch Rechnung 80,13 Zink und 19,87 Sauerstoff gefunden werden. Durch Kohle wird das Zinkoxyd in der Weißglühhitze zersetzt. An der Luft zieht es Kohlenensäure an; es muß also zum pharmaceutischen Gebrauche gleich nach dem Glühen in wohl verstopften Gefäßen aufbewahrt werden.

Ein reines Zinkoxyd muß völlig weiß und locker seyn; die gelbe Farbe des erhitzten Drydes muß bei dem Erkalten völlig verschwinden, und die Weiße des Pulvers unverändert seyn. Es muß geschmacklos seyn; in verdünnter Schwefelsäure, oder Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure sich völlig und ohne Aufbrausen auflösen; bei dem durch Präcipitation gewonnenen scheidet sich bisweilen etwas Kiesel Erde aus. Zeigt sich ein Aufbrausen während des Auflösens, so ist das Dryd entweder gar nicht, oder nicht genug gegläht, oder es kann auch etwas kohlenfaures Natron enthalten (siehe oben). *Schindler* (Buchn. Repert. XXXI. S. 20.) fand ein käufliches Zinkoxyd aus 59,33 Zinkoxyd; 12,00 Ammoniak; 14,66 Schwefelsäure und 13,33 Wasser bestehend, wonach dasselbe als ein basisch-schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak zu betrachten sey, erhalten durch Fällen der schwefelsauren Zinkauflösung durch Aetzammoniak. Dieses Doppelsalz ist unauflöslich, deshalb auch unschmackhaft; mit Aetzkali übergossen entwickelt es nur sehr langsam Ammoniak. Die durch etwas Säure angesäuerte Auflösung des Zinkoxyds darf durch Schwefelwasserstoff weder geschwärzt noch gefällt werden, sonst

ist sie blei- oder kupferhaltig; würde sie gelb gefärbt oder gefällt, so würde dies einen Kadmiumgehalt anzeigen. Dieses letztere Metall wird auch dadurch angezeigt, daß, wenn das der Löthrohrflamme ausgesetzte Zinkoxyd sich reducirt und wieder verbrennt, sich ein gelber Staub an der Kohle anlegt. Durch wasserstoffichweßiges Schwefelammonium muß die Auflösung rein weiß gefällt werden; ist der Niederschlag schwärzlich, und erlitt die angesäuerte Auflösung durch Schwefelwasserstoff keine Fällung und Färbung, so ist dies die sicherste Anzeige von Eisen. Die neutrale Auflösung muß mit Cyaneisenkalium einen weißen, ein wenig ins Gelbliche stehenden Niederschlag geben, fällt dieser bläulich aus, so war das Zinkoxyd eisenhaltig, ist er aber röthlich, so enthält es Kupfer. Ammoniak erzeugt in der neutralen Auflösung einen weißen Niederschlag, der bei überschüssig zugesetztem Ammoniak völlig wieder verschwindet, ohne braune Flocken von Eisenoxyd ausscheiden zu lassen. Erdige Beimischungen, als Kreide, Magnesia, Gyps u., bleiben bei der Auflösung des Zinkoxyds in Aetzkalilauge zurück.

Das Zinkoxyd wird sowohl innerlich als äußerlich angewendet; bei seinem Gebrauche müssen Säuren vermieden werden.

### Zincum sulphuricum. Schwefelsaures Zink.

(Vitriolum Zinci. Zinkvitriol. Sulphas zincicus cum Aqua.)

Nimm: in kleine Stückchen zerbrochenes Zink, soviel als gefällig ist.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge mit fünf Theilen gemeinen Wassers verdünnter roher Schwefelsäure.

Die Auflösung stelle mit einer zugesetzten neuen Menge Zink bei Seite, bis die fremdartigen Metalle niedergeschlagen seyn werden, ausgenommen ein wenig Eisen, welches auf diese Weise nicht abgeschieden werden kann. Dann filtrire, bringe sie nach den Regeln der Kunst in Krystalle, und bewahre diese getrocknet auf.

Sie müssen farblos, halbdurchsichtig, prismatisch, von zusammenziehendem metallischem Geschmade, an der Luft mit der Zeit zerfallend, in zwei und ein halb Theilen Wasser auflöslich, von Blei, Kupfer und Kadmium völlig frei seyn, was in der Auflösung, wenn sie mit Schwefelsäure und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gemischt ist, durch einen schwarzen, oder schwarzbraunen, oder citronengelben Niederschlag erkannt wird.

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist bereits im 14. Jahrhundert in Kärnten aus schwefelhaltigem Zinke bereitet worden; allein es läßt sich weder der Erfinder noch die Zeit der Erfindung angeben. Theophrastus Paracelsus, der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, behandelte schon den Zinkvitriol der Fabriken im aufgelösten Zustande mit geförntem Zinke, um ihn dadurch gereinigt darzustellen. Dieser gereinigte und krystallisirte Zinkvitriol führte lange den Namen Gilla Paracelsi, und wurde als Brechmittel gebraucht. 1755 entdeckte Brandt in Schweden die wahre Beschaffenheit des Zinkvitriols, und lehrte ihn auch künstlich aus Zink und Schwefelsäure zusammensetzen. Zu gleicher Zeit beschäftigte sich auch Hellot in Frankreich mit diesem Gegenstande.

Wenn zur Bereitung des schwefelsauren Zinkoxydes Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen wird, so erfolgt die Auflösung des Metalls in der Säure unter Erwärmung der Flüssigkeit und unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoffgas. Das metallische Zink kann als solches von der Schwefelsäure nicht aufgelöst werden, diese hat aber ein großes Bestreben, sich mit dem Zinkoxyde zu verbinden, das Zink wird also auf Kosten eines Antheils Wasser oxydirt, dessen Sauerstoff sich mit dem Zinke zu Zinkoxyd verbindet, dessen Wasserstoff aber entweicht. Daß die Verbindung zwischen Zinkoxyd und Schwefelsäure mit Erzeugung von Wärme erfolgt, hängt von der starken chemischen Verwandtschaft beider Körper ab. Wird die erhaltene schwefelsaure Zinkauflösung mit metallischem Zinke in Berührung gebracht, so entsteht hier, eben wegen der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyde, ein elektrischer Proceß, vermöge dessen die in der elektrischen Anordnung der Stoffe dem Sauerstoffe näher stehenden, also mehr negativ-elektrischen Metalle, Kupfer, Blei, Cadmium, durch das mehr positiv-elektrische, d. h. mehr basische Zink ausgeschieden werden, wogegen das dem Kalium näher stehende Eisen, welches also noch mehr basisch ist als das Zink, durch dasselbe nicht ausgeschieden werden kann. Die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden, das Eisen von dem Zinke abzuscheiden, sind bei *Zincum oxydatum album* angezeigt worden. Da indessen zum gewöhnlichen pharmaceutischen Gebrauche ein geringer Eisengehalt nicht nachtheilig ist, so wird auch die völlige Abscheidung des Eisens aus dem schwefelsauren Zinke von unserer Pharmakopöe nicht gefordert, wenn nur die durch Abdampfen der klaren Lauge erhaltenen Krystalle von den schädlichen Metallen sich frei zeigen. Die Krystallisation dieses Salzes wird durch prädominirende Säure erschwert.

Die Darstellung des krystallisirten schwefelsauren Zinkoxydes aus dem künstlichen Zinkvitriol ist unzulässig, weil dieser auch schwefelsaure Talkerde enthält, die durch metallisches Zink noch weniger als das Eisenoxydul abgeschieden werden kann.

Das schwefelsaure Zinkoxyd bildet farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, denen der schwefelsauren Talkerde ganz ähulich. Je langsamer die Abdampfung geschieht, desto schöner und größer sind die Krystalle. An der Luft verwittern die Krystalle sehr langsam. In der Wärme zerfließen

sie in ihrem Krystallwasser; allmählig entweicht dieses, und in der Glühhitze verliert das Salz einen Theil seiner Säure, die dabei zum Theil in Sauerstoffgas und in schweflige Säure zerfällt. Bei lange fortgesetztem Glühen kann es ganz zerlegt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft bedarf es 24mal sein Gewicht Wasser zur Auflösung; von kochendem Wasser bedarf es weniger, als sein gleiches Gewicht. Das wasserleere schwefelsaure Zinkoxyd besteht nach Tennant aus 50 Zinkoxyd und 50 Schwefelsäure, und ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinkoxyd (= 503,226) und 1 At. Schwefelsäure (= 501,165), erhält also die Zahl  $Zn\ddot{O} = 1004,391$ , woraus durch Rechnung 50,1 Zinkoxyd und 49,9 Schwefelsäure gefunden werden. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd besteht nach Trommsdorff aus 32,05 Zinkoxyd, 32,00 Schwefelsäure und 35,94 Wasser.  $S. = 99,94$ ; nach Mitscherlich aus 55,24 schwefelsaurem Zinkoxyd und 44,76 Wasser. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. schwefelsaurem Zinkoxyd (= 1004,391) und 7 At. Wasser (= 112,479 · 7), erhält also die Zahl  $Zn\ddot{O} + 7H = 1791,744$ , woraus durch Rechnung gefunden werden 56,05 schwefelsaures Zinkoxyd (d. i. 28,08 Zinkoxyd und 27,97 Schwefelsäure) und 43,95 Wasser, so daß also der Sauerstoff des Wassers siebenmal so groß ist, als der der Säure.

Die Reinheit dieses Salzes wird auf die in der Pharmakopöe angegebene Weise erforscht; in der etwas mit Schwefelsäure angesäuerten Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff Blei mit schwarzer, Kupfer mit schwarzbrauner, Cadmium mit gelber Farbe niedergeschlagen. Eisen wird durch Gallustinctur angezeigt (Vergl. Zincum oxydatum album.).

Drittel schwefelsaures Zinkoxyd erhält man, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit kausischem Alkali so gemischt wird, daß sich nicht die ganze Quantität des Zinkoxydes niederschlägt. Es bildet ein weißes, voluminöses, in kaltem Wasser unauslösliches Pulver, welches in gewissem Grade in kochendem Wasser auflöslich ist, aus welchem es sich in kleinen glänzenden Krystallen absetzt, die sich weich anfühlen, und wie Talkpulver auf der Haut ausgestrichen werden können. Sie verdienen in dieser Hinsicht, nach Berzelius, die Aufmerksamkeit der Aerzte als ein äußeres Heilmittel. Man erhält auch dieses Salz, wenn eine Auflösung des neutralen Salzes mit Zink gekocht wird, und es schlägt sich nicht selten nieder, wenn man eine gesättigte, siedend heiße Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyde der Abkühlung überläßt.

Unterhalb schwefelsaures Zinkoxyd erhielt van Mons (Kafn. Archiv VIII. S. 469.) aus dem Rückstande von der Wasserstoffgasbereitung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, indem daraus nach mehreren Tagen Krystalle von diesem Salze anstießen, welches einen so scharf heißen Geschmack besitzt, daß man nicht das Geringste davon in den Mund nehmen kann, ohne daß der Speichel mit Blut gefärbt wird. Dieses Salz bildet sich auch, wenn metallisches Zink mit sehr verdünnter

Schwefelsäure in Berührung kommt, und alle Erwärmung ausgeschlossen bleibt. Erhitzt man die Lösung mit Metall, so nimmt sie noch ein Drittel auf, und bildet einfach schwefelsaures Salz.

Das schwefelsaure Zinkoryd wird gewöhnlich nur als äußerliches Mittel in der Auflösung angewendet; seltener ist seine Anwendung als brechenerregendes Mittel; besonders bei Vergiftungen, wo es in der Gabe von 15—20 Gran als ein zuverlässiges und schnell wirkendes Brechmittel gerühmt wird.

Essigsaures Zinkoryd (*Zincum aceticum*), welches auch bisweilen in der Medicin Anwendung gefunden hat, wird bereitet durch Auflösen des Metalls in Essigsäure, und Krystallisiren der gesättigten Auflösung; oder indem man (1 *At.*) krystallirtes schwefelsaures Zinkoryd und (1 *At.*) krystallirtes essigsaures Bleioryd, beide in Wasser aufgelöst, mit einander vermischt; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas von jeder Spur Blei befreit; oder man bringt eine Bleizuckerlösung von 1 *Lb.* Salz in 14 *Lb.* Wasser mit metallischem Zinke so lange in Berührung, bis Schwefelwasserstoff keinen oder einen rein weißen, und eben so wenig auch Schwefelsäure einen Niederschlag giebt. Das essigsaure Zinkoryd schiebt in sechsseitigen Blättern an von talkartigem Ansehn und Perlmutterglanze, es verwittert etwas in trockner Luft, und verbrennt auf Kohle vor dem Löthrobre mit der dem Zinke eigenthümlichen Erscheinung, in Wasser ist es leicht auflöslich.

Blausaurer Zinkoryd (*Zincum hydrocyanicum*), welches gleichfalls in neuerer Zeit in der Medicin gebraucht worden ist, wird dadurch erhalten, daß man reines eisenfreies schwefelsaures Zinkoryd mit einer Auflösung des Cyaneisenkaliums niederschlägt, und den Niederschlag gut auswäscht. Dieser stellt nach dem Trocknen ein weißes, geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und verdünnten Säuren unauflöslich ist.

Bei etwanigen Vergiftungen durch Zinksalze ist das im 1 *Lb.* S. 1032. angegebene Verhalten der Reagentien gegen die Zinksalze zu berücksichtigen, und zugleich, da fast nur Zinkvitriol im Gebrauche ist, die Gegenwart der Schwefelsäure durch Barytsalze nachzuweisen. Auch ist die Probe vor dem Löthrobre nicht zu verabsäumen, vor allem aber ist zur völligen Beweisführung die Reduction des Metalls erforderlich, und da dieses Metall in der Hitze flüchtig ist, so geschieht die Reduction am zweckmäßigsten mit einem Zusatze von Kupfer; wird dann als Metallorn Messing erhalten, so ist das Daseyn des Zinks erwiesen. (Vergl. Medicinisch-chemische Untersuchung zweier Zinkvergiftungen von Dr. v. Sartorius und Dr. J. P. Monheim 1826, und im Auszuge in Brandes's Archiv XXIV. S. 25.)