

durch Abkühlen der heiss gesättigten Solution, sondern nur durch Verdunsten, weil es von kaltem Wasser ebenso leicht aufgenommen wird wie von heissem.

*Prüfung.* Das schwefelsaure Lithion erhält man durch langsames Verdunsten in ansehnlichen farblosen rhombischen Tafeln, welche geruchlos sind und einen erwärmend salzigen, dem Glaubersalz ähnlichen Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze verliert es sein Wasser und schmilzt dann, ohne sich zu zersetzen. Zu seiner Auflösung bedarf es von kaltem Wasser 2½ Theile; heisses löst nicht mehr, Weingeist nur eine sehr geringe Menge davon auf. Das geglühte (wasserfreie) Salz erfordert 2,88 Theile Wasser. Die Auflösungen reagieren neutral. Verunreinigungen mit Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Ammoniak, Phosphorsäure werden wie bei Lithium chloratum nachgewiesen. Um Kali oder Natron zu erkennen, präcipitire man vollständig mit essigsaurem Baryt, filtrire, rauche zur Trockne ab, glühe das Salz, schüttele den Rückstand mit Wasser, filtrire, sättige das Filtrat mit Salzsäure, verdunste abermals zur Trockne, und schüttele die trockne Masse mit absolutem Weingeist. Löst sich alles auf, so war das Lithion rein; ein etwaiger Rückstand wird auf die bei Lith. chlorat. angegebene Weise vor dem Löthrohre und mittelst Weinsäure geprüft. Durch den essigsauren Baryt wird nemlich die Schwefelsäure gefällt und das Lithion in essigsaures verwandelt; durch das Glühen zersetzt sich das Salz und verwandelt sich in kohlen-saures. Wasser zieht das kohlen-saure Alkali aus und lässt Kohle nebst dem aus dem überschüssig zugesetzten essig-sauren Baryt entstandenen kohlen-sauren Baryt zurück; Salzsäure verwandelt das kohlen-saure Alkali in salzsaures u. s. w.

### *Magnesium oxydatum purum.*

(*Magnesia usta. Magnesioxyd, gebrannte Magnesia.*)

Formel: MgO.

*Bereitung.* Eine beliebige Menge käuflicher kohlen-saurer Magnesia gebe man etwas zerbröckelt (nicht feinzerrieben) in einen irdenen Schmelztiegel, so dass derselbe beinahe ganz damit angefüllt wird, stelle den Tiegel in einen gut ziehenden Wind-

ofen, bedecke ihn mit einem Ziegelstein und umgebe ihn mit Kohlen. Sobald der Tiegel glühet, rühre man mit einem blanken eisernen Spatel seinen Inhalt von Zeit zu Zeit vorsichtig um und wenn auch dieser in vollem Glühen ist, nehme man eine Probe heraus, und schütte sie nach dem Erkalten in verdünnte Schwefel- oder Salzsäure. Entsteht dabei ein Brausen oder Perlen, so muss das Glühen noch einige Zeit und zwar so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe in der verdünnten Säure ruhig zu Boden fällt und in wenigen Minuten ohne die geringste Gasentwicklung verschwindet. Der Tiegel wird nun auf ein blankes eisernes oder kupfernes Blech ausgeleert und erforderlichen Falles noch weiter mit kohlenaurer Magnesia beschickt, das geglühte Pulver aber noch vor dem völligen Erkalten in ein Glas gethan, welches man mit einem gutpassenden Stöpsel versieht. 9 Theile kohlenaurer Magnesia geben gegen 4 Theile gebrannte.

*Vorgang.* Die käufliche kohlenaurer Magnesia ist ein basisches Salz, welches aus 4 M.-G. Magnesia, 3 M.-G. Kohlensäure und 4 M.-G. Wasser besteht, die man sich als eine Verbindung von 3 M.-G. neutralem kohlenauerm Magnesiahydrat und 1 M.-G. Magnesiahydrat denken kann. In der Glühhitze verliert sie die Kohlensäure und das Wasser und hinterlässt reine Magnesia.

1 M.-G. 3 (MgO + CO<sub>2</sub> + HO) + (MgO + HO) giebt:

4 M.-G. MgO, 3 M.-G. CO<sub>2</sub> und 4 M.-G. H O.

2308 Theile kohlenaurer Magnesia geben also 1032 Th. gebrannte. Die Austreibung der Kohlensäure (und des Wassers) gelingt am besten und schnellsten, wenn man die Verbindung in der Form, wie sie der Handel liefert, also in ganzen Stücken (die man nur, damit nicht zuviel leerer Raum im Tiegel bleibt, in etwas kleinere Stücke zerbricht) glüht. Die Probe, mit der man die Untersuchung auf Kohlensäure anstellen will, muss deshalb vor dem Eintragen in die Säure erkaltet seyn, weil sie, noch glühend in die Flüssigkeit gebracht, ein Zischen veranlassen würde, welches man leicht für ein von entwickelter Kohlensäure herrührendes Aufbrausen halten könnte. Auch muss die Probe in einen grossen Ueberschuss von Säure, nicht letztere auf die Probe, geschüttet werden, weil im erstern Falle etwa noch vorhandene Kohlensäure durch anfangs sich bildende doppeltkohlenaurer Magnesia dem Auge des Beobachters sich leicht entzieht. Sobald die Verbindung ihre Kohlensäure (und ihr Wasser) verloren hat, setze man sie nicht länger der Glühhitze aus, denn sie verliert sonst ihre ausserordentliche Lockerheit (die man so sehr liebt), und wird kompakter (sintert gleichsam zusammen).

Beobachtet man die angeführten, kleinlich erscheinenden Vorsichtsmaassregeln genau, so bekommt man in kurzer Zeit ein schönes Präparat.

*Prüfung.* Die gebrannte Magnesia bildet ein schneeweisses, unfühlbares, äusserst lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in gewöhnlicher Glühhitze keine Veränderung erleidet. An der Luft zieht sie bald Kohlensäure und Wasser an und verwandelt sich zum Theil wieder in basischkohlensaure Magnesia. Feuchtes Curcumapapier wird davon gebräunt. Wasser nimmt Spuren davon auf; erhitzt man die wässrige Lösung, so trübt sie sich, wird aber beim Erkalten wieder klar. Verdünnte Säuren lösen sie ruhig und leicht auf; entwickeln sich dabei Gasblasen, so ist Kohlensäure vorhanden. Bleibt beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure ein Rückstand, der durch viel Wasser nicht, aber durch Erhitzen mit Aetzkalilauge verschwindet, so enthält die Magnesia Kieselerde; verschwindet er durch viel Wasser, so ist es Kalk, der durch die Schwefelsäure in Gyps verwandelt war. Sind Kieselerde und Kalk zugegen, so erkennt man den letztern am sichersten in der neutralen schwefelsauren Lösung an dem durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Niederschlage. Entsteht in der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag, der durch Salmiak nicht wieder vollständig verschwindet, so ist Thonerde vorhanden; die Magnesia wird nemlich (zum Theil) auch mit niedergeschlagen, aber vom Salmiak wieder aufgelöst (unter Entwicklung von Ammoniak in ein leicht lösliches Doppelsalz verwandelt). Eisen giebt sich in der neutralen schwefelsauren Auflösung durch Gerbesäure an der violetten oder blauschwarzen Trübung kund. Erleidet das mit dem Präparate geschüttelte reine Wasser auf Zusatz von salpetersaurem Baryt oder salpetersaurem Silber eine Trübung, so deutet diess auf Schwefelsäure oder Salzsäure, welche beide von schwefelsauren und salzsauren Salzen und diese von einer in Arbeit genommenen, nicht sorgfältig ausgewaschenen kohlensauren Magnesia herrühren.

## ***Magnesium oxydatum sulphuricum depuratum.***

(*Magnesia sulphurica*, *Sal amarus*. Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz.)

Formel:  $\text{MgO} + \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ .

*Bereitung.* Meistentheils kommt das Bittersalz jetzt von solcher Beschaffenheit im Handel vor, dass es keiner weitem Reinigung bedarf. Wenn diess aber nicht der Fall ist, wenn z. B. dasselbe an der Luft feucht wird, gefärbt erscheint, so löse man es in der doppelten Menge reinen Wassers durch Kochen in einem bleiernen Kessel auf, filtrire in ein porcellanes oder steinzeugenes Geschirr und lasse 1—2 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Die über dem nach dieser Zeit ausgeschiedenen Salze befindliche Lauge verdunste man zur Hälfte u. s. f., so lange noch reine Krystalle erhalten werden. Die letzte Mutterlauge giesse man weg, sämmtliche Krystalle aber lasse man auf Papier ausgebreitet an der Luft trocknen und bewahre sie an einem kühlen Orte auf.

*Vorgang.* Die dem käuflichen Bittersalze zuweilen anhängenden zerfliesslichen Salze, als Chlormagnesium, Chlorcalcium, sowie färbende Theile bleiben als sehr leichtlöslich beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge.

*Prüfung.* Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt in geraden rechteckigen und rhombischen Säulen und Pyramiden, die aber in der im Handel vorkommenden so klein sind, dass sie als Nadeln erscheinen; sie ist geruchlos und schmeckt bitter-salzig. An der Luft verändert sich das Salz fast gar nicht; ist dieselbe aber warm (z. B. im Sommer), so verwittert es ein wenig. In der Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird dann trocknen, und kommt erst in starker Glühhitze wieder in Fluss, ohne sich zu zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 3 Theilen, in der Kochhitze in  $1\frac{1}{3}$  Theilen Wasser auf; die Auflösung reagirt neutral. Weingeist ist ohne Wirkung darauf. — Das Bittersalz ist am gewöhnlichsten mit salzsauren Salzen verunreinigt, die in der verdünnten Auflösung leicht durch salpetersaures Silber zu erkennen sind. Ist die Base der Salzsäure Kalk, so erzeugt oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag. Sollte Thonerde vorhanden seyn, so wird der durch Ammoniak in der Auflösung der schwefelsauren Magnesia entstandene Nieder-

schlag von Salmiak nicht wieder vollständig aufgelöst; was zurückbleibt, löst sich dagegen leicht in Aetzkalilauge. Einen Gehalt von Eisen giebt Gerbesäure durch den violetten oder blauschwarzen Niederschlag, und Kupfer: Kaliumeisencyanür durch den rothbraunen Niederschlag oder Ammoniak durch die blaue Färbung der Solution zu erkennen. Kali, welches als schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Magnesia schon im Bittersalze vorgekommen ist, wird in der concentrirten Lösung durch Weinsteinsäure entdeckt, wenn sogleich oder nach einigem Umrühren eine krystallinische Ausscheidung (Weinstein) erfolgt. Auf Natron (Glaubersalz) kann man schliessen, wenn das Salz an der Luft leicht verwittert; löst man ein solches verdächtiges Salz in heissem Wasser auf, so schießt beim Erkalten, neben der schwefelsauren Magnesia, Glaubersalz an, welches an seiner Form leicht zu erkennen ist. Am sichersten überzeugt man sich aber von der Gegenwart des schwefelsauren Natrons, selbst dann wenn es in ganz geringer Menge vorhanden ist, dadurch, dass man eine Probe des Salzes in der Wärme trocknet, um das Krystallwasser zu verjagen, hierauf fein reibt, die Hälfte von dem Gewichte des Pulvers feingestossene Kohle hinzusetzt, und das Gemenge entweder vor dem Löthrohre, oder, wenn man eine grössere Portion vornehmen will, in einem kleinen verschlossenen Tiegel einer heftigen Glühhitze aussetzt. Einen Theil der geglüheten und erkalteten Masse lege man auf ein blankes Stück Silber, und lasse 1—2 Tropfen Wasser darauf fallen; färbt sich das Silber schwarz, so ist Natron zugegen. Einen andern Theil übergiesse man in einem engen Cylinderglase mit verdünnter Schwefelsäure; entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, und wird ein in den leeren Theil des Glases gehaltener Streifen Bleipapier (mit essigsauerm Blei getränktes Druckpapier) schwarz, so ist die Gegenwart des Alkalis ebenso unzweifelhaft dargethan. Durch das Glühen der, schwefelsauren Natron enthaltenden, schwefelsauren Magnesia mit Kohle wird nemlich nur das erstere Salz zersetzt und in Schwefelnatrium verwandelt, welches in Berührung mit Silber Schwefelsilber bildet, und auf Zusatz von Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, von dem das essigsäure Blei ebenfalls zu Schwefelblei wird. — Möglicherweise könnten aber alle diese Erscheinungen auch bei Abwesenheit des Natrons eintreten, nemlich, wenn schwefelsaures Kali im Bittersalz wäre. Um in solchem Falle die Anwesenheit des Natrons unzweifelhaft darzuthun, schüttle man einen Theil der mit Kohle geglüheten Masse mit Weingeist, filtrire, rauche das

Filtrat zur Trockne ab, zersetze den trocknen Rückstand mit Salzsäure, verdunste abermals zur Trockne, und schmelze einen Theil des Salzes an Platindrath mittelst des Löthrohrs. Färbt sich dabei die äussere Flamme stark gelb, so rührt diess vom Natron her. Der Weingeist löst nemlich die Schwefelmetalle auf, und lässt die schwefelsaure Magnesia nebst der Kohle zurück; Salzsäure verwandelt die Schwefelmetalle in Chlormetalle, und diese zeigen, wenn auch viel Chlorkalium und wenig Chlornatrium darin ist, vor dem Löthrohre doch nur die Reaction auf Natron. Der übrige Theil des Salzes kann dann noch mit Weinsteinssäure auf Kali geprüft werden.

Die von Duflos angegebene und mehrfach empfohlene Prüfung des Bittersalzes auf Glaubersalz, — welche darin besteht, dass man das Salz mit Wasser und kohlen-saurem Baryt anreicht, filtrirt und in das Filtrat Curcumapapier steckt, das sich nur bei Anwesenheit jener Verunreinigung braun färben soll — beruht auf einer Täuschung, denn das von jeder Spur Alkali (alkalischen Salzes) freie Bittersalz zeigt ganz dieselbe Erscheinung, d. h. die nach dem Zusammenreiben desselben mit Wasser und kohlen-saurem Baryt und Filtriren erhaltene Flüssigkeit reagirt ebenfalls alkalisch. Der Baryt entzieht nemlich der schwefelsauren Magnesia die Säure und verwandelt sich in unlöslichen schwefelsauren Baryt, während kohlen-saure Magnesia entsteht. Die (neutrale) kohlen-saure Magnesia zersetzt sich aber im Momente ihrer Bildung sogleich wieder in unlösliche basisch kohlen-saure (die gewöhnliche Magnesia alba) und in leicht lösliche doppelt kohlen-saure,

5 M.-G.  $MgO + CO_2$  und 4 M.-G. HO bilden:

1 M.-G.  $3 (MgO + CO_2 + HO) + (MgO + HO)$  und  
1 M.-G.  $MgO + 2 CO_2$ ;

und letztere (die doppelt kohlen-saure Magnesia) hat die Eigenschaft, stark alkalisch zu reagieren.

### *Manganum chloratum.*

(*Manganum muriaticum oxydulatum.* Manganchlorür, salz-saures Manganoxydul).

Formel:  $Mn + Cl + 4 HO$ .

*Bereitung.* Bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure wird das Manganchlorür in so bedeutender Menge

als Nebenprodukt gewonnen, dass man nicht leicht in den Fall kommen möchte, dasselbe eigens zu bereiten. Beabsichtigt man, das abfallende Manganchlorür zu benutzen, so wähle man zur Darstellung des Chlors solchen Braunstein, der möglichst frei von kohlen-sauren Verbindungen ist. Um es aber in reinem Zustande zu erhalten, muss es noch einer besondern Behandlung unterworfen werden. Zu diesem Zweck filtrire man die von der Darstellung des Chlors rückständige und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, präcipitire  $\frac{1}{8}$  des Filtrats mit kohlen-saurem Natron vollständig, wasche den Niederschlag durch Absetzenlassen und Decantiren aus, setze den gereinigten Brei zu den übrigen  $\frac{7}{8}$  des Filtrats, und digerire einige Tage lang bei gelinder Wärme in einem Glaskolben. Giebt jetzt eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Gerbesäure noch eine violette oder blaue Trübung, so muss nochmals eine Portion der Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit kohlen-saurem Natron gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wieder hinzugemischt und die Digestion fortgesetzt werden. Wenn nun Gerbesäure keine Veränderung mehr hervorbringt, so filtrire man und rauche das Filtrat zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle trockne man zwischen Druckpapier und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe auf. Die letzte Mutterlauge wird weggegossen.

Wenn das Manganchlorür zu Zwecken verwendet werden soll, wo eine geringe Menge Kalk und Magnesia nichts schaden, so kann man auch die mit kohlen-saurem Manganoxydul behandelte Auflösung im Sandbade direkt zur Trockne abrauchen.

*Vorgang.* Die Bildung des Manganchlorürs bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure ist schon in dem Artikel „Chlorum aquosum“ (S. 248) beschrieben worden. Man muss desshalb möglichst reinen Braunstein nehmen, weil der in manchen Sorten nicht unbeträchtliche Gehalt von kohlen-saurem Kalk mit in die Solution übergeht, und nur dadurch entfernt werden kann, dass man die noch viel Mangansalz enthaltene Mutterlauge weggießt. Durch Filtriren des Rückstandes von der Bereitung des Chlors wird der (jederzeit) überschüssig vorhandene Braunstein entfernt. Zersetzt man nun einen Theil der Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron, so schlägt sich unlösliches kohlen-saures Manganoxydul (als Hydrat) in weissen Flocken nieder, während Chlor-natrium aufgelöst bleibt.

1 M.-G.  $\text{MnCl}$ , 1 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2$  und 1 M.-G.  $\text{HO}$  bilden:  
1 M.-G.  $\text{MnO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{NaCl}$ .

Letzteres wird durch Auswaschen entfernt. Kommt der aus-

gewaschene Niederschlag zu der übrigen Mangansolution, so verdrängt das Manganoxydul das (aus dem Braunstein stets gegenwärtige) Eisen, welches als Chlorid aufgelöst ist, indem es den Sauerstoff an dasselbe abgibt und dafür das Chlor aufnimmt, das neuentstandene Chlormangan bleibt aufgelöst, das Eisenoxyd fällt im Hydratzustande braunflockig nieder und die Kohlensäure, welche sich mit dem Eisenoxyde nicht verbinden kann, entweicht.

3 M.-G.  $\text{MnO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$  und 1 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  bilden:  
 3 M.-G.  $\text{MnCl}$ , 1 M.-G.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{HO}$  und 3 M.-G.  $\text{CO}_2$ .

Auch die etwa vorhandene Thonerde wird auf dieselbe Weise aus der Solution entfernt. Die gegenseitige Zersetzung und Ausscheidung erfolgt nicht auf einmal, sondern allmählig, und leichter in der Wärme, daher die mehrtägige warme Digestion. Durch die Gerbesäure erfährt man, ob sich noch Eisen in Auflösung befindet, was hier um so augenfälliger durch diess Reagens bezweckt wird, weil das Mangan davon keine Veränderung erleidet. Mitunter ist der Eisengehalt des Braunsteins so bedeutend, dass man, um dasselbe vollständig niederzuschlagen, noch einmal eine Portion kohlensaures Manganoxydul bereiten muss. Durch Verdunsten der gereinigten Auflösung erhält man das Salz krystallisirt; nach mehrmaligem Krystallisiren bleibt eine weniger röthlich gefärbte Mutterlauge, worin sich die sonstigen Verunreinigungen des Braunsteins, namentlich Chlорcalcium, Chlormagnesium, vereinigt finden, und die als werthlos weggegossen wird.

*Prüfung.* Das Manganchlorür krystallisirt in blassrosenrothen durchsichtigen Tafeln, welche keinen Geruch, aber einen bitterlich zusammenziehenden Geschmack besitzen. An der Luft ziehen sie, jedoch langsam, Wasser an und zerfließen; in der Wärme geben sie, ohne vollständig zu schmelzen, einen Theil ihres Krystallwassers ab, in stärkerer Hitze entweicht auch der Rest des Wassers und das Salz geräth in Fluss; geschieht die Erhitzung rasch, so entweicht zugleich ein Theil des Chlors (durch Wasserzersetzung) als Salzsäure. Ist alles Wasser ausgetrieben, so entweicht nach und nach in der Glühhitze alles Chlor und im Rückstande bleibt endlich Oxyduloxyd =  $\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Bei der Wasserzersetzung geht der Sauerstoff des Wassers an das Mangan, und das übrige Mangan, dessen Chlor als solches entweicht, oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Wasser und Weingeist lösen das Salz sehr leicht auf; die Lösungen reagiren neutral. Enthält sie Eisen, so wird auf Zusatz von Gerbesäure eine violette oder blaue Trübung von gerbesaurem Eisen hervorgebracht. Thonerde erkennt man durch Kochen

des Salzes mit Aetzkalilauge im Ueberschuss, Filtriren und Schüt-  
teln des Filtrats mit Salmiak, wenn darin eine weisse Trübung  
entsteht. Das Kali schlägt nemlich die Thonerde und das Mangan,  
beide als weisse Hydrate, nieder, löst aber, im Ueberschuss an-  
gewandt, die Thonerde wieder auf, während das Manganoxydul-  
hydrat ungelöst bleibt und durch den Einfluss des Sauerstoffs der  
Luft zum Theil in braunes Oxyhydrat übergeht. Kommt nun zu  
der abfiltrirten Flüssigkeit Salmiak, so entsteht neuerdings Chlor-  
kalium, Ammoniak weicht, und die ihres Auflösungsmittels, des  
Kalis, beraubte Thonerde fällt nieder. Um Kalk und Magnesia  
zu entdecken, präcipitire man die Auflösung des Mangan-  
chlorürs mit Schwefelammonium vollständig, wodurch das Mangan  
als fleischfarbendes Schwefelmangan (das Eisen als schwarzes  
Schwefeleisen und die Thonerde als Hydrat) ausgeschieden wer-  
den; filtrire, setze dem Filtrate oxalsaures Ammoniak im Ueber-  
schuss hinzu, filtrire den etwa entstandenen oxalsauren Kalk ab,  
und versetze hierauf mit phosphorsaurem Ammoniak, welches die  
Magnesia durch einen weissen, feinkörnigen Niederschlag anzeigt  
(s. Ammon. chlorat.). Schwefelsaure Salze werden durch  
Chlorbaryum erkannt.

### ***Manganum oxydulatum carbonicum.***

(Kohlensaures Manganoxydul).

Formel:  $MnO + CO_2 + HO$ .

*Bereitung.* 1 Theil krystallisirtes Manganchlorür  
löse man in 12 Theilen reinen Wassers auf, und setze so  
lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als  
dadurch ein Niederschlag entsteht.  $1\frac{1}{2}$  Theile krystallisirte Soda  
werden dazu ausreichen. Den Niederschlag sammle man nach  
dem Absetzen auf einem Filter, wasche ihn mit Wasser vollstän-  
dig aus, und trockne ihn in gelinder Wärme.

*Vorgang.* Manganchlorür und kohlensaures Natron zerlegen  
sich gegenseitig und bilden kohlensaures Manganoxydul und Chlor-  
natrium.

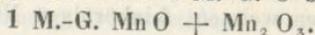
1 M.-G.  $Mn + Cl + 4 HO$  und 1 M.-G.  $NaO + CO_2 + 10 HO$   
bilden:

1 M.-G.  $MnO + CO_2 + HO$ , 1 M.-G.  $NaCl$  und 13 M.-G.  $HO$ .

1236 Theile krystallisirtes Manganchlorür bedürfen also 1786 Theile krystallisirte Soda. Der anfangs reinweisse Niederschlag wird beim Auswaschen auf dem Filter und noch mehr beim Trocknen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zum Theil höher oxydirt und graugelblich; doch ist diese Veränderung in quantitativer Hinsicht so unbedeutend, dass das dadurch gebildete Oxyd kaum  $\frac{1}{100}$  des Präparates beträgt.

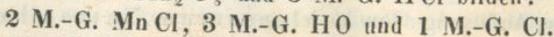
*Prüfung.* Das kohlen saure Manganoxydul ist im frischgefallten Zustande ein schneeweisses Pulver, besitzt aber, an der Luft getrocknet, eine graugelbliche Farbe und enthält dann etwa  $\frac{1}{100}$  seines Gewichts Manganoxyd. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In der Hitze giebt es das Wasser und die Kohlensäure ab und hinterlässt reines Manganoxydul, letzteres jedoch nur dann, wenn die Luft gänzlich ausgeschlossen war; gegentheils zieht das Oxydul sogleich wieder Sauerstoff an, und verwandelt sich in schwarzbraunes Oxyduloxyd.

3 M.-G. MnO und 1 M.-G. O bilden:



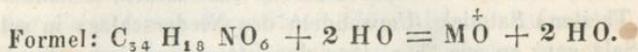
Man kann auch den bei Zutritt der Luft erhaltenen Glührückstand, ähnlich wie die Mennige, als eine Verbindung von 2 M.-G. Manganoxydul und 1 M.-G. Superoxyd =  $2 \text{ MnO} + \text{MnO}_2$  betrachten, denn, gleich der Mennige, zerfällt derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure in auflösliches Oxydul und unlösliches Superoxyd. Wasser äussert auf das kohlen saure Manganoxydul keine Wirkung; Essigsäure löst dasselbe in der Hitze, unter Entwicklung von Kohlensäure, mit Zurücklassung\* des beigemengten (schwarzbraunen) Manganoxyds \*) auf, und nimmt eine blass rosenrothe Farbe an. Salpetersäure sowie Salzsäure nehmen es schon in der Kälte vollständig auf; im letztern Falle bildet sich wegen des vorhandenen Manganoxydes etwas freies Chlor.

1 M.-G.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und 3 M.-G. HCl bilden:



Etwaige Verunreinigungen, als Eisen, Thonerde, Kalk u. s. w. werden in der neutralen salzsauren Lösung des Präparats ebenso, wie beim vorigen, erkannt.

\*) Dass dasselbe wirklich Oxyd ((Oxydhydrat), und nicht Oxyduloxyd oder aus diesem durch die Essigsäure geschiedenes Superoxyd ist, beweist seine vollständige Löslichkeit in Salpetersäure.

**Morphinum purum.***(Reines Morphin oder Morphium).*

*Bereitung.* Unter mehreren von mir versuchten Methoden habe ich folgende, zuerst von Mohr empfohlene, als die beste befunden. 20 Theile gutes (sogenanntes smyrnaer) Opium zerschneide man in Scheiben, koche sie mit 60 Theilen Wasser in einem kupfernen oder bleiernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel  $\frac{1}{2}$  Stunde lang oder so lange, bis alle Scheiben vollständig aufgeschlossen sind, colire durch einen Spitzbeutel von nicht zu feiner Leinwand, presse den Rückstand aus und behandle ihn noch 2 mal mit frischem Wasser auf dieselbe Weise. Die vereinigten Auszüge verdunste man in demselben Kessel zur Hälfte, leere den Kessel aus, bringe darin 40 Th. Wasser, worin sich 5 Theile Kalkhydrat befinden, zum Kochen, setze jene Auszüge nach und nach hinzu, lasse noch  $\frac{1}{4}$  Stunde lang sieden, colire, presse den rückständigen Kalk aus und koche ihn noch zweimal, jedesmal mit 50 Theilen Wasser, aus. Sämmtliche kalkhaltigen Flüssigkeiten enge man bis auf 40 Theile ein und filtrire. Das Filtrat erhitze man in einer porcellanenen Schaal zum Kochen, setze 2 Theile Salmiak hinzu, lasse das Ganze unter beständigem Umrühren 1 Stunde lang oder so lange, als sich noch ein deutlicher Geruch nach Ammoniak daraus wahrnehmen lässt, in der Wärme und stelle in die Kälte. Nach 8 tägiger Ruhe sammle man den ausgeschiedenen braunen körnig krystallinischen Niederschlag auf einem Seihetuche, verdunste die davon getrennte Lauge zur Hälfte, lasse sie abermals 8 Tage lang an einem kühlen Orte stehen, colire, füge den Niederschlag zu dem vorigen und giesse die Mutterlauge weg. Beide Niederschläge versetze man, nachdem sie mit kaltem Wasser ausgewaschen sind, mit so viel Wasser, dass alles etwa 20 Theile wiegt, füge so lange reine Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction angenommen hat, erhitze zum Kochen, filtrire noch heiss, verdunste bis auf ein kleines Volumen, sammle die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte daraus krystallisirte Masse auf Leinwand, presse scharf aus, verdunste noch einmal, und hebe die bei diesem zweiten Male erhaltene schwarze Mutterlauge zu einer neuen Bereitung des Morphins auf, wobei man sie als einen wässrigen Opiumauszug betrachtet. Die krystallinische

und getrocknete Masse löse man in ihrem vierfachen Gewichte kochenden Wassers auf, setze die Lösung zu einem kochenden Gemenge von 3 Theilen Kalkhydrat und 24 Th. Wasser, verfare mit dem Coliren, Auswaschen, Behandeln mit ( $1\frac{1}{2}$  Theilen) Salmiak, Umwandeln des Niederschlags in salzsaurer Salz ganz so wie oben, löse das letztere in seinem dreissigfachen Gewichte heissen Wassers auf, digerire die Solution, falls sie noch gefärbt seyn sollte, mit frisch geglühter Holzkohle, und präcipitire sie nach dem Erkalten mit Aetzammoniak. Ein zu grosser Ueberschuss des letztern ist möglichst zu vermeiden. Den aus feinen weissen Nadeln bestehenden Niederschlag sammle man auf einem Filter, süsse ihn mit kaltem Wasser aus, und trockne ihn in ganz gelinder Wärme. Er wird  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{12}$  vom Gewichte des in Arbeit genommenen Opiums betragen.

Den bei der Bereitung der Mekonsäure (S. 51) durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag löse man in verdünnter Salzsäure auf, und behandle die Solution gerade so, wie den wässrigen Auszug des Opiums, auf die beschriebene Weise mit Kalkmilch u. s. w.

*Vorgang.* Das Morphin befindet sich (nebst den übrigen in geringerer Menge vorhandenen Alkaloiden: Narkotin, Codein, Thebain) im Opium an Mekonsäure (und Schwefelsäure) gebunden. Wasser löst das Morphin-, Codein- und Thebain- und einen grossen Theil des Narkotinsalzes auf, Codein und Thebain können aber, wegen ihrer geringen Menge, nur dann berücksichtigt, resp. gewonnen werden, wenn man bedeutende Quantitäten Opium in Arbeit nimmt. Kommt der wässrige Auszug mit kochender Kalkmilch in Berührung, so treten die Säuren der Alkaloide an den Kalk und bilden mekonsauren und schwefelsauren Kalk, die Alkaloide fallen nieder, das Morphin aber löst sich in dem überschüssigen Kalke wieder auf, während die übrigen in dem Kalkrückstande bleiben. Das Narkotin, Codein und Thebain können diesem Rückstande durch Weingeist oder Aether entzogen werden. Um die kalkigen Auszüge auf ein geringeres, bequemer zu behandelndes Volumen zu bringen, werden sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet; hierbei entsteht durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und in Folge dessen scheidet sich auch ein seines Auflösungsmittels, des Kalks, beraubter Theil Morphin aus, der zwar nur gering ist, aber doch so viel beträgt, dass er das Ausziehen des Niederschlags (am besten, wenn eine grössere

Parthie davon beisammen ist) mit Weingeist lohnt. Kommt zu der eingeengten (und filtrirten) Auflösung des Morphins in Kalk Salmiak, so zersetzen sich beide Verbindungen; der Sauerstoff des Kalks bildet mit 1 M.-G. Wasserstoff des Ammoniums Wasser, das Calcium mit dem Chlor Chlorcalcium, Ammoniak entweicht und das seines Auflösungsmittels beraubte Morphin fällt mit Farbestoff verbunden nieder. Damit die Zersetzung vollständig erfolge, muss Wärme angewandt und nachher das Ganze einer mehrtägigen Ruhe überlassen werden. Aus der Mutterlauge fällt nach weiterem Verdunsten noch etwas Morphin heraus. Die vorgeschriebene Menge Salmiak ist mehr als hinreichend, um alles Morphin niederzuschlagen, doch schadet ein Ueberschuss desselben nicht und beugt einem möglichen Verluste an Morphin vor. Zur weitem Reinigung dieses rohen Morphins von dem anhängenden Farbestoffe muss dasselbe an eine Säure gebunden werden, mit welcher es ein leicht krystallisirendes und etwas schwer lösliches Salz bildet, und hierzu eignet sich die Salzsäure am besten. Die meisten färbenden Theile nebst ein wenig salzsaurem Morphin bleiben dabei in der Mutterlauge, und was jetzt dem erhaltenen Salze noch anhängt, wird durch die zweite Behandlung mit Kalk u. s. w. fast vollständig entfernt. Das so zum zweiten Male gewonnene salzsaure Morphin bildet mit Wasser eine nur wenig gefärbte Lösung, die durch Schütteln mit frisch-geglüheter Kohle vollständig entfärbt wird und auf Zusatz von Aetzammoniak das Morphin in Form von feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln fallen lässt. Vom Ammoniak muss desshalb ein bedeutender Ueberschuss vermieden werden, weil das Morphin davon, wenn auch in geringer Menge, wieder aufgelöst wird. Wünscht man es in grössern Krystallen zu haben, so löse man es in starkem Weingeist auf und lasse die Auflösung langsam verdunsten. — Mitunter gelingt es auch, das zum ersten Male gewonnene salzsaure Morphin mit Kohle vollständig zu entfärben (wovon man sich durch einen Versuch im Kleinen Ueberzeugung verschafft), so dass die zweite Behandlung mit Kalk umgangen werden kann.

Der beim Abrauchen der Morphinkalk-Solution entstandene Niederschlag (s. oben) wird getrocknet, bei grössern Mengen mit Weingeist behandelt, der Auszug eingeengt, mit Salzsäure aufgenommen und die salzsaure Lösung entweder für sich oder zugleich bei einer neuen Darstellung des Morphins aus Opium mit Kalk u. s. w. aufgearbeitet.

*Prüfung.* Das reine Morphin bildet feine, weisse, seiden-

glänzende Nadeln oder, wenn es aus der geistigen Lösung durch langsames Verdunsten gewonnen ist, ziemlich lange farblose, halbdurchsichtige vierseitige Säulen. Es ist geruchlos und schmeckt schwach bitter. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Vorsichtig erhitzt, entwickelt es das Wasser und schmilzt zu einem gelben Liquidum, welches in stärkerer Hitze sich zersetzt, entzündet und Kohle hinterlässt, die durch längeres Glühen vollständig verbrennen muss. Wasser nimmt vom Morphin nur sehr wenig (etwa  $\frac{1}{1000}$ ) auf, erhält aber dadurch einen bitteren Geschmack. Weingeist von 80% löst bei gewöhnlicher Temperatur  $\frac{1}{30}$ , in der Kochhitze  $\frac{1}{20}$  vom Gewichte des Morphins auf; die Auflösung reagirt deutlich alkalisch. In Aether ist es unlöslich. Verdünnte Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure lösen es mit der grössten Leichtigkeit auf und werden dadurch vollständig neutralisirt; diese Auflösungen besitzen (gleich der geistigen) einen intensiv bitteren Geschmack. Sie werden im neutralen Zustande von Galläpfelinctur schmutzig weiss getrübt, der geringste Ueberschuss von Säure löst aber den Niederschlag (gerbesaures Morphin) wieder auf; Eisenoxydsalze färben sie dunkelblau, welche Färbung jedoch durch Erhitzen wieder verschwindet. Die Ursache dieses Verhaltens der Morphinsalze gegen Eisenoxydsalze ist noch unbekannt, ebenso die charakteristische Reaction des Morphins gegen flüssige Jodsäure, aus welcher es, damit zusammengerieben, sogleich das Jod frei macht. Aetzende Kali- oder Natronlauge lösen gleichfalls das Morphin leicht auf, ebenso ätzender Baryt, Strontian und (wie aus obiger Bereitung hervorgeht) Kalk. — Aus dem angeführten Verhalten des Morphins lässt sich seine Reinheit leicht beurtheilen. Hinterlässt der damit geschüttelte Aether beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, so ist es mit Narcotin verunreinigt. Letzteres lässt sich auch daran erkennen, dass die saure Auflösung des Alkaloids durch Galläpfelinctur weiss getrübt wird; ferner daran, dass Aetzkalilauge keine vollständige Auflösung bildet, der dabei bleibende Rückstand aber in Weingeist und Aether löslich ist. Nimmt Weingeist das Präparat nicht vollständig auf, so besteht der unlösliche Theil gewöhnlich aus mineralischen Körpern, phosphorsaurem Kalk, Gyps, kohlensaurem Kalk u. s. w.; entwickelt er aber in der Hitze einen brenzlichen Geruch, so waren vegetabilische Pulver beigemischt worden. Die salpetersaure oder verdünnte essigsaure Auflösung darf durch salpetersaures Silber, salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak keine Trübung erleiden, was die Ab-

wesenheit von Salzsäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia anzeigt. Bringt oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag hervor, so muss derselbe vor der Prüfung auf Magnesia entfernt werden.

## **Morphinum aceticum.**

(Essigsaures Morphin.)

Formel:  $\text{Mo}^+ + \bar{\text{A}} + 6 \text{HO}$ .

*Bereitung.* 2 Theile reines Morphin reibe man mit 2 Theilen Wasser in einem Mörser innig zusammen, erwärme im Sandbade und setze so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis ersteres vollständig aufgelöst ist. 1 Theil Säure von 1,045 spec. Gew. wird dazu ausreichen. Die Solution giesse man auf flache porcellanene Teller, lasse sie bei einer 50° C. nicht übersteigenden Wärme eintrocknen, zerreibe den Rückstand und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr um  $\frac{1}{8}$  mehr als man Morphin genommen hatte.

*Vorgang.* Das Morphin wird von der Essigsäure sehr leicht aufgelöst und neutralisirt.

1 M.-G.  $\text{C}_{3,4} \text{H}_{1,8} \text{NO}_6 + 2 \text{HO}$ , 1 M.-G.  $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_3$ , u. 4 M.-G. HO bilden:

1 M.-G.  $\text{Mo}^+ + \bar{\text{A}} + 6 \text{HO}$ .

3800 Theile krystallisirtes Morphin bedürfen also 640 Theile wasserfreie oder 1778 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gew. (worin 64 pCt. Wasser). Das Salz krystallisirt etwas schwierig, daher man es vorzieht, die Solution zur Trockne abzurauchen, was aber, um eine Zersetzung (Verflüchtigung eines Theils zur Constitution des Salzes gehörenden Essigsäure) zu verhüten, in sehr gelinder Wärme geschehen muss.

*Prüfung.* Das essigsaure Morphin bildet ein weisses oder beinahe weisses, fein krystallinisches Pulver, welches schwach nach Essigsäure riecht und stark bitter schmeckt. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in gelinder Wärme verliert es einen Theil seiner Säure, in stärkerer schmilzt es, zersetzt sich und verbrennt ohne Rückstand. Von kaltem Wasser wird das Salz zu  $\frac{1}{17}$ , von kochendem aber schon zu gleichen Theilen aufgenommen, von kaltem 80procentigem Weingeist

hingegen nur zu  $\frac{1}{4}$ , während kochender sich wie kochendes Wasser verhält; die Auflösungen zeigen eine schwach saure Reaction. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein Rückstand, der erst auf Zusatz von Weingeist verschwindet, so hatte das Salz bereits einen Theil Essigsäure verloren. Wegen Ausmittelung sonstiger Verunreinigungen oder Verfälschungen verweise ich auf den vorigen Artikel.

### ***Morphinum muriaticum.***

(Salzsaures Morphin.)

Formel:  $\text{Mo}^+ + \text{HCl} + 6 \text{HO}$ .

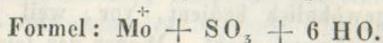
*Bereitung.* Das salzsaure Morphin kann zugleich bei der Darstellung des reinen Morphins gewonnen werden. Ist man genöthigt, es aus dem reinen Morphin zu bereiten, so reibe man 2 Theile desselben in einer porcellanenen Schaafe mit 5 Theilen Wasser an, erhitzte zum Kochen, setze bis zur vollständigen Lösung reine Salzsäure hinzu, (1 Theil einer Säure von 1,130 spec. Gew. wird ausreichen) und lasse erkalten. Die nach eintägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der überstehenden Flüssigkeit und verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle. Sämmtliches Salz breite man zum Trocknen auf Druckpapier aus. Es wird  $2\frac{1}{2}$  Theile wiegen.

*Vorgang.* Wie beim essigsäuren Morphin. 3800 Theile krystallisirtes Morphin erfordern also 454 Th. wasserfreie oder 1750 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin 74 pCt. Wasser). Da das Salz sich in kaltem Wasser etwas schwer auflöst, so kann man einen grossen Theil desselben sogleich krystallisirt erhalten, wenn man, bei Anwendung von wenig Wasser, die Saturation in der Hitze vornimmt.

*Prüfung.* Das salzsaure Morphin schießt in weissen, federartig aneinander gehäuften Nadeln an, welche geruchlos sind und stark bitter schmecken. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser, dann zersetzt es sich und verbrennt ohne Rückstand. 1 Theil des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur von 22 Theilen, in der Kochhitze aber schon von weniger als gleichen Theilen Wasser, hingegen nur von 60 Theilen kaltem und 10 Theilen heissem 80procentigem Weingeist aufgelöst; die Auflösungen reagiren neutral.

Die Prüfung auf Verunreinigungen u. s. w. geschieht wie bei Morphinum purum.

Das schwefelsaure Morphin (Morphinum sulphuricum)



wird ebenso bereitet. 3500 Theile Morphin erfordern 613 Th. Schwefelsäurehydrat oder 3678 Theile verdünnte Schwefelsäure (woriu  $\frac{1}{6}$  Schwefelsäurehydrat). Es stimmt in seinen Eigenschaften am meisten mit dem salzsauren Morphin überein, löst sich aber in Wasser und Weingeist sehr leicht auf.

### *Natrium.* \*)

(Natrium.)

Formel: Na.

*Bereitung.* 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron löse man in einem geräumigen eisernen Kessel in 2 Th. heissen Wassers auf, setze so lange zerriebene Weinsteinensäure hinzu, als noch ein Aufbrausen stattfindet (1 Theil derselben wird dazu ausreichen) und rauche zur Trockne ab. Das trockne Salz verkohle man in einem bedeckten eisernen Tiegel, vermenge 20 Th. der zerriebenen kohligen Masse mit 3 Theilen feingepulverter und hierauf mit 6 Theilen grobgepulverter Holzkohle, schütte das Gemenge in eine beschlagene schmiedeeiserne Quecksilberflasche, und verfare im Uebrigen ganz so, wie in dem Artikel „Kalium“ angegeben worden ist. 20 Theile der durch Zersetzung des weinsteinsauren Natrons erhaltenen kohligen Masse liefern 3—4 Th. Natrium.

*Vorgang.* Durch Sättigen des kohlensauren Natrons mit Weinsteinensäure entsteht, unter Entwicklung von Kohlensäure, neutrales weinsteinsaures Natron.

1 M.-G.  $\text{NaO} + \text{CO}_2 + 10 \text{HO}$  und 1 M.-G.  $\overline{\text{T}} + \text{HO}$  bilden:  
1 M.-G.  $\text{NaO} + \overline{\text{T}}$ , 1 M.-G.  $\text{CO}_2$  und 11 M.-G.  $\text{HO}$ .

\*) Bei den Präparaten des Natriums werde ich mich, wenn sie den in diesem Buche beschriebenen des Kaliums entsprechen, in der Regel kürzer fassen, wozu die Gründe leicht einzusehen sind.