



5-10

H A N D B U C H
der
PHARMACEUTISCHEN PRAXIS
oder
ERKLÄERUNG
DER IN DEN APOTHEKEN AUFGENOMMENEN
CHEMISCHEN ZUBEREITUNGEN.

Mit ganz vorzüglicher Rücksicht
auf die
NEUE PREUSSISCHE PHARMACOPOE
und nach
physisch-chemischen Grundsätzen
entworfen

von
. JUSTUS WILHELM CHRISTIAN FISCHER
Chemicæ et Pharmac. Cult.

Nach dem Tode des Verfassers
durchgesehen und verbessert herausgegeben
und
mit einer Vorrede begleitet

von
D. SIGISMUND FRIDRICH HERBSTÄEDT
Königl. Preuss. geheimen Raths, auch Ober-Medicinal- und
Sanitätsrath, ordentlichem öffentlichen Professor der Chemie
und Pharmacie am Königl. Collegio medico-chirurgico zu Ber-
lin der Königl. Academie der Wissenschaften, auch der Na-
turforschenden Gesellschaft in Berlin, und mehrerer Acade-
mien und Societäten Mitgliede.

Dritte verbesserte Auflage
in systematischer Ordnung.

BERLIN und LEIPZIG,

1 8 4 4.


18 JUN 1844

Fischers Handbuch der pharmaceutischen Praxis hat sowohl durch seine eigene Vorzüglichkeit, als auch dadurch, daß es als Erörterung des streng chemischen Theiles eines anderen, in seinem Fache einzigen Werkes, der preussischen Pharmakopöe, aufgestellt wurde, einen ausgebreiteten Einfluss unter dem medicinischen und pharmaceutischen Publikum. Es erlebte daher auch drei Auflagen. Aber aller Bemühungsart war wirklich mühselig, denn die einzelnen Artikel sind in alphabetischer Ordnung aufgestellt, ohne nur irgend eine Anzeige ihrer Folge durch ein Register oder Inhalt, was bei der GröÙe vieler Artikel (von 8 — 10 bis 13 Seiten) das Aufsuchen ohne Seitenaufschrift erschwerte.

Dieser Mangel wird dadurch um so empfindlicher, daß die Artikel dieses deutschen Werkes nach der lateinischen Kunstsprache der Chemiker, und zwar selbst in dieser, welche auch ihre verschiedenen Zweige hat, nur in einer bestimmten, betitelt sind, ohne alle, für sich als Artikel bestehende und nachweisende Synonymie; was wieder um so schwieriger ist, da manche Artikel (vorzüglich solche, welche die preussische Pharmakopöe als rohe Waare zugiebt, welche aber andere Pharmakopöen selbst zu bereiten anweisen) gänzlich weggelassen sind; da ferner manche Artikel unter und in andere Artikel gebracht worden sind, und also in jedem Falle umsonst gesucht werden, worüber kein Aufsuchen, sondern nur die gänzliche Durchlesung Aufschluß giebt.

Vorliegende Ausgabe wird daher durch einen beygefügtten systematischen und alphabetischen Inhalt und fortlaufende Titel der Blattseiten die Benützungsweise des Werkes gänzlich erleichtern; aber sie hat auch noch durch systematische Aufstellung der Artikel das Wissen-

schaftliche desselben in nähere Verbindung gebracht und zu einem Ganzen verbunden; denn ohne hier über das Auftreten der alphabetischen Ordnung im Wissenschaftlichen abermahl zu rechten, so mag es für diesen Fall genug gesagt seyn, daß für eine Pharmakopöe wohl diese Ordnung gelten konnte, so wie solche für einen vollendeten Commentar derselben nach allen ihren Artikeln gegolten hätte, was aber für dieses Handbuch nicht gilt, da solches bloß die rein chemischen Artikel derselben abhandelt, und also schon an sich, ohne Bezug auf irgend eine besondere Ordnung, ein systematisches Ganzes ausmacht, dessen Artikel durch Darstellung und Charakter einander erklären, und in selbst bestimmender Reihe auf einander folgen müssen. Und auch dadurch wird in dieser Auflage das Auffinden des Einzelnen, neben dem ähnlichen, ferner erleichtert seyn. Endlich wird die beygefügte Tafel der Charaktere aller pharmaceutisch - chemischen Substanzen eine deutliche und bestimmte Uebersicht des Ganzen gewähren.



Nachricht

über

Justus Christ. Wilhelm Fischer.

Fischer hatte sich den pharmaceutischen Wissenschaften gewidmet, und vorzüglich unter Götting zu Jena ausgebildet. 1801 war er zu Berlin Hermbstädt's Gehülfe, wo er sich vorzüglich mit Ausbildung der auf Kunst und Gewerbe angewandten Chemie beschäftigte. Hier schrieb er sein Handbuch der pharm. Praxis, sein Handbuch der Chemie, seine Erfindungen. Durch die Unterstützung eines vermögenden Engländers, dem er hier Unterricht in der Chemie gegeben hatte, legte er sich auf den Mineralienhandel. Er kam mit einer grossen Mineraliensammlung nach Petersburg, um solche zu verkaufen; aber das Eigene dieses Handels allda setzte ihm Schwierigkeiten in den Weg, worüber die ihm eigene Besorgniß für sein Fortkommen in Schwermuth und Krankheit ausartete, in deren einem heftigeren Anfalle er sich das Leben zu nehmen versuchte. Er starb

im blühenden Alter an den Folgen der Krankheit und Verletzung 1804. im März. — Er war ein guter Mensch, anhänglicher Freund, und dankbarer Schüler; aber, wahrscheinlich aus Besorglichkeit für sein zukünftiges Loos, unstät und minder beharrlich, als es Männern gebührt.

Seine Schriften sind folgende:


Chemische Grundsätze der Gewerbkunde oder Handbuch der Chemie für Fabrikanten, Manufakturisten, Künstler und Handwerker. Von Wilhelm Fischer. Mit einer Vorrede begleitet von D. S. F. Hermbstädt. I. Berlin. 1802. II. 1805. 8.

Neue chemische Erfindungen für Fabriken und Manufakturen, nebst Vorschlägen zur Verbesserung verschiedener Fabrikarbeiten. Von J. W. C. Fischer. Wien. 1802.

Handbuch der pharmaceutischen Praxis, oder Erklärung der in den Apotheken aufgenommenen chemischen Zu-

bereitungen mit ganz vorzüglicher Rücksicht auf die neue preussische Pharmakopöe und nach physisch chemischen Grundsätzen entworfen, von J. W. C. Fischer. Herausgegeben und mit einer Vorrede begleitet von D. S. F. Hermbstädt. Berlin. 1801. 8. — Die zweite Auflage von 1804. ist unverändert; die dritte als zweite mit einigen Anmerkungen Hermbstädt's bereichert 1808.

Einzelne kleine Abhandlungen in Scherers Journal, und im Journale für Fabriken.



V o r b e r i c h t

z u r z w e y t e u A u s g a b e .

Die erste Auflage dieses Buchs erschien im Jahre 1801. Das Werck wurde auf meine eigne Veranlassung von dem Verfasser ausgearbeitet, der damals Gehülfe in meinem Laboratorium war, und den ich als einen meiner fleissigsten Schüler sehr liebte und hochachtete. Ich glaubte damals nicht, dass der redliche Fischer so früh ein Raub des Todes werden würde: vielmehr ging er einem sorgfreyern Leben entgegen, indem er mit erhaltener Unterstützung eines englischen Naturforschers einen Mineralien-Handel errichtete, der ihm reichliches Brot zu verschaffen schien: aber sein natürlicher Hang zur Schwermuth, eine Folge des Drucks und der Nahrungs-sorgen, mit welchen derselbe in seinen frühern Jahren gekämpft hatte, wurde die nächste Veranlassung zu seinem unglücklichen Lebens-Ende. Seine Lebensgeschichte will ich hier nicht wie-

derholen, sie ist aus mehreren Journalen bekannt. Nichts soll mich aber von dem Bekenntniss abhalten, dass seine Freunde einen bidern Freund, und die Wissenschaften einen sehr hoffnungsvollen Beförderer derselben verloren haben, von dem sich noch manche Aufklärung für die pharmaceutische Chemie mit Recht erwarten liefs.

Die erste Ausgabe des gegenwärtigen Werks ist häufig gelesen worden, und hat vielen Nutzen gestiftet. Es war total vergriffen, und auf Ersuchen des Verlegers meines Freundes habe ich dasselbe revidirt, wo es nöthig war, verbessert, und mit einigen Zusätzen vermehrt. Ich glaubte, diese nicht mehr häufen zu müssen, um das Werk nicht zu voluminös zu machen, und den Ankauf desselben für angehende Pharmaceuten, für welche solches hauptsächlich bestimmt ist, dadurch zu erleichtern. Sein innerer Werth ist bereits gerechtfertiget; und das Buch bedarf daher nicht meiner Anpreisung, um brauchbar befunden zu werden. Berlin, im April 1808.

Herbstädt.

V o r r e d e

z u r e r s t e n A u s g a b e .

Das gegenwärtige Buch, welches ich auf Verlangen des Herrn Verfassers mit einem Vorberichte zu begleiten die Ehre habe, ist bestimmt, angehenden Pharmaceutikern als ein Leitfaden zu dienen, nach welchem sie das Wissenschaftliche ihrer täglichen Arbeiten studieren, und sich zur richtigen Beurtheilung dersel-

ben und ihrer Erfolge gewöhnen können. Es enthält daher eine Darstellung der wichtigsten chemischen Prozesse, welche in der Pharmacie aufgenommen worden sind, nebst einer Erläuterung derselben, nach wissenschaftlichen Lehrsätzen und nach den neuesten Entdeckungen der Chemie und Physik.

Der Herr Verfasser hat überall die neue preussische Pharmacopoe von 1799 dabey zum Grunde gelegt, und sein Buch ist daher als ein Commentar derselben in Hinsicht ihres praktischen Theils zu betrachten, welcher den Apothekern der Königlich Preussischen Staaten, die nach jener Pharmacopoe zu operiren verpflichtet sind, um so willkommener seyn wird, da sie dieses Handbuch dem Lernenden zu seinem Selbststudium in die Hände geben, und ihn selbst darnach bey vorkommenden Fällen auf eine bequeme Art unterrichten können.

Da indessen der Verfasser sich nicht bloss damit begnügt hat, die Operatio-

nen zu beschreiben, und ihre Erfolge wissenschaftlich zu erklären; da er vielmehr auch die Kennzeichen der Güte und Echtheit von den fertigen Präparaten angegeben hat, so wie die Methoden, nach welchen sie geprüft und in Hinsicht ihrer Güte beurtheilt werden müssen, so wird gedachtes Buch auch den Stadt- und Landphysikern, so wie jedem praktischen Arzte, dem die Visitationen der Apotheken obliegen, ein sehr bequemes Handbuch seyn, nach welchem derselbe die erforderlichen Prüfungen der vorhandenen Arzeneyen vornehmen kann.

Die Darstellung der abgehandelten Gegenstände ist klar und deutlich, und nach den neuesten wissenschaftlichen Grundsätzen abgefasst. Die beygefügte Literatur setzt den Leser in den Stand, über die abgehandelten Gegenstände weiter nachzulesen; und das Ganze kann dem Apotheker jedes Landes zur allgemeinen Richtschnur dienen, da es ihm

an einem ähnlichen Werke noch gänzlich mangelte.

Der Herr Verfasser bedarf übrigens meines besondern Lobes nicht, er hat sich durch seine Arbeit den Beyfall seiner Leser hinreichend gesichert. Ich wünsche ihm eine dauerhafte Gesundheit, und die Wissenschaften werden sich gewiß noch viel Nützliches von ihm zu versprechen haben. Berlin, den 17. April 1801.

D. Hermbstädt.



1) Hydrargyrum depuratum, seu purificatum.
Mercurius depuratus, seu purificatus. (Gereinigt
Quecksilber.)

Das Quecksilber, wie es im Handel vorkommt, ist selten ganz rein, sondern mehrentheils mit andern Metallen, als Bley, Wismuth und Zinn, verunreinigt. Diese Metalle amalgamiren sich mit dem Quecksilber sehr leicht, und besonders kann der Wismuth in ziemlicher Quantität mit demselben gemischt werden, ohne daß es seine flüssige Gestalt verliert. Die gewöhnlichste Art, das Quecksilber zu reinigen, besteht darin, daß man es destillirt. Bei 600 bis 700° Fahrenheit kommt es ins Kochen, und verwandelt sich in Dämpfe, welche sich in einer niedern Temperatur wieder zu tropfbar flüssigem Quecksilber verdichten. Die ihm beygemischten Metalle haben diese Eigenschaft nicht, sie bleiben daher größtentheils im Destillirgefäße zurück.

Am besten bedient man sich hierzu eiserner oder irdener Retorten, welche man gerade zu ins freye Feuer bringen kann. In Ermangelung derselben kann man sich auch der gläsernen bedienen, doch darf in diesen nicht mehr als höchstens drey Pfund Quecksilber auf ein Mahl destillirt werden, weil sonst das Zerspringen derselben zu befürchten ist. Man füllt die Retorte nur so weit mit Quecksilber, daß zwey

Drittel bis drey Viertel ihres Raums leer bleiben. Die gläsernen Retorten dürfen, wie sich von selbst versteht, nicht ins freye Feuer gebracht werden; bey ihrem Gebrauch nimmt man einen geräumigen Schmelztiegel, welchem man im Ofen eine so schräge Lage giebt, daß der Tiegelrand auf einer Seitenwand des Ofens ruht, und einige Zolle über dieselbe heraus reicht. Man bedeckt den Boden des Tiegels mit Sand, legt hierauf die gläserne Retorte ein, und umschüttet sie noch völlig mit Sand. So wohl im offenen Feuer als im Tiegel muß man der Retorte eine so schiefe Lage geben, daß der Hals derselben so weit als möglich herab hängt, wodurch das Abfließen des in demselben verdichteten Quecksilbers befördert wird. Man legt eine Vorlage vor, welche so weit mit Wasser gefüllt ist, daß die Mündung des Retortenhalses ungefähr einen halben Zoll von demselben entfernt ist. Der Apparat darf entweder gar nicht, oder nur sehr leicht lutirt werden. Man giebt nun so starkes Feuer, daß das Quecksilber zum Kochen gebracht wird. Es geht in schweren Dämpfen über, die sich schon im Retortenhalse zum Theil wieder zu tropfbar flüssigem spiegelhellm Quecksilber verdichten, welches in das Wasser herabfällt. Das Wasser dient dazu, den übergehenden Dämpfen ihren Wärmestoff zu entziehen, und sie zu verdichten. Dies ist nothwendig, weil sonst diese sehr heißen Dämpfe das Gefäß sprengen würden. Überhaupt ist bey dieser Arbeit Behutsamkeit zu empfehlen, weil bey zu raschem Feuer die häufig übergehenden Dämpfe vom Wasser nicht geschwind genug verdichtet werden, und daher das Gefäß leicht sprengen können. Weit sicherer arbeitet man, wenn man die Vorlage ganz wegläßt, und an deren Stelle an die Mündung der Retorte einen Bogen Löschpapier in Gestalt einer Tute befestigt, welche ungefähr 8 bis 10 Zoll lang seyn kann, die untere Öffnung dersel-

ben leitet man in eine Schüssel mit Wasser; die ganze Tute wird nun bis oben herauf nass, das in Dämpfen übergelende Quecksilber wird, indem es durch diesen nassen Cylinder geht, vollkommen verdichtet, und sammelt sich in der mit Wasser gefüllten Schüssel.

Bey zu starkem Kochen des Quecksilbers wird auch zugleich ein Theil des beygemischten fremden Metalls mechanisch mit übergerissen. Ich destillirte 8 Unzen Quecksilber, welche eine halbe Drachme Silber enthielten, bey sehr starkem Feuer. In der Retorte fand ich nur 5 Gran Silber, 25 Gran waren durch die Gewalt der Dämpfe mit übergerissen worden. Besonders aber hat man dies vom Wismuth zu erwarten, welcher ohne dies bey einer Temperatur von 600° Fahrenheit schon flüchtig ist, und daher auch bey der behutsamsten Destillation zum Theil mit übergehen, und das Quecksilber von neuem verunreinigen wird, deshalb ist auch das durch die Destillation gereinigte Quecksilber noch nicht als vollkommen rein zu betrachten, und sollte billig nicht zum innerlichen Gebrauch angewendet werden.

Ein völlig reines Quecksilber kann man sich durch die Zersetzung des Zinnobers (45) verschaffen. Man mengt einen Theil reine nicht gerostete Eisenfeile mit zwey Theilen Zinnober, bringt dies Gemenge in eine Retorte, und destillirt das Quecksilber auf die bereits beschriebene Art herüber. Es zeigt sich hierbey ein unangenehmer den verbrannten Haaren ähnlicher Geruch, und das Quecksilber erscheint nicht wie im vorigen Falle metallisch glänzend, sondern mit einer schmutzigen Haut überzogen. Man reinigt es, indem man es durch Leder preßt, doch darf das Leder kein Fett enthalten, weil dieses sonst das Quecksilber von neuem verunreinigt. Vortheilhafter bedient man sich eines trichterförmig gewun-

denen Blatts Löschpapier, welches unten nur eine sehr kleine Öffnung hat; man läßt das Quecksilber durchlaufen, wobei sich der Schmutz an das Papier anhängt. Man wiederholt dies so oft, bis das Quecksilber mit vollkommenem metallischen Glanze erscheint. Von dem anhängenden Wasser wird es zum Theil schon beim Durchlaufen durch das Löschpapier befreyet, doch trocknet man es noch völlig in einem eisernen Löffel über Kohlen.

Diese Methode gründet sich auf die größere Verwandtschaft des Schwefels zum Eisen als zum Quecksilber. Das Quecksilber, welches im Zinnober oxydirt vorhanden ist, giebt seinen Sauerstoff an das Eisen ab, letzteres verbindet sich zugleich mit dem Schwefel, es entsteht geschwefeltes Eisen; das Quecksilber wird metallisch ausgeschieden und durch die Hitze übergetrieben. Der unangenehme Geruch rührt von Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsauren Gas) (83) her. Dieses entsteht, indem die dem Zinnober anhängende Feuchtigkeit zersetzt wird; das Wasser setzt nämlich seinen Sauerstoff an das Eisen ab, hierdurch wird der Wasserstoff frey, welcher sich mit Schwefel und Wärmestoff verbindet, und Schwefelwasserstoffgas, die Hydrothion-äure darstellt. Das frey gewordene Quecksilber tritt mit einem Theil dieses Schwefelwasserstoffs in Verbindung, es entsteht schwefelwasserstofftes (hydrothionsaures) Quecksilber (43), welches mit schwarzer Farbe erscheint, und die das metallische Quecksilber bedeckende Haut bildet. Auf ähnliche Art wird der Zinnober zersetzt, und das Quecksilber metallisch ausgeschieden, wenn man denselben mit Kalk einer Destillation unterwirft. Dieser Stoff hat so wie das Eisen eine nähere Verwandtschaft zum Schwefel als das Quecksilber; er verbindet sich daher mit demselben, und das Quecksilber wird metallisch ausgeschieden.

Herr D. Hahnemann giebt zwey Methoden an, ein völlig reines Quecksilber ohne Destillation zu erhalten; die erste besteht darinn, daß man ätzendes Sublimat (49.) in einem reinen eisernen Kessel im Wasser auflöst, und so lange kocht, bis ein in die Flüssigkeit getauchtes blank gefeilt Eisen nicht mehr mit Quecksilberkügelchen behangen wird. Das Quecksilber scheidet sich hierbey metallisch aus, und findet sich auf dem Boden des Kessels im reinsten Zustande; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Quecksilber einige Mahle mit reinem Wasser abgespült, und auf die schon erwähnte Art getrocknet. Die Aetiologie dieser Operation ist folgende.

Das Eisen hat eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Quecksilber; es entzieht daher letzterem den Sauerstoff, oxydirt sich, und verbindet sich zu gleicher Zeit mit der vom Quecksilber getrennten Salzsäure; es wird also salzsaures Eisen und metallisches Quecksilber entstehen, ersteres bleibt in dem Wasser aufgelöst, letzteres scheidet sich aus.

Nach der zweyten Methode des Hrn. D. Hahnemann werden 8 Theile käufliches Quecksilber mit einem Theil krystallisirten salpetersauren Quecksilber (48.), welches in einer hinlänglichen Menge Wasser aufgelöst wird, zwey Stunden lang gekocht, die Flüssigkeit wird abgegossen, das Quecksilber mehrere Mahle mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Die Aetiologie ist ganz der vorigen ähnlich. Die dem Quecksilber beygemischten Metalle, als Wissmuth, Bley, Zinn, haben sämmtlich eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Quecksilber; sie zersetzen daher das salpetersaure Quecksilber; indem sie dem Metall den Sauerstoff entziehen, und sich zugleich mit der Salpetersäure verbinden. War Zinn zugegen, so wird dieß

bloß oxydirt, und erscheint auf der Oberfläche des laufenden Quecksilbers als ein weißes Oxyd, so wie auch der salpetersaure Wismuth (15.) wegen seiner Schwerauflöslichkeit im Wasser zum Theil als ein weißes Pulver erscheint; beide können durch Abspülen mit Wasser weggeschafft werden. Die Reinheit des Quecksilbers prüft man:

1) Indem man eine kleine Quantität auf Holz, Porzellan, Glas oder Papier ausgießt. Die einzelnen Kügelchen müssen vollkommen rund erscheinen; werden zwei oder mehrere Kügelchen mit einander in Berührung gebracht, so müssen sie sich leicht und schnell zu einer ebenfalls runden größern Kugel vereinigen. Das mit fremden Metallen verunreinigte Quecksilber bildet mehr längliche Kügelchen, welche oft in einen dünnen Schwanz auslaufen, sie vereinigen sich nicht so leicht, und setzen auf das Papier, auf welchem man sie hin und her laufen läßt, viel Schmutz ab. Überhaupt erscheint das unreine Quecksilber niemals mit vollkommenen Metallglanz, sondern ist mit einer schmutzigen Haut bedeckt.

2) Wird das unreine Quecksilber mit Wasser gerieben, so setzt es ebenfalls ein schmutziges Pulver ab, welches das reine nicht thut.

3) In einem kleinen Schmelztiegel einer mäßigen Hitze ausgesetzt, verflüchtigt sich das reine Quecksilber gänzlich, das unreine läßt die ihm beigemischten Metalle zurück. Doch ist diese Probe, wie aus dem schon gesagten erhellet, nicht entscheidend, weil sich der beigemischte Wismuth ebenfalls zum Theil mit verflüchtigt. Uebrigens muß dieser Versuch unter einem Schornsteine angestellt werden, um das Einathmen der Quecksilberdämpfe zu verhüten.

4) Die beste Probe auf die Reinheit dieses Metalls ist die schon beschriebene Abkochung desselben

mit salpeterhalbsaurer Quecksilberauflösung. Die Gegenwart des Zinnes und des Wisamuths beweiset der weisse während des Kochens sich bildende Niederschlag. War Bley vorhanden, so bleibt dieses in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu dieser Auflösung das schwefelsaure Natron (Glaubersalz), so entsteht durch doppelte Wahlverwandtschaft ein weisser Niederschlag, welcher schwefelsaures Bley ist.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 219.

Lehrbuch der Apothekerkunst von L. G. Hagen, 1792. 1ster Band, S. 662.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 1.

2) Zinkum purum. (Reiner Zink, oder Spiauter.)

Nur der aus Ostindien zu uns kommende Zink ist rein, der Goslarische ist fast jederzeit mit Bley und Eisen verunreinigt, doch läst er sich von diesen Metallen sehr leicht auf folgende Art reinigen.

Man schmelze den Zink in einem Tiegel, und trage, unter beständigen Umrühren desselben mit einem eisernen Stabe, ganzen Schwefel in kleinen Quantitäten hinzu. Wird dieser nicht verändert, so ist der Zink rein, und bedarf keiner Reinigung; wird aber der Schwefel verschlackt, so enthielt der Zink fremde Metalle. Man nimmt diese Schlacken hinweg, und setzt von neuem Schwefel hinzu, und diese Arbeit wird so oft wiederholt, bis neu gesetzter Schwefel unverändert bleibt; nur ein so gereinigter Zink ist brauchbar.

Diese Reinigungsmethode gründet sich auf die nahe Verwandtschaft des Schwefels zu den beygemischten Metellen. Der Zink, ob er sich gleich in der Natur mit Schwefel verbunden findet, hat aber doch bis jetzt auf chemischem Wege noch nicht damit verbunden werden können; da aber die ihm beygemischten Metalle leicht mit dem Schwefel eine Verbindung eingehen, so giebt dies ein Mittel ab, den Zink zu reinigen.

Man kann die Reinheit des Zinks nicht nur durchs Schmelzen mit Schwefel erfahren, sondern auch, wenn man denselben in verdünnter Schwefelsäure auflöst, und mit dieser Auflösung die beym Zinkoxyd angezeigten Proben vornimmt.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil, 1202.

3) Stibium purum, Regulus Antimonii. (Spießglanzmetall, Spießglanzkönig).

Die Vorschrift der neuen preuß. Pharmacopoe giebt zur Bereitung eines reinen Spießglanzmetalls folgende Vorschrift.

Sechs Theile reines Eisen, wozu entweder Nägel oder Eisenfeile angewendet werden können, werden in einem geräumigen Tiegel zum Glühen gebracht, hierauf schüttet man achtzehn Theile rohen Spießglanz hinzu; wenn alles gleichförmig fließt, werden vier Theile völlig trockenen zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen eingetragen, so bald nun die Mischung in leichten wasserähnlichen Fluß gekommen ist, wird sie in einen vorher erwärmten, mit

etwas Fett ausgestrichenen, Gießspuckel gegossen, worin dann das Spießglanzmetall wegen seiner Schwere den unteren Raum einnimmt; dieses Niedersinken wird durch behutsames Pochen mit einem Hammer an den Gießspuckel befördert. Nach dem Erkalten stürzt man den Gießspuckel um, wo sich dann das Spießglanzmetall unter der schwarzen Schlacke findet, von welcher es durch einen Schlag mit dem Hammer abgesondert werden kann. Das erhaltene Spießglanzmetall wird in einem eisernen Mörser gepulvert, und mit dem achten Theil seines Gewichts ganz trocknen Salpeter gemengt. Man unterwirft es nun in einem bedeckten Tiegel einer zweiten Schmelzung, und gießt es hierauf in einen Gießspuckel, worauf man es von den oben stehenden Schlacken absondert. Es ist nun als ein vollkommen reines Spießglanzmetall zu betrachten.

Das Eisen hat eine nähere Verwandtschaft zu dem Schwefel, als das Spießglanzmetall; wird daher der rohe Spießglanz mit dem Eisen in Verbindung gebracht, so verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel, wodurch geschwefeltes Eisen entsteht, das Spießglanzmetall aber ausgeschieden wird. Der bey der ersten Schmelzung zugesetzte Salpeter wirkt, indem seine Säure zersetzt wird, auf den Schwefel, und verwandelt diesen in Schwefelsäure, welche mit dem Kali in Verbindung geht; zugleich wird durch diesen Zusatz der Fluß befördert. Das hierbey erhaltene Spießglanzmetall enthält zuweilen noch etwas Eisen, weshalb es sonst eisenhaltiger Spießglanzkönig (*Regulus antimonii martialis*) genannt wurde; um es ganz rein zu erhalten, dient die zweite Schmelzung mit dem achten Theil Salpeter; der Sauerstoff desselben verkalkt das Eisen, welches nun in die Schlacke geht; zugleich aber wird der geringe Antheil Schwefel, welchen das Metall vielleicht noch enthielt, hierdurch weggeschafft.

Eine andere Methode, das Metall aus dem Spießglanz abzusondern, ist folgende. Vier Theile vorher gepulverter Spießglanz werden mit drey Theilen rohen Weinstein, und anderthalb Theilen trockenem Salpeter genau gemengt. Man macht einen Schmelztiegel zwischen Kohlen glühend, und trägt das Gemenge in kleinen Portionen ein, wobey ein mässi- ges Verpuffen Statt findet; wenn alles eingetragen ist, bringt man die Masse zum dünnen Fluß, und gießt sie nun in einen erwärmten, vorher mit Fett ausgestrichenen, Schmelztiegel aus, befördert das Absetzen des metallischen Theils durch Pochen an die äußere Seite des Gießspuckels, und stürzt diesen nach dem Erkalten um; das Spießglanzmetall wird nun mit dem Hammer von den oberen Schlacken befreyt, welche eine wahre Spießglanzleber sind. Das so erhaltene Metall führt den Namen einfacher oder gemeiner Spießglanzkönig (*Regulus antimonii simplex seu vulgaris*). Man erhält durch diesen Proceß nicht alles vorher im Spießglanz enthaltene Metall, sondern dieses wird immer nur ungefähr den vierten Theil des angewendeten Spießglanzes betragen, obgleich dasselbe in einem Verhältniß wie 2 zu 1 mit dem Schwefel im rohen Spießglanz vorhanden ist.

Bei dieser Arbeit verbindet sich der in der Säure des Salpeters vorhandene Sauerstoff mit dem Kohlenstoff der Weinsteinsäure, es entsteht Kohlensäure, und das Kali aus dem Salpeter und aus dem Weinstein wird frey, und verbindet sich mit dem Schwefel des Spießglanzes; es entsteht hieraus geschwefeltes Kali (64), welches einen großen Theil des Spießglanzmetalls in sich aufnimmt, und nun eine Spießglanzleber (16) constituirt. Es würde alles Metall von der Schwefelleber aufgelöst werden, wenn letztere in hinlänglicher Menge vorhanden wäre, da dieß aber nicht der Fall ist, so bleibt ein großer

Theil des Metalls unverändert, und findet sich daher unter der Schlacke. Man wende aber diese Methode zur Gewinnung des Spießglanzmetalls, welches hier in so geringer Menge erhalten wird, nicht an, wenn man nicht zugleich die Schlacken benutzen will, welche zur Bereitung der Spießglanzseife (59) und des mineralischen Kermes (62) verwendet werden können.

Herrnstadt empfiehlt eine sehr einfache und bequeme Methode, das Spießglanzmetall zu erhalten, welche darinn besteht, daß man gleiche Theile Spießglanzsaffran (*Stibium oxydulatum fuscum*. 16) und schwarze Seife zusammen knetet, und das Gemenge in einem Tiegel fließen läßt. Der Spießglanzsaffran ist unvollkommenes Spießglanzoxyd, mit etwas Schwefel verbunden. Das in der Seife vorhandene Alkali nimmt den Schwefel in sich auf, der Kohlen- und Wasserstoff des Fettes aber entzieht dem Spießglanzoxyd den Sauerstoff und verwandelt hierdurch das erstere in Spießglanzmetall.

Wenn das Spießglanzmetall ganz rein ist, so bildet sich, wenn es nach dem Schmelzen langsam erkaltet, auf der Oberfläche desselben ein Stern, und deshalb gab man ihm sonst den ganz überflüssigen Namen gestirnter Spießglanzkönig (*Regulus Antimonii stellatus*).

Das reine Spießglanzmetall hat eine zinnweisse Farbe, und einen krystallinischen Bruch, welcher an der Luft wenig Veränderung leidet. Sein spec. Gewicht gegen das Wasser verhält sich wie 6860 zu 1000. Es ist sehr spröde, und läßt sich unter dem Hammer zu Pulver reiben; seine Härte ist beträchtlich. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch. Im Feuer schmilzt es bey einer Temperatur von ungefähr 200° Fahrenheit; geschieht dieses Schmelzen beym Zutritt der Luft, so verwandelt es sich in einen weissen Rauch, welcher sich an kalte Körper in Gestalt

glänzender silberfarbener Nadeln ansetzt, die unter dem Nahmen *flores antimonii argentini*, silberfarbene Spießglanzblumen, oder auch *Nix antimonii*, Spießglanzschnee, bekannt sind, sie bestehen aus Spießglanzmetall und Sauerstoff, welchen es aus der Luft in sich genommen hat, und haben sehr emetische Kräfte.

Um zu versuchen, ob das Spießglanzmetall völlig eisenfrey sey, darf man nur einen Theil desselben mit 2 Theilen Salpeter verpuffen, wodurch es in einen vollkommenen Kalk (17) mit weißer Farbe verwandelt wird; hat dieser aber eine gelbe Farbe, so war Eisen mit dem Metall gemischt.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil, §. 3290—3294. §. 3346. u. 3396.

Pharmacologie von eben demselben, 2tem Theils 2ter Band. S. 323.

H e r m b s t ä d t im Berl. Jahrb. der Pharmacie, 1798. S. 118.
Dessen Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

4) Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Aethiops mercurii per se, Mercurius oxydulatus niger. (Oxydulirtes Quecksilber).

Eine beliebige Menge gereinigtes Quecksilber schüttet man in eine mit Sauerstoffgas *) gefüllte

*) Da die Bereitung des Sauerstoffgases vielleicht nicht jedem meiner Leser bekannt seyn könnte, so finde ich es nicht für überflüssig, dieselbe hier beizufügen.

Quartheuteille, stopft diese fest zu, und schüttelt das darin befindliche Quecksilber anhaltend um. Es

Eine willkürliche Menge, etwa 1 Pfund gepulverten Braunsteins, wird in eine irdene, oder gläserne, mit einem Cemenge von zwei Theilen Bolus, einem Theil weissen Sand und einem halben Theil Silberglatte, beschlagene Retorte gebracht. An die Mündung der Retorte wird eine gläserne oder blecherne Röhre luftdicht eingekittet, welche so gekrümmt ist, dafs die Mündung desselben unter Wasser geleitet, und auf diese Mündung eine Bouteille gestülpt werden kann. Die Retorte wird, wenn der Beschlag derselben getrocknet ist, in einen Windofen ins freye Feuer gebracht, und im Anfange nur sehr langsam, am Ende aber bis zum starken Rothglühen derselben gefeuert. Schon bey geringer Erhitzung der Retorte treten aus der unter Wasser geleiteten gekrümmten Röhre Luftblasen hervor, welche aber noch nicht aufgefangen werden dürfen, weil dies blofs die in der Geräthschaft enthaltene, durch die Hitze ausgetriebene atmosphärische Luft ist. Nach und nach bey anfangendem Glühen der Retorte folgen die Luftblasen schneller auf einander. Ob dies schon Sauerstoffgas sey, erfährt man dadurch, dafs man eine kleine Portion davon auffängt, und einen glimmenden Holzspan in dieselbe eintaucht. Ist es schon Sauerstoffgas, so wird sich der nur glimmende Holzspan von selbst darin entzünden, und mit lebhafter Flamme verbrennen. Jetzt bringt man auf die Mündung der unter Wasser geleiteten Röhre völlig mit Wasser gefüllte Bouteillen. Das Gas wird in dem Wasser in die Höhe steigen, und dasselbe aus der Bouteille treiben, so dafs endlich die Flasche blofs mit Luft angefüllt ist. Man stopft die Bouteille noch unter dem Wasser sehr fest zu, damit, wenn sie unter dem Wasser hervor gebracht wird, keine atmosphärische Luft in dieselbe eindringen, und das Sauerstoffgas verunreinigen kann, und hebt sie zum fernern Gebrauch auf.

Ein Pfund Braunstein liefert ungefähr 16 bis 18 Bouteillen Sauerstoffgas. Der Braunstein, oder das Magnesiumoxyd, ist das völlig mit Sauerstoff gesättigte Braunsteinmetall. In der Glühhitze verbindet sich ein Theil seines Sauerstoffs mit dem Wärme- und Lichtstoffe zu Sau-

ist vortheilhaft, die Bouteile von Zeit zu Zeit zu öffnen, um den entstandenen luftleeren Raum durch die eindringende äußere Luft auszufüllen. Durch anhaltendes Schütteln verwandelt sich ein Theil des Quecksilbers in ein schwarzes Pulver, welches das durch diese Arbeit bezweckte Produkt ist. Is das Schütteln ungefähr eine Stunde lang fortgesetzt, so gießt man das noch laufende metallische Quecksilber in eine frische Bouteile mit Sauerstoffgas, welche man nach einer Stunde wieder mit einer neuen vertauscht, und continuirt mit der Arbeit so lange, bis man eine hinlängliche Menge des schwarzen Pulvers erhalten hat. Dieses Pulver wird nun mit destillirtem Wasser aus allen gebrauchten Bouteillen zusammen gespült, auf das Filtrum gebracht, bey sehr gelinder Wärme an einem schattigen Orte getrocknet, und in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Das Quecksilber oxydirt sich, an der freyen Luft ohne alle angebrachte Wärme. Sucht man nun diese Oxydation dadurch zu befördern, daß man der Luft durch Schütteln des Quecksilbers eine größere und oft veränderte Oberfläche darbietet, so geht die Oxydation weit schneller vor sich, und es entsteht unvollkommenes Quecksilberoxyd. Da aber die atmosphärische Luft nur höchstens 21 bis 22 pro Cent Sauerstoffgas enthält, und das übrige Stickstoffgas ist, welches zur Oxydation nichts beitragen kann, so wird man weit schneller zum Zweck kommen, wenn man, statt der atmosphärischen Luft, die reine Sauerstoffluft anwendet, in welcher sich das Quecksilber weit schneller und in größerer Menge oxydirt, als in jener.

erstoffgas, doch bleibt noch ein großer Theil Sauerstoff mit dem Metall verbunden und ist ohne Reductionsmittel durch die stärkste Glühehitze nicht davon zu scheiden. Der Rückstand in der Retorte ist also unvollkommenes Magnesiumoxyd.

Dieses Präparat ist zwar für jetzt noch nicht officinell, da aber zu erwarten ist, daß nach Hermbstädt's Vorschlage vielleicht einige Aerzte, bey der Bereitung des *merc. alcalis. sacharat. gummosi Plenckii*, lieber gleich die Verbindung eines unvollkommenen Quecksilberoxyds mit verschiedenen Substanzen zu haben wünschen, als sich auf die unsichere unvollständige Oxydation des Quecksilbers durchs Reiben mit jenen Substanzen zu verlassen, so scheint mir, daß die Vorschrift zur Bereitung eines reinen unvollkommenen Quecksilberoxyds, welches von allen fremden Beymischungen, die bei dem *Merc. solub. cinereo Blackii* und *Saundersi* Statt finden (8. 9. 5) frey ist, hier nicht am unrechten Orte stehen werde.

Das Oxyd zeigt einigen Geruch und Geschmack, ist in vegetabilischen und mineralischen Säuren auflösbar und reducirt sich, so wie alle unvollkommene schwarze Quecksilberoxyde, schon durch ein gelindes Reiben zwischen den Fingern.

Er darf keine metallischen Quecksilbertheilchen enthalten. Sollte es der Fall seyn, so kann dieses dadurch verbessert werden, daß dasselbe von neuem in einer Bouteille mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft so lange geschüttelt wird, bis alles metallische Quecksilber verschwunden, und auch durch die Lupe nicht mehr erkennbar ist. *)

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band S. 222.

*) Jenes für sich bereitete schwarze Quecksilberoxyd ist seiner Grundmischung nach vom nachfolgenden wesentlich nicht verschieden, und kann daher völlig als pharmaceutisches Präparat entbehrt werden. H.

- 5) Hydrargyrum oxydulatum nigrum Ph. Borussiae. seu Hahnemanni, Mercurius solubilis Hahnemanni, Turpetum nigrum. Mercurius praecipitatus niger. (Hahnemanns auflösliches Quecksilber).

Die Vorschriften zur Bereitung dieses Präparats sind sehr verschieden, obgleich die nach diesen Vorschriften erhaltenen Produkte nicht wesentlich von einander verschieden sind.

Die umständlichste mit vielen entbehrlichen Weitläufigkeiten verknüpfte Bereitungsart giebt der Erfinder dieses berühmten Arzneymittels, Herr Dr. Hahnemann, selbst an. (Man sehe dessen Übersetzung von *Monro's chemisch pharmac. Arzney-mittellehre*, desgleichen dessen *Apothekerlexicon*.) Der Verfasser scheint durch diese umständliche Vorschrift die Bereitung dieses Mittels auch dem bloß empirischen Apotheker möglich machen zu wollen. Ich wähle hier als die bequemste und rationellste Vorschrift, zur Bereitung dieses Mittels die Vorschrift des Herrn Assessors *Rose*, *) wobey nicht füglich beträchtliche Fehler vorkommen können, wenn anders die Vorschrift wörtlich befolgt wird.

In eine beliebige Menge reiner von Schwefel- und Salzsäure durch die gewöhnlichen Mittel völlig befreyer starker Salpetersäure, welche vorher mit gleichen Theilen destillirten Wassers verdünnt worden ist, trägt man lothweise so lange reines destillirtes Quecksilber, bis sich in der gewöhnlichen Temperatur, ohne alle äußere angebrachte Wärme, nichts mehr auflösen will, und keine Luftblasen mehr von dem noch unaufgelösten Quecksilber aufsteigen.

*) Man sehe *Greas Pharmacologie*.

Der Sicherheit wegen muß in der vollendeten Auflösung jederzeit noch unaufgelöstes Quecksilber vorhanden seyn, um von der völligen Sättigung der Salpetersäure überzeugt zu seyn. (Um von der Auflösung alle äußere Wärme abzuhalten, handelt man nicht unzweckmäßig, das Glas, worin die Auflösung geschieht, in kaltes Wasser zu setzen). Die Auflösung erfordert mehrere Tage. Auf dem Boden des Glases zeigen sich schon während der Auflösung die schwer auflöselichen Krystalle des salpetersauren oxydulirten Quecksilbers.

Man gießt nach vollendeter Auflösung die Flüssigkeit nebst dem noch laufenden unaufgelösten Quecksilber von den Krystallen rein ab, spült diese mehrere Mahle mit destillirtem Wasser ab, trocknet sie zwischen Löschpapier, reibt sie in einem gläsernen Mörser zu Pulver, und übergießt sie mit dem zehnfachen Gewicht destillirten Wasser, worin sie sich bey öfterm Umrühren bis auf den fünften Theil auflösen. Der abgossenen und filtrirten Auflösung setzt man nun so lange *Liquor ammonii caustici* (21.) zu, als ein schwarzer Niederschlag erfolgt. Führt man mit dem Zugießen des Ammoniums länger fort, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher dem Präparat, statt der schwarzen eine graue Farbe ertheilt. Jetzt wird der Niederschlag durch ein Filtrum abgesehen, mit kochendem destillirten Wasser ausgesüßt, bey mäßiger Wärme getrocknet, und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Es ist zwar nicht nothwendig, mehr Ammonium bey der Fällung zuzusetzen, als dasselbe noch einen schwarzen Niederschlag hervor bringt, doch darf die Fällung auch nicht zu früh unterbrochen werden, indem sonst dem *Mercurio solub.* ein Bestandtheil abgeht, von welchem sogleich weitläufiger gehandelt werden soll, und dessen Gegenwart dieses Präparat charakterisirt; so wie auch durch zu wenig hinzu gesetztes Ammonium das

Quecksilber in einem zu vollkommen oxydirten Zustande bleibt.

Die kalt bereitete salpetersaure Quecksilberauflösung enthält das Quecksilber nur in sehr unvollkommen oxydirtem Zustande, jedoch ist das Quecksilber in derselben immer noch vollkommener oxydirt, als es sich in dem Hahnemannischen Quecksilber selbst befindet. Es ist nämlich eine dreifache Verbindung von Quecksilberoxyd, Salpetersäure und Ammonium möglich, welche jederzeit bey Bereitung dieses Präparats mit ins Spiel kommt. Setzt man der Quecksilberauflösung Ammonium zu, so entsteht salpetersaures Ammonium, und das Quecksilberoxyd wird ausgeschieden. Hat sich nun in der Auflösung eine bestimmte Menge salpetersaures Ammonium gebildet, so ist dieses fähig, mit dem noch in der Auflösung vorhandenen salpetersauren Quecksilber in Verbindung zu treten, und damit ein dreifaches schwer auflösliches Salz zu bilden, welches nun mit dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyde zugleich niederfällt.

Das Ammonium besteht aus Wasserstoff und Salpeterstoff. Das niedergeschlagene Quecksilberoxyd setzt einen Theil seines Sauerstoffs an einen Theil des Wasserstoffs im Ammonium ab, wodurch Wasser gebildet, und das Quecksilberoxyd dem metallischen Zustande näher gebracht wird. Es scheint mir, als ob ein Theil desjenigen Ammoniums zerlegt werde, welches in der dreifachen Verbindung vorhanden ist, da nach Herrn All. Rose's Erfahrungen, das zuerst niedergeschlagene Quecksilberoxyd in einem weit vollkommener oxydirten Zustande sich befindet, als nachher, wenn jenes dreifache Salz mit demselben in Verbindung getreten ist, denn sollte das in der Flüssigkeit noch vorhandene Ammonium zerlegt werden, so sehe ich nicht, warum nicht die erste Portion des niederfallenden Oxyds diese Zerlegung eben

so gut bewirken könne, als der nachher entstehende mit jenem dreifachen Salze vermischte Niederschlag, da ich mir nicht wohl denken kann, in wie fern dieses dreyfache Salz; wenn es in Verbindung mit dem bereits gefällten Oxyd keine Zersetzung erlitte, die Zersetzung des in der Flüssigkeit noch vorhandenen Ammoniums, durch das bereits gefällte Quecksilberoxyd, befördern könne. Gleichwohl erscheint das zuerst gefällte Quecksilberoxyd nicht eher auf der erforderlichen Stufe der unvollkommenen Oxydation, bis es mit jenem dreifachen Salze in Verbindung gegangen ist. Hieraus ergibt sich, warum bey Bereitung dieses Quecksilberoxyds der Zusatz des Ammonii nicht zu zeitig unterbrochen werden darf, weil man sonst ein von dem Hahnemannischen Quecksilber ganz verschiedenes Präparat erhalten würde. Der zu häufige Zusatz von Ammonium hingegen bringt wieder zu viel von dem dreifachen Salze in den Niederschlag, welcher nun mit schiefergrauer Farbe erscheint, und muß daher ebenfalls vermieden werden. Wird aber die Flüssigkeit mit Ammonium übersättigt, so erhält man einen Niederschlag, dessen Farbe das Mittel zwischen schwarz und schiefergrau hält, indem ein Theil des mit dem Quecksilberoxyd verbundenen weißen dreifachen Salzes durch diesen Überfluß vom Ammonium wieder aufgelöst wird. Der unerfahrene Arbeiter könnte nun leicht auf den Gedanken kommen, im Fall er durch unvorsichtiges Zugießen vom Ammonium einen schiefergrauen Niederschlag erhalten hätte, diesen, durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammonium, von einem Theil des mit ihm verbundenen weißen Niederschlags zu befreyen, um hierdurch seinem Präparat die gehörige Vollkommenheit und schwarze Farbe wieder zu verschaffen. Doch würde diese Verbesserungsmethode sehr fehlerhaft seyn, denn das überschüssige Ammonium löst nicht nur einen Theil des weißen

Niederschlag auf, sondern das unvollkommene Quecksilberoxyd setzt zugleich seinen Sauerstoff an einen Theil des Wasserstoffs in dem prädominirenden Ammonium ab; hierdurch entsteht Wasser, und das Quecksilberoxyd, welches alles seines Sauerstoffs beraubt wird, erscheint reducirt, als metallisches Quecksilber, welches sich nach dem Abtrocknen des Niederschlages in unzählig kleinen Kügelchen dem bloßen Auge zeigt.

Das oft erwähnte weiße dreifache Salz ist in Salpetersäure nicht auflöslich, wird daher ein Theil des *Merc. solub. H.* mit dieser Säure übergossen, so löst sich das unvollkommene Quecksilberoxyd völlig auf, das weiße Salz aber, welches ungefähr den vierten Theil des Ganzen beträgt, bleibt unaufgelöst zurück.

Wird ein Theil dieses Rückstandes mit einem ätzenden feuerbeständigen Alkali, oder ätzender Kalkerde zusammen gerieben, so entbindet sich Ammonium. Diese Erscheinung findet auch mit dem Präparat selbst statt. Es zersetzt sich nämlich diese dreifache Verbindung, indem die Salpetersäure sich mit dem Kali oder der Kalkerde verbindet, wodurch das Ammonium abgeschieden wird.

Schwefelsäure entwickelt, so wohl aus dem Hahnemannischen Quecksilberoxyd, als aus dem durch Salpetersäure aus demselben abgeschiedenen dreifachen Salze, bey wässriger Erhitzung Salpetersäure.

Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn der salpetersauren Quecksilberauflösung zu wenig Ammonium zugesetzt worden ist, liefert diese Erscheinungen nicht. Er löst sich völlig oder doch nur mit äußerst wenigem Rückstande in der Salpetersäure auf. Er erscheint nach dem Trocknen nicht schwarz, sondern olivengrün, und nimmt durch Einwirkung der Luft noch mehr Sauerstoff in sich auf, wodurch er stärker oxydirt und gelb wird. Kurz, er unterscheidet sich von einem durch ein ätzendes feuerbestän-

diges Alkali aus der kalt bereiteten Quecksilberauflösung gemachten Niederschlage gar nicht, und ist daher für nichts weniger als Hahnemannsches auflösliches Quecksilber zu halten.

Die Tugenden eines gut bereiteten *Merc. solubilis H.* sind: †

- 1) daß ätzendes Kali aus demselben Ammonium entbindet;
- 2) Schwefelsäure entwickelt bey mäßiger Erhitzung Salpetersäure daraus;
- 3) daß es bey der Behandlung mit Salpetersäure einen weissen Rückstand hinterläßt, welcher ungefähr den 4ten Theil des Ganzen beträgt;
- 4) seine sammetschwarze Farbe;
- 5) daß es durch die Lupe keine metallische Quecksilbertheilchen zeigt, welcher Fehler, wie schon erwähnt ist, durch der Quecksilberauflösung überflüssig zugesetztes Ammonium entsteht;
- 6) daß es, der Luft und der Einwirkung des Lichts ausgesetzt, keine ins Gelbe sich neigende Farbe annimmt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil.

Herrnstädt's Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1803.

- 6) Hydrargyrum oxydatum rubrum, Mercurius calcinatus per se, Mercurius praecipitatus per se. (Für sich verkalktes Quecksilber.)

Dieses für die Chemie äußerst wichtige Präparat, welches Lavoisiers Theorie von der Verbrennung der Körper unumstöslich bestätigt, ist zwar in

den Apotheken eingeführt, jedoch wird dasselbe größten Theils wegen seiner kostbaren Bereitung durch den *Mercurius praecipitatus ruber* (7) ersetzt, von welchem es, wenn dasselbe völlig rein ist, in Hinsicht seiner chemischen Bestandtheile und des Verhältnisses derselben gar nicht verschieden ist. Seine Bereitung ist folgende.

Einige Pfund reines Quecksilber werden in einen 6 bis 8 Pfund Wasser haltenden Kolben gebracht, in welchen eine 4 Fuß lange, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weite, gläserne Röhre eingekittet ist, welche, um das Einfallen von Staub in den Kolben zu verhindern, oben etwas gekrümmt seyn kann. Dieser Apparat wird mehrere Monate lang einer anhaltenden Hitze ausgesetzt, welche ziemlich den Kochpunkt des Quecksilbers (300° Fahrenheit) erreicht. Das Quecksilber verwandelt sich in Dämpfe, welche aber, ihrer Schwere wegen, sich nicht verflüchtigen, sondern in dem oberen kühleren Theile der Röhre ihre Elasticität verlieren, und als laufendes Quecksilber zurück in den Kolben fallen. Die durch die gekrümmte Röhre eindringende Luft setzt ihren Sauerstoff an das durch die Hitze in Dampf verwandelte und äußerst fein zertheilte Quecksilber ab, wodurch ein vollkommenes rothes, einer höhern Oxydation nicht mehr fähiges, Quecksilberoxyd entsteht, von welchem man nach Verlauf einiger Monate dritthalb bis drei Unzen erhält. Vortheilhaft ist es, wenn man, nachdem sich eine Quantität, zum Beispiel ein Loth, von dem Oxyd erzeugt hat, den Apparat abkühlen läßt, aus einander nimmt, das rothe Oxyd von dem noch laufenden Quecksilber absondert, und lieber die Arbeit von neuem anfängt, ehe man Gefahr läuft (wie nachher gereigt werden soll), durch eine etwas unvorsichtig erhöhte Hitze, alles rothe Quecksilberoxyd wieder in laufendes Quecksilber zu verwandeln, und

alle mühevollen Arbeit umsonst gehabt zu haben. *) Das Oxyd schwimmt theils auf der Oberfläche des Quecksilbers, theils setzt es sich, indem es aus den, den obern Rand des Kolbens anfüllenden, Quecksilberdämpfen erzeugt wird, an die Seitenwände des Kolbens ab, wodurch Beaumé verleitet wurde, dasselbe für sublimirbar zu halten. Das abgesonderte Oxyd, welchem noch kleine metallische Quecksilberkügelchen beigemischt sind, kann durch sehr mäßiges Glühen in einem gläsernen oder porzellanenen Geschirre von diesen befreit werden, indem das Quecksilber sich verflüchtigt. Doch ist hierbey die größte Behutsamkeit zu empfehlen, da bey der geringsten überflüssigen Hitze das Oxyd selbst wieder in laufendes Quecksilber verwandelt und verflüchtigt wird. Am besten thut man, dasselbe neben dem Kolben, in welchem es bereitet wird, ins Sandbad zu setzen, wobei die im Kolben zu einer gewissen Höhe aufsteigenden Quecksilberdämpfe, nach welchem sich

*) Im Jahre 1792, wo der Streit wegen des Lavoisierschen Systems am heftigsten war, habe ich mehrere Pfund rothes Quecksilberoxyd bereitet, und kann daher am besten von den Erfolgen sprechen, mit welchen jene Operation begleitet ist. Am besten fand ich es immer, mich flacher so genannter Setzkolben dazu zu bedienen, deren Bodendurchmesser 6 bis 8 Zoll betrug. Das Quecksilber bedeckte den Boden derselben 3 bis 4 Zoll hoch; und die Halsöffnung des Kolbens, war mit einer 3 Fuls langen und 6 Linien weiten, oben heberförmig gekrümmten, offenen Glasröhre versehen, um der Luft unbehindert Zu- und Austritt zu geben. Ich habe oftmals 6 bis 8 Pfund Quecksilber mit einem Mahle bearbeitet, und immer gefunden, daß die Oxydation schneller von Statten gehet, wenn die Bildung des Oxyds ihren Anfang genommen hat. Wenn man 6 Pfund Quecksilber bearbeitet, so kann man immer die Erzeugung von einem Pfund Oxyd abwarten, ohne befürchten zu dürfen, daß solches sich wieder reduciren sollte. H.

die Hitze durch die Erfahrung beurtheilen läßt, gleichsam als Thermometer dienen können. **)

Die Ursache, warum sich bey dieser Arbeit das Quecksilber vollkommen oxydirt, und nicht wie bei der Bereitung des *Hydrargyri alcalisati* (10) bloß unvollkommenes Oxyd bleibt, da beide doch nur durch die Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft auf das metallische Quecksilber erzeugt werden, ist die hierbei angewendete Hitze. Fast alle Metalle zeigen bei erhöhter Temperatur ein größeres Bestreben, sich mit dem Sauerstoff aus der Luft und in größerem Verhältniß zu verbinden, als bei niederer, und so ist auch das Quecksilber fähig, bei der schon bestimmten Temperatur eine weit größere Menge Sauerstoff in sich aufzunehmen, als bei niederer.

Es verbindet sich bei dieser Operation in beiden Fällen der Sauerstoff der atmosphärischen Luft mit dem Quecksilber, wodurch bei niederer Temperatur unvollkommenes, bei erhöhter aber vollkommenes Quecksilberoxyd entsteht; Licht und Wärme werden aus dem Sauerstoffgas frey, sind aber wegen der äußerst langsamen Zersetzung desselben für uns unmerkbar, dessen ungeachtet ist diese Operation, so wie jede Oxydation irgend eines Metalls, eine wahre Verbrennung, ob wir gleich bei den wenigsten, wie z. B. bei dem Zink, eine wahre Flamme bemerken.

**) Die Absonderung des regulinischen Quecksilbers von dem gebildeten Oxyd verrichte ich am liebsten in einer langhalsigen Retorte, deren Hals in einer Mittelflasche luftdicht befestigt ist, aus deren zweiten Oeffnung ein Gasentbindungsröhr ausgehet. Ich destillire nun das Ganze aus einem mit Sand gefüllten Schmelztiegel, wobey das regulinische Quecksilber in Dampfen entweicht. Ich beendige hingegen die Operation, wenn Entwicklung von Sauerstoffgas zu beginnen anfängt. H.

Das Quecksilber ist zwar fähig, sich bei hoher Temperatur mit dem Sauerstoffe zu verbinden, wird aber die zur Oxydation desselben erforderliche Hitze noch mehr erhöht, so findet der umgekehrte Fall Statt. Der Sauerstoff des Quecksilberoxyds verbindet sich nämlich mit dem überwiegenden und die Verwandtschaft desselben zum Quecksilber aufhebenden Wärmestoffe zu Sauerstoffgas, und das Quecksilber wird metallisch verflüchtigt. Das auf diesem Wege erhaltene Sauerstoffgas ist mehrentheils sehr rein. Hieraus wird klar, warum man sich bey der Bereitung des rothen Quecksilberoxyds vor übermäßiger Hitze zu hüten hat.

Das auf diese Art bereitete rothe Quecksilberoxyd unterscheidet sich von dem *Merc. praec. ruber* (7) durch seine etwas dunkelrothe Farbe, welche aber nach dem Feinreiben kaum mehr bemerkbar ist. (Auch erscheint dasselbe in einzelnen Krystallen, die strahlig sind, wogegen das durch Salpetersäure bereitete rothe Quecksilberoxyd blättrige Krystalle besitzt. *H.*)

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 5ter Theil. S. 2411 — 2417.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band. S. 233.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil. 1802.

7) *Hydrargyrum oxydatum rubrum per acidum nitricum, Mercurius praecipitatus ruber, Mercurius corrosivus ruber.* (Rothes Quecksilberpräcipitat).

Eine beliebige Quantität gereinigtes Quecksilber (1) wird in einem gläsernen Kolben mit reiner

Salpetersäure übergossen, die Auflösung so lange durch Wärme unterstützt, bis keine rothen Dämpfe mehr bemerkbar sind, und im Falle alles Quecksilber aufgelöst worden wäre, von neuem hinzu gesetztes die Erscheinung der rothen Dämpfe und der Gasentwicklung nicht mehr bewirkt. Die Auflösung wird jetzt von dem noch unaufgelösten Quecksilber abgossen, in eine Retorte gebracht, an welche eine Vorlage leicht angelegt wird, und die Destillation bis zur Trockne der in der Retorte rückständigen weißgelben Masse fortgesetzt. Jetzt wird das Feuer allmählich bis zum schwachen Rothglühen der Retorte verstärkt. Der Hals der Retorte erfüllt sich mit dunkelrothen Dämpfen, die Masse nimmt allmählich eine schwarzrothe Farbe an, und im Halse der Retorte zeigt sich ein erst grauer, allmählich ins Ziegelroth übergehender, Anflug. Die ziegelrothe Farbe des Anflugs, die Abnahme der rothen Dämpfe, welche endlich ganz verschwinden, und drittens die Entwicklung von Sauerstoffgas, welches dadurch entdeckt wird, daß ein in den Retortenhals gebrachter glimmender Holzspan sich schnell mit lebhafter Flamme entzündet, sind die sichersten Zeichen, daß die Arbeit vollendet ist. Ein länger fortgesetztes Glühen würde, wie oben (6), das erhaltene rothe Quecksilberoxyd zum Theil und endlich ganz wieder in laufendes Quecksilber verwandeln. Die Arbeit muß daher sogleich unterbrochen, und die Retorte aus dem Sande genommen werden. So lange die Retorte noch heiß ist, erscheint das entstandene Quecksilberoxyd mit dunkelschwarzrother Farbe, welche aber in kurzer Zeit verschwindet, indem das Präparat eine schöne hochrothe Farbe annimmt. Das erhaltene rothe Quecksilberoxyd ist vor der Einwirkung des Tageslichts zu verwahren, durch welches es nach und nach seine hochrothe Farbe verliert, welche in ein schmutziges Grauroth übergeht. Die-

se Farbveränderung ist eine wahre Desoxydation. (Trommsdorf's Journal. IX. B. 1 St. 161.)

Diese Operation ist von der Bereitung des *Merc. calc. per se* (6) in chemischer Hinsicht wenig, und die Präparate selbst wohl gar nicht verschieden. *) Nur dafs bei dieser Arbeit der Sauerstoff, welcher zur Oxydation des Quecksilbers erforderlich ist, nicht aus der atmosphärischen Luft, sondern aus der Salpetersäure abgeschieden und an das Quecksilber abgesetzt wird. Das Quecksilber hat nämlich eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, es entzieht daher der Salpetersäure einen Theil desselben, und oxydirt sich; die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure erscheint nun als Salpetergas. Das oxydirte Quecksilber löst sich in der überschüssigen, durch das metallische Quecksilber nicht zersetzten, Salpetersäure auf, wodurch salpetersaures Quecksilber entsteht. Die bei dieser Arbeit sich häufig zeigenden rothen Dämpfe rühren von dem unter Aufbrausen entweichenden Salpetergas her. Dieses ist zwar farbenlos, wie alle Gasarten, aber sein Bestreben, sich mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff wieder zu Salpetersäure zu verbinden, ist so grofs, dafs es bei Berührung mit der atmosphärischen Luft den Sauerstoff aus derselben in sich nimmt, wodurch unvollkommene Salpetersäure entsteht, welche nun die rothen Dämpfe bildet. Nach dem Abrauchen bleibt in der Retorte das salpetersaure Quecksilber zurück. Dieses wird nun durch die Glühhitze zersetzt. Das noch nicht vollkommen oxydirte Queck-

*) Der ganze Unterschied zwischen dem für sich oxydirten Quecksilber und dem, welches durch Salpetersäure oxydirt worden ist, scheint blofs in den schon angegebenen Kennzeichen zu bestehen. Ich habe es mehrmahls versucht, beide vergleichungsweise zu entoxydiren, habe das quantitative Verhältnifs des Sauerstoffgases in selbigen aber allemahl völlig gleich gefunden. H.

silberoxyd raubt der mit ihm verbundenen Salpetersäure noch einen Antheil ihres Sauerstoffs, und oxydirt sich vollkommen; die Säure entweicht als unvollkommene Salpetersäure, und bildet die rothen Dämpfe. Zeigen diese sich nicht mehr, so ist dies ein Beweis, daß alle Säure abgeschieden, folglich die Arbeit zu beendigen ist. Das auf diese Dämpfe folgende Sauerstoffgas wird schon durch eine angehende Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds erzeugt, dessen Sauerstoff bei dieser Temperatur zum Wärmestoff eine grössere Verwandtschaft zeigt, und mit demselben als Sauerstoffgas entweicht, wobei das Quecksilber wieder reducirt wird. Dies ist also der höchste Zeitpunkt, wo die Arbeit sogleich unterbrochen werden muß; doch ist es auch nicht rathsam, dieselbe eher zu beendigen.

Einige behaupten, dieses Präparat unterscheide sich von dem *Merc. calc. per se* in so fern, als es noch etwas Salpetersäure enthalte. Dies hier zu entscheiden, liegt mir nicht ob. Ich bezweifle aber die Möglichkeit nicht, daß der *Mercurius praec. ruber*, bei mehr oder weniger anhaltendem Glühen, etwas und auch gar keine Salpetersäure enthalten kann. Van Mons behandelte rothes Quecksilberoxyd mit Kali und erhielt Salpeter. Mir ist dieser Versuch nicht gelungen. Vielleicht enthielt sein Quecksilberoxyd noch etwas unzersetzte Salpetersäure.

Van Mons *) schlägt eine vortheilhaftere Bereitungsart dieses Präparats vor, welche darinn besteht, daß er gleich Anfangs in einer Retorte drei Theile gereinigtes Quecksilber mit zwei Theilen Scheidewasser übergießt, mäßiges Feuer giebt, alles flüssige abstrahirt, und endlich den Rückstand in der Retorte auf die schon beschriebene Art behandelt.

*) Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scherer, 2ten Bandes 12tes Heft, S. 742.

Der Vortheil dieser Methode besteht darinn, daß durch eine geringere Menge Salpetersäure eine größere Menge Quecksilber oxydirt werden kann, indem das entstandene salpetersaure Quecksilber in der Glüehitze seine Säure an das noch nicht oxydirte metallische Quecksilber absetzt, wodurch dieses ebenfalls in den Zustand des rothen Oxyds versetzt wird. Da hierbei alle Säure zur Oxydation des Metalls consumirt wird, so kann keine unvollkommene Salpetersäure, sondern bloß Salpetergas, entweichen. Die rothen Dämpfe aber werden sich deshalb doch zeigen, da, wie schon oben bemerkt ist, das Salpetergas bei Berührung der atmosphärischen Luft in unvollkommene Salpetersäure verwandelt wird. Da die Salpetersäure verschiedene Grade der Concentration haben kann, und hierdurch die Menge des anzuwendenden Quecksilbers sich nicht gleich bleiben dürfte, so würde ich lieber vorschlagen, eine heiß bereitete salpetersaure Quecksilberauflösung bis zur Trockne zu evaporiren, die trockene Salzmasse mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ Theil metallischen Quecksilber (das Verhältniß müßte durch Versuche im Kleinen gefunden werden), bis zur genauen Vereinigung beider, in einem gläsernen oder steinernen Mörser zusammen zu reiben, und nun diese Masse wie gewöhnlich in der Glüehitze zu behandeln. Den Versuch habe ich zwar noch nicht gemacht, finde aber keinen Grund, das Gelingen desselben zu bezweifeln. Es würde dabey ebenfalls eine große Menge Salpetersäure erspart werden.

Dieses Präparat wird im Großen fabrikmäßig bereitet. Das Holländische ist allen andern in so fern vorzuziehen, als es eine schöne hochrothe Farbe hat, und mehrentheils ziemlich rein ist. Die Holländer erhalten das Quecksilber aus der ersten Hand, wobei man vor Verunreinigung desselben mit Blei und Wismuth sicher ist; sie wenden ziemlich reine Salpetersäure an, und betreiben die Arbeit durch gleichför-

niges Trpffeuer. Verfälschungen dieses Präparats können nur durch Minium oder Zinnober geschehen, der größte Betrug durch Ziegelmehl ist kaum denkbar. Ersteres findet man durch Zusammenreiben mit etwas Colophonium und durch Ausglühen, wobei das Quecksilber sich verflüchtigt, bei Statt findender Verfälschung aber ein Bleykorn zurück bleibt. Letztere beide können durch Übergießen eines kleinen Theils des Kalks mit Salpetersäure gefunden werden. Der Quecksilberkalk löst sich darinn auf; Zinnober oder Ziegelmehl würden aber unaufgelöst zurückbleiben, auch das Minium löst sich, nach den Erfahrungen des seligen Scheele und des Herrn A. F. Rose, nicht vollkommen in Salpetersäure auf, und könnte auch dadurch entdeckt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 254.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 9.


Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

8) Hydrargyrum cinereum Blackii, Mercurius cinereus Edinburgensis seu Blackii, Pulvis mercurii cinereus. (Black's aschgraues Quecksilberoxyd.)

Einer auf eben die Art bereiteten salpetersauren Quecksilberauflösung, wie dieselbe zur Bereitung des *Mercurii solubilis Hahnemanni* (5). erfordert wird, setzt man, nachdem dieselbe vorher mit 8 Theilen Wasser verdünnt worden ist, so lange aufgelöstes kohlensaures Ammonium zu, bis die Säure völlig gesättigt ist. Man erhält einen Niederschlag,

welcher nach dem Trocknen mit weifsgrauer Farbe erscheint. Er besteht ebenfalls, wie der *Merc. solubilis Hahnemanni*, aus unvollkommenen Quecksilberoxyd, und der oft erwähnten dreifachen Verbindung des Quecksilberkalks mit Salpetersäure und Ammonium. Dieses Präparat unterscheidet sich von dem Hahnemannischen nur in so fern, als dasselbe eine grössere Quantität des dreifachen Salzes enthält. Es wird bei der Bereitung des *Merc. solub. H.* erörtert und bewiesen, dafs, wenn bei dessen Fällung zu viel Ammonium zugesetzt wird, ein Niederschlag von schiefergrauer Farbe erhalten wird, welcher zu viel von der dreifachen Verbindung enthält. Dieses fehlerhaft bereitete Hahnemannische Quecksilberoxyd ist eigentlich nichts anders, als der *Mercurius cinereus Blackii*. Denn da bei dessen Bereitung absichtlich so viel Ammonium der Auflösung zugesetzt wird, bis die Säure gesättigt ist, so folgt aus den (5) angeführten Gründen, dafs dieser Niederschlag eine grössere Menge von der dreifachen Verbindung enthalten mufs, als das Hahnemannische Präparat, und in so fern unterscheidet es sich auch blofs von dem letztern. Die Proben auf die Echtheit dieses Präparats sind ganz die nämlichen, wie bei dem *Merc. solub. H.*, nur dafs die weifsgraue Farbe ihm eigenthümlich ist. Zweitens mufs dasselbe, bei der Behandlung mit Salpetersäure, eine grössere Menge des weissen Rückstandes hinterlassen, als jenes.

Herbstädts Grundrifs der theoret. und experimentellen
Pharmacie 3ter Theil.



9) *Hydrargyrum cinereum Saunderi*, *Mercurius cinereus Saunderi*, *Mercurius niger Saunderi*. (Saunders graues Quecksilberoxyd.)

Ein Theil *Mercurius dulcis* (50) und 2 Theile kohlensaures Ammonium (77) werden mehrere Stunden lang in einem steinernen Mörser zusammen gerieben, und während des Reibens mit Wasser befeuchtet. Die Mischung nimmt hierbei eine schwarzgraue Farbe an. Nach Beendigung dieser Arbeit wird das Pulver mit vielem heißen Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier an einem nicht zu warmen Ort im Schatten getrocknet, und in wohl verstopften Gläsern aufbewahrt. Der *Merc. dulcis* besteht aus unvollkommenem Quecksilberoxyd und Salzsäure. Bei dieser Arbeit entzieht das Ammonium dem Quecksilberoxyd die Salzsäure, es entsteht Salmiak, und das unvollkommene Quecksilberoxyd wird ausgeschieden. Doch ist das Ammonium, und wenn es auch in weit größerer Menge angewendet wird, nicht vermögend, dem *Mercurius dulcis* alle Salzsäure zu entziehen, sondern es bleibt jederzeit noch eine große Menge unzersetztes versüßtes Quecksilber in der Mischung, welches nach Herrn Ass. Rose's Angabe 45 pro Cent des Ganzen beträgt. Übrigens scheint das Ammonium auch hier dem Quecksilberoxyd einen Theil seines Sauerstoffs zu entziehen (5) und dasselbe in einen noch unvollkommeneren Zustand der Oxydation zu versetzen, als das in dem *Merc. dulc.* vorhandene ist. Man kann sich von der Gegenwart der Salzsäure in dem Präparat überzeugen, wenn man dasselbe mit Kalkwasser reibt, wodurch die grauschwarze Farbe desselben in die dunkelschwarze ungeändert wird. Die Kalkerde hat nämlich eine größere Verwandtschaft zur Salzsäure als das Ammonium, sie ist daher fähig,

dem Quecksilberoxyd alle Salzsäure zu entziehen, da nun das weiße versüßte Quecksilber die Ursache der grauschwarzen Farbe des Präparats ist, so muß natürlich, wenn dasselbe zersetzt, und das unvollkommene Quecksilberoxyd völlig ausgeschieden wird, eine schwarze Farbe entstehen.

Wird der *Mercurius cinereus Saunderi* in einer Retorte geglüht, so wird er erst gelblich, dann entwickelt sich Ammonium, und im Retorten-Halse findet sich *Mercurius dulcis* mit metallischem Quecksilber. Djeß führt mich zu der Vermuthung, daß die Salzsäure mit dem Quecksilberoxyd nicht als versüßtes Quecksilber in dem Präparat vorhanden ist, sondern daß hier eine dreifache schwer auflösliche Verbindung des unvollkommenen Quecksilberoxyds mit der Salzsäure und dem Ammonium Statt findet; wie könnte sonst das Ammonium in der Mischung Statt finden, wenn die Salzsäure und das Quecksilberoxyd es nicht bänden? Vermuthlich wird diese Verbindung in der Glühhitze zersetzt, das Ammonium wird ausgeschieden, und jetzt tritt die Salzsäure wieder mit einem Theil des Quecksilberoxyds zu *Mercurius dulcis* zusammen. Ein anderer Theil des unvollkommenen Quecksilberoxyds aber verliert in der Glühhitze seinen Sauerstoff und erscheint als metallisches Quecksilber.

Von der Echtheit dieses Präparats überzeugt man sich am besten durch das eben erwähnte Glühen in einer kleinen Retorte, und Beobachtung der dabey vorkommenden Erscheinungen. Zweitens auch durch das Anreiben desselben mit ätzendem Kali, wobey sich Ammonium entbinden, und eine schwarze Farbe entstehen muß.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, S. 231.

Herrbstädts Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1802.

- 10) *Hydrargyrum alcalisatum*, *Mercurius alcalisatus*, *Aethiops alcalisatus*. (Alkalisches Quecksilber.) .

Die gewöhnliche Bereitungsart dieses Präparats ist folgende:

Es werden 2 Theile präparirte Krebssteine mit einem Theil gereinigten metallischen Quecksilber, in einem steinernen Mörser, mit Zusatz von etwas Wasser, so lange anhaltend gerieben, bis das feuchte Pulver eine völlig gleichförmige Verbindung darstellt, in welchem man auch durch die Lupe keine metallische Quecksilbertheilchen mehr bemerken kann.

Herr Gren schlägt statt der präparirten Krebsaugen die Anwendung der Bittersalzerde vor.

In diesen und mehreren ähnlichen Quecksilberpräparaten befindet sich das Quecksilber nicht, wie der unerfahrene Arbeiter wohl glauben könnte, im metallischen Zustande, sondern es ist bereits schwach oxydirt, denn das Quecksilber oxydirt sich auch ohne Einwirkung beträchtlicher Wärme an der freyen Luft, obgleich diese Oxydation bei einer grossen Masse von Quecksilber kaum bemerkbar ist, da dasselbe der Luft nur eine sehr kleine Oberfläche im Verhältniß zur ganzen Masse darbieten kann, und diese nicht erneuert wird. Durch das Zusammenreiben des Quecksilbers mit einer Erde wird dasselbe sehr fein zertheilt, hierdurch die Oberfläche desselben vergrößert, und diese durch das immerwährende Reiben beständig erneuert. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft hat nun mehr Gelegenheit, auf die kleinsten Theilchen des Quecksilbers zu wirken; er verbiudet sich mit demselben, wodurch dieses in den Zustand des schwach oxydirten oder oxydulirten Quecksilbers übergeht, und durch das anhaltende Reiben wird endlich alles metallische Quecksilber auf diese Stufe der

Oxydation gebracht, auf welchem es mit grauschwarzer Farbe erscheint. Es ist daher begreiflich, daß die Güte des Präparats darin besteht, daß auch die kleinsten metallischen Quecksilbertheilchen nicht mehr bemerkbar sind. Da durch diese Arbeit keine innige Mischung des metallischen Quecksilbers mit der Erde, sondern eine unvollkommene Oxydation, bezweckt wird, deshalb schlägt Hermbstädt vor, statt des langen beschwerlichen Reibens, gleich einen Theil des *Merc. solubil. Hahnemanni* (5), oder des *Merc. cinereus Blackii* (2), mit 2 Theilen Krebssteine zusammen zu reiben, welches die Arbeit nicht nur sehr abkürzen, sondern auch ein weit sicheres Arzneymittel liefern würde. (S. Jahrbuch der Pharmacie 1798.)

• Pharmacologie von F. A. C. Grenl, 1800, 2ten Th, 2ter Bd. S. 224.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3:er Theil. 1203.

11) Hydrargyrum tartarisatum; Mercurius tartarisatus Sellii. (Tartarisirtes Quecksilber.)

Ein Theil gereinigtes Quecksilber (1) wird mit zwei Theilen gereinigtem Weinstein und etwas wenigem, zur Anfeuchtung hinlänglichen, Wasser so lange zusammen gerieben, bis alle metallische Quecksilbertheilchen verschwunden, und auch durch die Lupe nicht mehr bemerkbar sind.

Das Quecksilber wird hier durch das Reiben in ein unvollkommenes Quecksilberoxyd verwandelt, und das Präparat besteht daher aus oxydulirtem Queck-

silber und Weinstein. Man darf darin keine metallische Quecksilbertheilchen entdecken, und mit heißem Wasser übergossen, welches den Weinstein auflöst, muß sich bloß oxydulirtes und kein metallisches Quacksilber ausscheiden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band S. 225.

12) *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Ferrum nigrum calcinatum*, *Aethiops martialis*. (Oxydulirtes Eisen, schwarzes Eisenoxyd, Eisenmohr.)

Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe ist von den ältern verschieden; sie besteht in folgendem:

Man reibe eine beliebige Quantität des *Ferri oxydati fusci* (13) in einem steinernen Mörser mit so viel Oliven- oder Mandelöhl an, daß das Oxyd davon feucht wird. Diese geöhlte Masse bringe man in eine beschlagene Retorte, oder auch in einen gut verklebten Schmelztiegel, welcher zur Entweichung des Gases nur eine kleine Öffnung im Lutum hat. Man setze das Gefäß eine halbe Stunde dem Rothglühefeuer aus; nach dem Erkalten zerreibe man die erhaltene Masse im eisernen Mörser zum feinsten Pulver, und hebe sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauch auf.

Ehemals bereitete man den Eisenmohr, indem man ganz reine Eisenfeile in einem flachen Gefäß mit Wasser übergoss, dieses lange Zeit darüber stehen ließ, während die Masse oft umgerührt wurde. Es entsteht hierbei ebenfalls unvollkommenes Eisenoxyd, und nach geraumer Zeit ist alles vorher metallische

Eisen in dieses unvollkommene Oxyd verwandelt. Er wird nun schnell getrocknet, fein zerrieben und aufbewahrt.

Schneller noch erreicht man diesen Zweck (nach Hermbstädt), wenn man reine Eisenfeile in einem Tiegel zum Glühen bringt, und auf das glühende Eisen in kleine Portionen Wasser schüttet. Es darf nicht eher eine neue Portion Wasser eingetragen werden, bis die vorige völlig verrauchet, und dadurch die abgelöschte Eisenfeile wieder ins Rothglühen gekommen ist. So lange die Masse noch einen metallischen Glanz zeigt, wird die Arbeit fortgesetzt, bis endlich alles in ein mattes, schwarzes, leicht zerreibliches Pulver verwandelt worden ist, welches noch heiß sehr fein zerrieben, durchgebeutel't, und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt wird.

Der Hammerschlag, wenn derselbe von reinem Schmiedeeisen kommt, kann recht gut als Eisenmohr gebraucht werden, wenn er vorher im eisernen Mörser zum feinsten Pulver zerstoßen und zerbeutel't wurde.

Die erste Bereitungsart gründet sich auf das Vermögen des Kohlen- und Wasserstoffs, den Metalloxyden ihren Sauerstoff zu entziehen, und sie dadurch entweder in ganz metallischen, oder doch sehr unvollkommen oxydirten Zustand zu versetzen. Der Eisenmohr ist ein sehr unvollkommenes Eisenoxyd, das *Ferrum oxydatum fuscum* hingegen nähert sich schon dem vollkommensten Oxydations-Zustande. Glüht man nun letzteres mit Oehl, oder irgend einem andern Körper, welcher den Kohlen- und Wasserstoff enthält, so verbindet sich der Sauerstoff des Eisenoxyds zum Theil mit dem Kohlenstoff zur Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser; beide entweichen in der Glüehitze, und das Eisen bleibt mit wenig Sauerstoff in dem Zustande des unvollkommenen Eisenoxyds zurück. Der letzte Antheil Sauerstoff, welcher hier noch mit dem Eisen verbunden ist,

läßt sich durch bloßes Glühen ohne Schmelzung, auch beim überflüssigen Zusatz von kohlen- und wasserstoffhaltigen Körpern nicht wegschaffen, und man hat daher nie zu befürchten, daß man statt des Eisenmohrs ein sehr fein zertheiltes metallisches Eisen erhalten werde.

Die zweite und dritte Bereitungsart stimmen in chemischer Hinsicht ganz mit einander überein, nur daß bei der dritten die Oxydation schneller vor sich geht. Das Eisen zersetzt das Wasser schon in sehr niedriger Temperatur, indem es demselben seinen Sauerstoff entzieht, wodurch es unvollkommen oxydirt, der Wasserstoff hingegen frei wird. Letzterer verbindet sich mit Wärmestoff, und erscheint nun als Wasserstoffgas. Das nämliche findet auch in der Glüehitze Statt, nur daß die Zerlegung des Wassers hier weit schneller vor sich geht, und folglich auch die völlige Verwandlung des metallischen Eisens in unvollkommenes Eisenoxyd weit schneller erreicht werden kann. Diese Oxydation des Eisens durch Wasser ist besonders für den wissenschaftlichen Chemiker in so fern äußerst wichtig, als sie dem unsterblichen Lavoisier zuerst die Zerlegbarkeit des Wassers außer Zweifel setzte.

Der Hammerschlag ist ebenfalls nichts anders als unvollkommen oxydirtes Eisen. Indem der Schmied das Eisen, um es gehörig bearbeiten zu können, glühend macht, wirkt zugleich der Sauerstoff der Luft auf die Oberfläche desselben, das Eisen wird hierdurch unvollkommen oxydirt, oder in Hammerschlag verwandelt, welcher bey dem Hämmern abspringt. Dieses Product ist daher, wenn es sonst von ganz reinem Eisen erhalten würde, von dem nach andern Methoden erhaltenen Eisenmohr nicht verschieden.

Der wenige Sauerstoff, welcher mit dem Eisen in diesem unvollkommen oxydirten Zustande verbunden ist, hindert die Einwirkung des Magnets nicht,

daher wird der Eisenmohr vom Magnet gezogen. Ist hingegen das Eisen vollkommener oxydirt, so findet diese Einwirkung nicht Statt. Dieß gewährt ein sehr leichtes Prüfungsmittel, ob alles Eisen hier auch wirklich unvollkommen oxydirt ist, oder ob schon ein höherer Grad der Oxydation Statt finde. Im letztern Falle wird sich nur das oxydulirte Eisen an den Magnet hängen, das oxydirte hingegen seiner Kraft nicht folgen. Nicht selten enthalten auch die Eisenfeilspäne *), welche man von den Schlossern und andern Handwerkern kauft, Kupfer oder Messing. Das Messing besteht aus Kupfer und Zink, folglich wird der aus diesem unreinen Eisen bereitete Eisenmohr auch Kupfer- und Zinkoxyd enthalten, auf beides kann er auf die unter folgender Nummer angegebene Art geprüft werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. §. 282.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 1795. 3ter Theil. §. 2973—2976.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

13) *Ferrum oxydatum fuscum*, *Crocus martis aperitivus*. (Vollkommenes Eisenoxyd, Adstringirender Eisensafran.)

Eine beliebige Menge reines krystallisirtes schwefelsaures Eisen (56) löse man in hinreichendem

*) Trotz der Vorschrift der mehresten Handbücher, daß der Apotheker das Eisen zum innerlichen Gebrauch sich selbst feilen soll, wird dieß von den wenigsten betolgt. Übrigens würde dieß auch nicht nöthig seyn, wenn sonst jeder Apotheker die gekaufte Eisenfeile auf dem (13) angegebenen Wege prüfte.

kochenden Wasser auf, und setze dieser Auflösung so lange aufgelöstes kohlen-saures Kali (65) zu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser hat eine weißlich grüne Farbe; die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und der Niederschlag so oft mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis die letzte Portion völlig geschmacklos abläuft. Er wird nun auf dem Filtrum getrocknet, und während dieses Trocknens verwandelt sich die grüne Farbe dieses Eisenoxys in eine gelbe. Diese ist die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, und ein nach dieser Vorschrift bereitetes Eisenoxyd macht alle übrigen aus ältern Zeiten herstammenden, oft sehr unständlich bereiteten, ähnlichen Eisenpräparate ganz entbehrlich, weshalb sie auch hier nicht mit angeführt werden.

Man bereitete ehemals den *Croc. mart. aper.*, indem man Eisenfeile in einem geräumigen weiten Schmelztiegel einer anhaltenden und starken Glüehitze so lange aussetzte, bis alles Eisen in ein braunrothes Pulver verwandelt, folglich vollkommen oxydirt worden war.

Der Eisenvitriol besteht aus Schwefelsäure und Eisenoxyd, letzteres aber ist nur unvollkommen oxydirt und hat in diesem Zustande, wenn es durch ein kohlen-säure freies Alkali abgeschieden wird, eine dunkelgrüne Farbe. Hier aber wurde kohlen-saures Kali angewendet, und es findet daher eine doppelte Wahlverwandschaft Statt, indem sich das Kali mit der Schwefelsäure zu schwefelsauren Kali (*Kali sulphuricum*, *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*) verbindet, und das ausgeschiedene Eisenoxyd mit der vorher im Kali vorhandenen Kohlen-säure zusammen tritt, woraus kohlen-saures Eisenoxyd entsteht. Das unvollkommene Eisenoxyd hat aber ein großes Bestreben, sich in den Zustand des vollkommenen Eisenoxys zu versetzen. Es zieht daher den Sauer-

stoff der atmosphärischen Luft an sich, oxydirt sich dadurch vollkommen, und zugleich wird seine grüne Farbe in eine braungelbe umgeändert, welche nebst der braunrothen den vollkommenen Eisenoxyden eigenthümlich ist.

Die zweite Art, dieses Eisenoxyd zu bereiten, gründet sich auf die Fähigkeit des Eisens in der Glühhitze, den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft aufzunehmen, und sich damit entweder in den Zustand eines vollkommenen oder unvollkommenen Oxyds zu versetzen, je nachdem es länger oder kürzere Zeit dieser Hitze ausgesetzt bleibt. Es geht hierbey eine wahre Verbrennung vor sich, denn das Sauerstoffgas wird zerlegt, indem Sauerstoff ausgeschieden, Licht und Wärme hingegen frei wird, doch können wir diese hier natürlich nicht bemerken, da durch äußeres Feuer der Tiegel erst ins Glühen gebracht werden muß. Ein nach der ersten jetzt üblichen Methode bereitetes Eisenoxyd könnte in so fern untauglich seyn, wenn es nicht aus völlig reinem selbst bereitetem Eisenvitriol (56) niedergeschlagen wäre, weil es dann sehr leicht Kupferoxyd, auch wohl Zinkoxyd, enthalten könnte*). Um dieses zu finden, löse man etwas davon in Schwefelsäure auf, und übersättige einen kleinen Theil dieser Auflösung mit ätzendem Ammonium (21); bleibt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farbenlos, so war kein Kupfer vorhanden; wird sie aber sogleich oder nach einigen Stunden blau, so beweist dieß Kupfergehalt. (Man sehe die 54 Nummer.) Der Zink läßt sich entdecken, wenn man das Oxyd mit Kohlenpulver mengt und glüht, es reducirt sich dabei der Zink, und brennt, indem er sich verflüchtigt, mit lebhafter Flam-

*) Der mehreste durch Vermittelung der Schwefelkiese erhaltene Eisenvitriol enthält Kupfer und der vom Rammelsberge nicht selten Zink.

ne. (Man sehe *Zinkum oxydat.* No. 14). Auch kann man ihn entdecken, wenn man die Auflösung des Eisenoxys mit kohlenurem Kali langsam fällt. Zuerst schlägt sich das Eisenoxyd mit dunkeler Farbe nieder, das Zinkoxyd hingegen zeigt sich erst gegen das Ende der Präcipitation mit weißer Farbe; dies macht schon verdächtig: man sättige die Auflösung nicht vollkommen, scheid die Flüssigkeit von dem Niederschlage durchs Filtrum ab, und setze derselben etwas blausaures Kali (31) zu; dies schlägt das Zinkoxyd weiß nieder, und sollte auch noch ein kleiner Eisengehalt einen blauen Niederschlag bewirken, so wird dieser doch, mit dem blausauren Zinkoxyd gemengt, sehr blaß ausfallen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 290.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 1281.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

- 14) *Zinkum oxydatum album*, Flores Zinci, (Lana Philosophica). (Weißer Zinkkalk, Zinkblumen, Philosophische Wolle.)

Die gewöhnliche Bereitung der Zinkblumen ist, daß man eine beliebige Menge reinen Zink (2) in einen walzenförmigen mit einem Deckel versehenen hessischen Schmelztiegel bringt, und diesen bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt. Man nimmt den Deckel mit Behutsamkeit ab, um das Einfallen von Kohlenstaub zu verhüten; der schmelzende Zink findet sich auf der Oberfläche mit einer grauen Haut be-

deckt, welche man mit einem eisernen Spatel auf die Seite schiebt. Die metallische Oberfläche des Zinks geräth sogleich in Flamme, welche mit verschiedenen, besonders gelber und blauer, und der daraus entstehenden grünen, Farben spielt. Es steigen von dem schmelzenden Zink weiße spinnewebenartige Flocken auf, welche entstehen, indem der metallische Zink sich verflüchtigt, während dieser Verflüchtigung aber oxydirt wird. Diese weisen sehr zarten Flocken fliegen in Laboratorio wie Spinnewebe herum. Man jagte ihnen ehemals nach, fieng sie mit einer Art von Schmetterlingsseisen, und nannte sie philosophische Wolle, ein kurioser Name. Sie sind von dem mehr dichteren, im Tiegel zurück bleibenden Zinkoxyd gar nicht verschieden. Der schmelzende Zink wird bey der Berührung mit der Luft immer von neuem mit einer gelben Haut bedeckt, welche man mit einem eisernen Spatel wegnimmt, um der Luft neue Berührung mit dem metallischen Zink zu verschaffen. Ist der Zink vollkommen rein, so erscheint das Oxyd zwar Anfangs in der Hitze gelb, bey dem Erkalten aber wird es vollkommen weiß. Nach und nach wird aller metallische Zink oxydirt, und bis auf den kleinsten Antheil in weißes Zinkoxyd verwandelt. Um besser zu arbeiten, und das sich bildende Zinkoxyd leicht wegnehmen zu können, muß man den Tiegel schief in den Ofen einstellen, so daß der Rand desselben auf einer Kante des Ofens zu liegen kommt; man vermeidet dadurch nicht nur das Einfallen von Kohlenstaub, sondern man wird auch bey dem Herausnehmen des entstandenen Zinkoxyds weniger von der Hitze belästigt. Es ist nicht zu vermeiden, daß bey dem Herausnehmen des Zinkoxyds nicht zugleich kleine Theile des metallischen Zinks damit gemengt bleiben sollten; diese wegzuschaffen, muß man denselben fein reiben, und mit Wasser abschlämmen, wo die metallischen Zinktheilchen zurück bleiben.

Da das weiße Zinkoxyd auch zum innerlichen Gebrauch verwendet wird, so muß zu dessen Bereitung jederzeit der reinste Zink genommen werden. Die neue preuss. Pharmacopoe giebt zur Bereitung desselben folgende Vorschrift.

Eine beliebige Menge reiner schwefelsaurer Zink (57) wird in 10 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und der Auflösung so lange kohlen-saures Natrum zugesetzt, als noch ein Niederschlag sich zeigt; von diesem wird die überstehende Flüssigkeit abgossen, worauf man ihn sorgfältig mit Wasser auswäscht, trocknet und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Bei der ersten Operation wird der metallische Zink, durch Aufnahme des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft, oxydirt und in weißes Zinkoxyd verwandelt. Wegen der Schnelligkeit der Oxydation bemerken wir dabei das aus dem Sauerstoffgas frei werdende Feuer. Bei der zweiten Arbeit, wo das Zinkoxyd, durch die Zersetzung des schwefelsauren Zinks, erhalten wird, wird dasselbe nicht erst erzeugt, sondern der Zink ist schon im oxydirten Zustande mit der Schwefelsäure verbunden. Beim Zusatze des Natrums verbindet sich dieses mit der Schwefelsäure; die Kohlensäure wird ausgeschieden, und verbindet sich mit dem Zinkoxyd; dieser ist also von dem durchs Schmelzen des Zinks bereiteten Kalke durch seinen Kohlensäuregehalt verschieden.

Es muß zur Fällung des Zinkoxyds jederzeit der reinste schwefelsaure Zink genommen werden. Der Goslarische Zinkvitriol enthält mehrentheils Bley, Kupfer und Eisen, und wenigstens muß man diesen, nach der beim schwefelsauren Zink angegebenen Methode, vorher reinigen, ehe man ihn zur Bereitung des Zinkoxyds anwendet.

Das reine Zinkoxyd muß eine völlig weiße Farbe haben, in der Hitze zwar gelb werden, aber beim Erkalten seine vorige Weiße wieder erhalten; ist dies nicht der Fall, so enthält es Eisenoxyd. In der verdünnten Schwefelsäure muß es sich vollkommen auflösen, und damit eine farblose Auflösung darstellen. Bleibt ein weißer Bodensatz, so enthält es Bley, und es ist hier schwefelsaures Bley entstanden.

Das Kupfer entdeckt sich nicht nur schon durch die ins grüne fallende Farbe des Zinkoxyds, und der schwefelsauren Auflösung desselben, sondern wenn man diese Auflösung mit ätzendem oder kohlen saurem Ammonium übersättigt, so wird das reine Zinkoxyd ausgeschieden; war aber Kupfer vorhanden, so ist die überstehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern blau.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 314.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1ster Theil. §. 3218—3220. §. 3225.

Grundriß der theoret und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil, 1808.

15) *Bismuthum oxydatum*, *Magisterium Bismuthi*, *Magisterium Marcasittae*. (*Blanc d'Espagne*.) (*Schminckweiß*, *Wismuthweiß*).

Man trage gröblich zerstoßenes Wismuthmetall in kleinen Portionen in reine verdünnte Salpetersäure. Die Auflösung erfolgt sehr schnell, mit Entwicklung vieler rothen Dämpfe; man fährt mit dem Eintragen des Wismuths so lange fort, bis die letzte Portion unaufgelöst bleibt. Während der

Auflösung scheidet sich ein schwarzes Pulver aus, von welchem die völlig klare farblose Flüssigkeit abgossen, und der letzte trübe Theil derselben durch Filtration geschieden werden kann. Diese Flüssigkeit wird nun mit 30 Theilen ihres Gewichts destillirtem Wasser gemischt, wobei sich ein weißes sehr zartes Pulver ausscheidet, welches, nachdem es edulcorirt und getrocknet worden, das verlangte Präparat darstellt. In der Flüssigkeit befindet sich noch ein beträchtlicher Antheil Wisfmuthoxyd aufgelöst; mehrentheils schlägt man dasselbe durch kohlen-saures Alkali nieder, wobei es in gelber Farbe erscheint, und mengt es mit dem durch die Verdünnung erhaltenen Niederschlag. Dieser aber erhält dadurch eine gelbe Farbe, welche bei seiner Anwendung als Schminke fehlerhaft ist. Besser thut man, dieses noch aufgelöste Wisfmuthoxyd durch kohlen-saures Ammonium zu fällen, wo es dann wegen seiner reinen weißen Farbe und sehr lockern Beschaffenheit sehr gut mit dem ersten Niederschlag gemengt werden kann. Doch ist in neueren Zeiten das Wisfmuthoxyd auch als Medicament angewendet worden, und man kann daher das noch in der Flüssigkeit aufgelöste durch kohlen-saures Kali niederschlagen, und nachdem es vollkommen edulcorirt und getrocknet worden, zum innerlichen Gebrauch aufbewahren.

Einen noch schöneren zum Schminken anwendbaren Niederschlag erhält man, wenn die salpetersaure Wisfmuthauflösung zu einer sehr verdünnten filtrirten Auflösung des Kochsalzes gesetzt wird.

Bei der Auflösung des Wisfmuths in Salpetersäure wird letztere (wie in No. 7) zum Theil zersetzt, indem sie Sauerstoff an den Wisfmuth absetzt, wodurch dieser in Oxyd verwandelt, und in der unzersetzten Säure auflösbar wird. Das hierbei entstehende salpeterhalbsaure Gas (7) entweicht, und ist die

Ursache der rothen Dämpfe, indem es bei seiner Berührung mit der atmosphärischen Luft zersetzt wird. Der schwarze Niederschlag, welcher sich fast jederzeit bei der Wisfmuthauflösung zeigt, rührt von dem, dem Metall beigemischten, Schwefel her, welcher in Verbindung mit einem Theil Wisfmuth diesen Niederschlag bildet. Man hat die Zersetzung der concentrirten salpetersauren Wisfmuthauflösung durch Wasser bisher immer dadurch erklärt, daß die Salpetersäure nur im concentrirten Zustande den Wisfmuthkalk aufgelöst erhalte. Ihre Verwandtschaft zum Wasser sei aber größer, als die zum Wisfmuth, weshalb sie bei der Verdünnung mit dem Wasser in Verbindung trete, wobei das Wisfmuthoxyd abgeschieden werde. Neuere Beobachtungen haben aber gezeigt, daß der auf diese Art erhaltene Niederschlag eine Verbindung der Salpetersäure mit dem Wisfmuthoxyd sey. Das salpetersaure Wisfmuthoxyd ist sehr schwer auflöslich im Wasser, und kann nur dann eine concentrirte Auflösung bilden, wenn die Säure prädominirt. Durch die Verdünnung mit Wasser aber wird die überflüssige Säure aus der concentrirten Auflösung abgeschieden, indem sie mit dem Wasser in Verbindung tritt, und nun fällt das neutralisirte salpetersaure Wisfmuthoxyd als höchst schwer auflöslich zu Boden. Doch bleibt in der Flüssigkeit noch etwas salpetersaures Wisfmuthoxyd aufgelöst, welches nun entweder durch kohlen-saures Kali oder Natrum, oder auch durch kohlen-saures Ammonium, abgeschieden werden kann, indem sich die Salpetersäure mit dem Alkali verbindet, das hierdurch abgeschiedene Wisfmuthoxyd aber mit der aus dem Alkali frey gewordenen Kohlensäure in Verbindung tritt.

Daß der zuerst erhaltene Niederschlag wirklich kein reines Wisfmuthoxyd ist, davon kann man sich überzeugen, wenn man denselben nach der vollkommensten Edulcoration mit Schwefelsäure behandelt;

diese hat eine nähere Verwandtschaft zum Wis'muthoxyd als die Salpetersäure, sie verbindet sich mit demselben, und scheidet, wenn sie vorher etwas verdünnt wurde, die Salpetersäure in tropfbar flüssiger Gestalt aus. Auch kann man sich davon überzeugen, wenn man einige Tropfen der salpetersauren Auflösung in eine sehr große Quantität destillirtes Wasser schüttet. Es zeigt sich bei dieser sehr starken Verdünnung der Auflösung kein Niederschlag, welches doch, wenn die zuerst angegebene Ursache richtig wäre, geschehen müßte; es setzen sich aber nach einiger Zeit an den Wänden des Glases sehr kleine, aber deutlich zu unterscheidende, Krystalle an, welche sich bei näherer Prüfung ganz als salpetersaurer Wis'muth verhalten. Die große Menge des hier angewendeten Wassers war vermögend, den neutralen salpetersauren Wis'muth einige Zeit aufgelöst zu erhalten, und nur nach und nach scheidet sich derselbe in Krystallenform aus.

Der Niederschlag, welcher bei der Vermischung der salpetersauren Wis'muthauflösung mit Kochsalzauflösung entsteht, ist salzsaures Wis'muthoxyd, welches ebenfalls sehr schwer auflöslich ist. Es findet dabei eine wechselseitige Zerlegung Statt, indem sich die Salpetersäure mit dem Natrum des Kochsalzes zum salpetersauren Natrum (*Natrum nitricum*, *Nitrum cubicum*, kubischer Salpeter) verbindet, die Salzsäure hingegen mit dem Wis'muthoxyd den salzsauren Wis'muth darstellt, welcher, wenn er mit überflüssiger Säure verbunden ist, in wenigem Wasser ebenfalls sehr leicht, bei seiner Neutralisation hingegen sehr schwer, auflöslich ist.

Der Niederschlag, welchen man bei der Verdünnung der salpetersauren Auflösung mit Brunnenwasser erhält, ist nie von so schöner Beschaffenheit, als der mit destillirtem Wasser erhaltene.

Das Brunnenwasser enthält schwefelsaure Kalkerde (Gyps), Kochsalz, und wegen seines Kohlensäuregehalts, auch kohlensaure Kalkerde, aufgelöst. Es wird also schwefelsaurer und salzsaurer Wismuth entstehen, und die kohlensaure Kalkerde fällt einen kohlensauren Wismuth, indem hier ebenfalls eine wechselseitige Zerlegung des salpetersauren Wismuths und der kohlensauren Kalkerde Statt findet.

Der Wismuthniederschlag erhält durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen eine braune Farbe, er muß daher im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt werden, und eben deshalb ist er auch ein sehr zweckwidriges Schminkmittel, weil er mit der Zeit die Haut braun färbt.

Seine Güte besteht in der vollkommen weißen Farbe und Lockerheit.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. §. 2321.

Handbuch der Chemie von eben demselben 1795. 3ter Theil §. 2611 — 2614.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

16) *Stibium oxydulatum fuscum, Crocus Antimonii seu Metallorum.* (Braunrother Spießglimmerkalk, Spießglimmeraffran, Metallsaffran)

Man menge gleiche Theile gepulverten rohen Spießglimmer, und reinen Salpeter genau, und zünde dies Gemenge in einem eisernen Kessel oder Mörser, mit einer glühenden Kohle, am besten auf einem freyen Platze an. Es entsteht ein lebhaftes Verpuffen, und es bleibt eine leberfarbene Masse zu-

rück, die unter den Nahmen Spießsglanzleber (*Hepar Antimonii*) officinell ist. Nach dem Erkalten stosse man die Masse zu feinem Pulver und koche sie mit hinlänglichem Wasser aus. Es bleibt ein braunes Pulver zurück, welches, nachdem es durchs Filtrum abgeschieden, und vollkommen mit Wasser ausgesüßt worden ist, das verlangte *Stibium oxydulatum fuscum* darstellt. In einigen Vorschriften ist das Verhältniß des Salpeters zum Spießsglanz etwas grösser angegeben, indem 5 Theile Salpeter zu 4 Theilen Spießsglanz, oder $4\frac{1}{2}$ Theil Salpeter auf 3 Theile Spießsglanz genommen werden sollen.

Der Spießsglanz besteht aus Spießsglanzmetall und Schwefel; der Salpeter wirkt hier, wie bei der Bereitung des *Stibii oxydati albi* (17), indem die Säure desselben ihren Sauerstoff an den Schwefel absetzt, wodurch Schwefelsäure entsteht, aber auch zugleich dem Metall einen Theil abtritt, wodurch dieses in den unvollkommen oxydirten Zustand versetzt wird.

Bei der Bereitung des *Stibii oxydati albi* werden dritthalb Theile Salpeter auf einen Theil Spießsglanz genommen; hier aber nur gleiche Theile, und hierauf beruht auch der grosse Unterschied zwischen dem hier erhaltenen und jenem Präparate. Die geringe Menge des hier vorhandenen Sauerstoffs kann nur einen Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandeln, welche sich nun mit dem aus dem Salpeter frey gewordenen Kali verbindet; doch wird hierzu nicht aller Sauerstoff verwendet, sondern ein Theil desselben verbindet sich mit dem Spießsglanzmetall und oxydirt dies unvollkommen, weil zur vollkommenen Oxydation die Menge des vorhandenen Sauerstoffs zu geringe ist. Ein beträchtlicher Theil Schwefel bleibt daher ungesäuert, und geht zum Theil mit dem Kali des Salpeters, welches wegen der geringen Menge der entstandenen Schwefelsäure zum Theil noch frey ist, in Verbindung und bildet geschwefeltes Kali; dieses hat die

Eigenschaft, das Spießglanzoxyd aufzulösen, und es entsteht hieraus eine Verbindung des Spießglanzoxyses mit Schwefel und Kali, welche unter dem Nahmen Schwefelleber bekannt ist, doch bleibt der größte Theil des Spießglanzoxyses unaufgelöst; nur ist es nicht ganz rein, sondern enthält noch Schwefel. Beim Auskochen der detonirten Masse mit Wasser löst dieses nun die Spießglanzleber und das schwefelsaure Kali auf, und das braune Spießglanzoxyd bleibt mit Schwefel verbunden zurück.

Wenn man gleiche Theile rohen Spießglanz und kohlensaures Kali (65) zusammenschmelzt, so erhält man ebenfalls eine Spießglanzleber, welche aber in ihren Eigenschaften von der vorigen sehr verschieden ist; sie zerfließt leicht an der Luft, da hingegen jene trocken bleibt. Beim Auskochen mit Wasser läßt sie nur einen unbedeutlichen Theil unvollkommenes Spießglanzoxyd mit Schwefel verbunden zurück, welches von jenem, durchs Verpuffen des Spießglanzes mit Salpeter erhaltenen, nicht verschieden ist, und man bedient sich deshalb der hier zuletzt beschriebenen Methode nicht, um das *Stibium oxydulatum fuscum* zu bereiten. Es entsteht hier die Frage, woher der Sauerstoff zur unvollkommenen Oxydation des Spießglanzmetalls genommen wird, da er hier, so viel wir jetzt nach Erfahrung schließen können, weder in dem rohen Spießglanz, noch in dem Kali vorhanden ist. *) Vielleicht wirkt hier das dem Kali und dem Spießglanz anhängende Wasser, welches seinen Sauerstoff an das Metall absetzt, wodurch der Wasserstoff desselben frey wird, und

*) Jetzt ist diese Frage nicht mehr schwer zu beantworten, da nach Herrn Davy's Entdeckungen das Kali und Natron Produkte der Mischung eigenthümlicher Metalle mit Sauerstoff ausmachen. sie sind also sehr dazu geeignet, hier Sauerstoff abgeben zu können. H.

11555

mit Schwefel verbunden als Schwefelwasserstoff (27. 8.) mit dem Kali, dem Schwefel und dem Spießglanzoxyd die Spießglanzleber bildet. Die Ursache, warum hier weit weniger Spießglanzoxyd unauflöslich zurück bleibt, als im ersten Fall, liegt darin, daß hier das Kali in größerer Menge vorhanden ist, und folglich auch mehr Schwefel und unvollkommenes Spießglanzoxyd aufgelöst erhalten kann, weil nun die in größerer Menge vorhandene Schwefelleber auch mehr Spießglanzoxyd in sich aufnehmen kann. Im ersten Fall hingegen wurde nicht nur ein Theil des Schwefels in Säure verwandelt, sondern durch diese Säure auch ein Theil des Kali gebunden, wodurch natürlich die Menge der Schwefelleber vermindert werden mußte, und wegen dieses Gehalts an schwefelsaurem Kali zerfließt auch jene Spießglanzleber nicht an der Luft.

Der Schwefelgehalt dieses unvollkommenen Spießglanzoxyds zeigt sich bei der Behandlung desselben mit Salzsäure, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entbindet; ein Theil des mit der Salzsäure gemischten Wassers wird nämlich hierbei zerlegt, indem es seinen Sauerstoff an das sehr unvollkommen oxydirte Metall absetzt, der mit dem letztern verbundene Schwefel aber mit dem frey gewordenen Wasserstoff den Schwefelwasserstoff bildet. Übrigens ist dieses unvollkommene Oxyd in den mehresten Säuren, besonders in den Pflanzensäuren, leicht auflöslich, und hierauf gründet sich die Anwendung desselben zur Bereitung des Brechweinsteins (63), und der Brechweine. Wegen seiner starken und sehr unsichern emetischen Kraft wird es für sich nicht angewendet.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil §. 3341 — 3345.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 1369 — 1374.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil, 1808.

17) *Stibium oxydatum album*, *Antimonium diaphoreticum*, *Cerussa Antimonii*, *Calx Antimonii alba*. (Vollkommener Spießglanz kalk, Schweifstreibender Spießglanz kalk, Weißer Spießglanz kalk.)

Man menge 2 Theile gepulverten rohen Spießglanz mit 5 Theilen reinen trockenen Salpeter. Hierauf bringe man einen geräumigen hessischen Schmelztiegel zwischen Kohlen zum Rothglühen, und trage mit einem eisernen Löffel das Gemenge in kleinen Portionen ein.

Es entsteht jederzeit ein lebhaftes Verpuffen, und man trägt nicht eher eine neue Portion hinzu, bis die erstere vollkommen verpufft ist. Sehr vorsichtig muß man seyn, daß nicht an dem Löffel, womit man einträgt, etwas von der glühenden Mischung hängen bleibt, weil hierdurch, wenn man mit demselben wieder in das Gemenge fährt, dieses auf ein Mahl entzündet wird, welches mit dem größten Nachtheil für den Arbeiter verbunden ist, wie davon Beyspiele vorhanden sind. Während des Verpuffens setzt sich an den obern Theil des Tiegels ein grauer krystallinischer Anflug, unvollkommenes Spießglanzoxyd, welches sorgfältig mit einem Spatel abgestossen, und mit der glühenden Masse wieder gemischt werden muß, weil sonst, wenn dieß nicht geschieht, das Präparat offenbar vergiftet seyn würde, da die

zes unvollkommene Oxyd in den kleinsten Dosen oft tödliches Brechen erregt. Man hält, nachdem alles eingetragen ist, die Masse noch eine halbe Stunde lang in glühendem Fluß, und schöpft sie mit einem eisernen Löffel aus. Die Masse besteht jetzt aus vollkommenem Spießglanzoxyd, aus freyem ätzenden Kali, mit schwefelsaurem und noch etwas salpetersauren Kali gemengt. Man pülvert sie fein, und so stellt sie das *Stibium oxydatum album non ablutum* dar, gewöhnlicher aber ist das *Stibium oxydatum album ablutum*. Um dieses zu erhalten, übergießt man die geschmolzene und zerstoßene Masse mit 10 bis 15 Theilen ihres Gewichts kochendem Wasser, und rührt sie eine Zeit lang stark um, man filtrirt nun die Flüssigkeit ab, und süßt den weißen Kalk noch so oft mit kochendem Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft. Man trocknet ihn hierauf und hebt den vollkommenen Spießglanzkalk, dem bloß noch etwas Kali anhängt, welches durch Aussüßen nicht wegzubringen ist, zum Gebrauch auf. Das Aussüßungswasser enthält das ätzende Kali mit den andern Salzen aufgelöst; ersteres enthält noch vollkommenes Spießglanzoxyd, welches in ätzenden Alkalien auflöslich ist; um es abzuscheiden, setzt man so viel Schwefelsäure zu, als noch ein Niederschlag sich zeigt. Er fuhrte ehemals den Nahmen *Materia perlata*, da er aber von dem ersteren gar nicht verschieden ist, so kann er mit demselben gemengt werden. Man kann diese Fällung dann vornehmen, ehe das Wasser noch von dem Bodensatze abgegossen wird, wo denn der entstehende Niederschlag sogleich mit dem Bodensatze gemischt wird. Wird das zum Aussüßen gebrauchte Wasser abgedampft, so krystallisirt schwefelsaures Kali, und etwas unzersetzter Salpeter, welcher unter den Nahmen *Nitrum antimoniatum* aufbewahrt wird. Es ist dies aber nichts weiter, als Kali mit unvollkommener Salpetersäure gefättigt und

mit schwefelsaurem Kali gemengt. Werden bei der Detonation auf einen Theil Spießglanz nur zwei Theile Salpeter genommen, so erhält man den Spießglanz ebenfalls vollkommen oxydirt; es wird aber dabei aller Salpeter zerstört, und die Flüssigkeit enthält bloß ätzendes Kali und schwefelsaures Kali; das ohne dies ganz entbehrliche *Nitrum antimoniatum* wird also hier nicht gewonnen; will man dieses zugleich mit erhalten; so müssen wenigstens zwei und ein halber bis drei Theile Salpeter genommen werden.

Wenn man Statt des rohen Spießglanzes Spießglanzmetall (*Stibium purum* 3.) anwendet, welches man vorher fein pülvert, und ebenfalls nur mit zwei Theilen Salpeter verpufft, so erhält man das nämliche vollkommene Oxyd; das Aussüßwasser enthält aber bloß ätzendes Kali, vielleicht noch mit etwas unzersetztem Salpeter; schwefelsaures Kali ist aber nicht vorhanden.

Der rohe Spießglanz besteht aus Spießglanzmetall und Schwefel.

Der Salpeter besteht aus Kali und Salpetersäure; die Bestandtheile der letztern sind der Salpeterstoff und der Sauerstoff. Der Sauerstoff wirkt auf den Schwefel und verwandelt ihn in Schwefelsäure, welche nun mit dem aus dem Salpeter frey gewordenen Kali in Verbindung tritt; zweitens verbindet sich der Sauerstoff mit dem Spießglanzmetall, und oxydirt dieses vollkommen; ein Theil dieses Kalks wird von dem Kali aufgelöst, und findet sich, wie schon erwähnt ist, in dem Aussüßwasser. Wird der Salpeter im Übermaß angewendet, so daß seine Säure zur Zersetzung des Spießglanzes nicht völlig consumirt wird, so erleidet diese überschüssige Säure dennoch eine Veränderung, indem sie in der Glühhitze eines Theils Sauerstoff beraubt wird, und sie findet sich daher mit dem Kali in unvollkommenem Zustande verbunden, in welchem sie sich von der vollkom-

menen Säure besonders dadurch unterscheidet, daß sie nur eine sehr geringe Verwandtschaft gegen das Kali zeigt, und daher fast durch jede andere weit schwächere Säure daraus abgeschieden werden kann. Während der Detonation bemerkt man einen häufigen weißen Rauch, welches der sich an den obern Theil des Tiegels anlegende unvollkommene Spießganzkalk ist. Da das Spießganzmetall im Feuer flüchtig ist, so verdampft ein Theil desselben, noch ehe der Salpeter darauf einwirken konnte, und oxydirt sich bey dem Zutritt der Luft bloß unvollkommen, der vollkommen oxydirte Kalk hingegen ist höchst feuerbeständig. Bey der Verpuffung des Spießganzmetalls mit Salpeter kann der Sauerstoff bloß auf das Metall wirken, weil hier kein Schwefel vorhanden ist, es kann also auch ganz natürlich hier kein schwefelsaures Kali entstehen.

Da das *Nitrum antimoniatum* nur wenig und fast gar nicht mehr gebraucht wird, so verfährt man wie schon erwähnt ist, ökonomischer, nur 2 Theile Salpeter anzuwenden, und sollte ja das erwähnte Salz verlangt werden, so kann man es sich verschaffen, wenn man etwas Salpeter in einem Schmelztiegel in zehn Minuten langen Fluß hält, ihn hierauf wieder auflöst und krystallisiren läßt. Die Säure verliert, wie vorhin, durch dieses Schmelzen ebenfalls einen Theil ihres Sauerstoffs, wird unvollkommen und bildet nun mit dem Kali ein von dem vorigen gar nicht verschiedenes Salz. Das vollkommene Spießganzoxyd erscheint im reinen Zustande mit völlig weißer Farbe, oft aber ist es, wenn es aus dem rohen Spießganz gewonnen wird, gelb, nicht selten auch grün. Die erste Farbe rührt vom Eisen her, mit welchem der Spießganz verunreinigt ist; man kann ihn hierauf am sichersten durch die Detonation mit Salpeter prüfen, wenn man drei Theile des letztern mit einem Theil Spießganz in einem irdenen Tiegel verpufft, ohne jedoch mit einem eisernen Spatel um-

zurühren. Ist er eisenfrey, so erscheint diese Masse vollkommen weiß, im Gegentheile gelb. Der Braunstein läßt sich auf die nämliche Art entdecken, und charakterisirt sich durch die grüne Farbe; diese oft nicht absichtlichen Verfälschungen sind weiter nicht nachtheilig, und beeinträchtigen die Wirkung des ohne dies ganz unwirksamen Präparats gewiß nicht. Es findet aber nach der Erfahrung Hermbstädt's noch eine dritte höchst schädliche Verfälschung Statt, nämlich mit Arsenikkies (Mispickel); durch das Verpuffen mit Salpeter wird hier mit dem vollkommenen Spießganzkalk zugleich weißer Arsenik entstehen, dessen fürchterliche Wirkungen bekannt sind. Doch ist, wenn wirklich eine solche Verfälschung Statt findet, das Erz nicht eingeschmolzen, sondern bloß in Stücken beygemengt, deren äußere Kennzeichen von dem des Spießganzes sehr verschieden sind. Der Spießganz hat auf dem frischen Bruche eine stahlgraue Farbe, ein ihm eigenthümliches spießsichtes Gewebe und eine beträchtliche Sprödigkeit. Der Arsenikkies hingegen ist sehr schwer, auf dem frischen Bruche von graugelber Farbe, und vollkommenem metallischen Glanze; sein Bruch ist körnigt, er springt sehr schwer in Stücke und ist hart. Beim Zusammenschlagen mit einem Feuerstahl zeigt er Knoblauchsgeruch, und streut man ihn auf glühende Kohlen, so wird dieser Geruch noch weit stärker.

Das vollkommene Spießganzoxyd, welches man durch die Behandlung des reinen Metalls selbst oder des Spießganzes mit Salpeter erhalten hat, ist völlig unschmackhaft und unauflöslich im Wasser, Es enthält noch einen kleinen Antheil Kali, welches ihm durchs Auslaugen nicht entzogen werden kann, nur die Säuren entziehen ihm dasselbe; übrigens ist es wie jedes vollkommene Metalloxyd in vollkommenen Säuren völlig unauflöslich und dies giebt ein

Mittel ab, die Gegenwart des sehr schädlichen unvollkommenen Spießglanzoxys zu entdecken, wenn man ihn nämlich mit etwas destillirtem Essig übergießt, und diesen eine Zeit lang darüber stehen läßt; setzt man der abfiltrirten Flüssigkeit etwas Blutlauge (31) zu, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher blausaures Spießglanzoxyd ist. Auch durch die kohlensauren Alkalien darf kein Niederschlag entstehen, weil es sonst entweder mit Kalkerde, Bleyweiß und dergleichen, verfälscht ist, oder noch unvollkommen oxydirtes Spießglanzmetall enthält. Seine weiße wenig ins gelbe fallende Farbe entscheidet für seine Reinheit in Hinsicht auf Eisen und Braunsteingehalt.

Pharmacologic von F. A. C. Gren, 2ten Theile 2ter Band S. 333.

System, Handbuch der ges. Ch. von eben demselben, 5ter Theil §. 3295 und 3296.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb §. 1401 — 1406.

Herbstädt im Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1793. S. 109.

Dessen Grundriß der allgem. Experimentalchemie etc. 3ter Theil.

Dessen Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

18) *Stibium oxydulatum vitrificatum*, *Vitrum Antimonii*, *Succinum Antimonii*. (Spießglanglas.)

Das unvollkommene Spießglanzoxyd, wenn es mit etwas Schwefel verbunden ist, fließt sehr leicht im Feuer zu einem halbdurchsichtigen, in dünnen Tafeln aber fast ganz durchsichtigen, hya-

cinthfarbenen Glase, welches in den Apotheken aufgenommen ist, jedoch wird dasselbe jetzt fast gar nicht mehr für sich zum medicinischen Gebrauch angewendet, sondern nur zur Anfertigung anderer Spießglanzpräparate gebraucht. Die Methoden, dasselbe zu erhalten, sind folgende.

Ein Theil gepülverter roher Spießglanz wird mit dem halben Theil Kohlenpulver gemengt. Das Gemenge bringt man auf einen sehr flachen Calcinirscherben, und röstet es bei sehr gelindem Feuer, unter beständigem Umrühren. Das Feuer darf besonders im Anfange nicht zu stark seyn, weil sonst der rohe Spießglanz, welcher sehr leicht flüssig ist, zusammen backt, wodurch das Rösten erschwert wird, und es muß nun die ganze Masse von neuem zerrieben werden. Es steigt während des Röstens ein starker Dampf auf, weshalb die Arbeit unter einem gut ziehenden Rauchfange unternommen werden muß; die im Anfange schwarze Masse nimmt nach und nach eine graue Farbe an, und so bald bei immer gleichmäßig fortgesetztem Feuer der Rauch nachläßt, so verstärkt man das Feuer bis zum schwachen Rothglühen des Calcinirscherbens. Wenn sich kein Rauch mehr zeigt, und das graue Pulver nur wenig glänzende Punkte mehr zeigt, ist die Arbeit beendigt. Man bringt nun einen hessischen Schmelztiegel zwischen Kohlen zum Rothglühen, und trägt den gerösteten Spießglanz hinein, worauf man ihn sogleich bedeckt, um das Einfallen von Kohlen zu verhüten. Er kommt sehr leicht in Fluß, wobey sich ein Theil desselben in Gestalt eines weißen Rauchs verflüchtigt. So bald alles vollkommen gleichförmig fließt, gießt man es aus; die erkaltete Masse stellt das Spießglanglas dar, dessen äußere Kennzeichen schon beschrieben sind, doch gelten diese nur von dem gut bereiteten Glase; denn ist die Röstung des Spießglanzes nicht lange genug fortge-

setzt worden, so erhält man durch das Schmelzen nur eine sehr leicht flüssige undurchsichtige, leberbraune schlakichte Masse, welche nun nicht mehr zu verbessern ist. Ist hingegen das Rösten zu lange fortgesetzt worden, so ist zu viel Schwefel verdampft, und das Metall zu stark oxydirt; in diesem Fall schmilzt das Pulver sehr schwer, und man erhält dann verglasetes vollkommenes Spießglanzoxyd, dessen Eigenschaften von den hier bezweckten Spießglangzglas sehr verschieden sind. Man kann dies jedoch verbessern, wenn man während des Glühens dem Pulver noch etwas rohen Spießglanz zusetzt, wodurch es sehr bald in Flufs gebracht und in Spießglangzglas verwandelt wird. Man sieht hieraus, daß diese Arbeit mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, und daß auf die behutsame Feuerung beym Rösten des rohen Spießglangzes alles ankommt. Übrigens muß das Glas, so bald es nur in vollkommenem Flusse ist, sogleich ausgegossen werden, weil sich sonst ein beträchtlicher Theil desselben verflüchtigt.

Der Spießglanz besteht aus Schwefel und Spießglangzmetall; während des Röstens wird der Schwefel verflüchtigt, und durch Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft wird das Metall unvollkommen oxydirt; doch wird durch dieses Rösten nicht aller Schwefel weggeschafft, sondern ein Theil desselben bleibt mit dem Metalloxyd verbunden. Man kann zwar die Röstung auch ohne Kohlenpulver vornehmen, allein der Zusatz desselben hat wesentlichen Nutzen, denn erstlich verhindert es das sonst sehr leichte Zusammenfließen des Spießglangzes; zweitens aber verhindert es hauptsächlich die zu vollkommene Oxydation des Spießglangzmetalls, indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff verbindet, und als Kohlensäure entweicht; sie bleibt daher nicht in der Mischung, und das nach dem Rösten rückständige graue Pulver enthält keine Kohle mehr, es ist

Nur ein unvollkommenes Spießglanzoxyd mit noch etwas Schwefel verbunden, und unter dem Namen Spießglanzasche (*Cinis Antimonii*) bekannt. Der Rauch, welcher bei der Verglasung dieses Pulvers aufsteigt, ist gleichfalls unvollkommenes Spießglanzoxyd. Wenn man über den Tiegel einen kalten Körper hält, so verdichtet sich dieser Rauch, und legt sich in zarten krystallinischen Nadeln an, welche Spießglanzblumen (*Flores Antimonii*) genannt werden. Die Ursache, warum der zu vollkommen oxydirte Spießglanz durch einen Zusatz von rohem Spießglanz in den Zustand des Spießglanzglases versetzt wird, ist leicht einzusehen, denn er erhält hierdurch nicht nur den ihm fehlenden Schwefel, sondern das im Spießglanze vorhandene Metall entzieht ihm auch Sauerstoff; beide werden hierdurch in einen unvollkommen oxydirten Zustand versetzt, und zum Glasflusse geschickt. Hierauf gründet sich auch Bergmans Methode, das Spießglanzglas zu bereiten. Man schmelzt nämlich ein Gemenge aus 8 Theilen vollkommenen Spießglanzoxyd (*Stibii oxydati albi* 17) mit einem Theil Schwefel zusammen, woraus ein sehr gutes Spießglanzglas entsteht. Der Schwefel entzieht nämlich hier dem Metalloxyd den größten Theil seines Sauerstoffs, hierdurch entsteht Schwefelsäure, welche entweicht, und der nun in unvollkommen oxydirten Zustand versetzte Spießglanz schmilzt nun mit dem noch vorhandenen Schwefel zu Spießglanzglas zusammen. Der verglaste Spießglanz ist in Pflanzensäuren noch eben so leicht auflöslich wie vorher, und wird daher zur Bereitung des Brechweinsteins (63) und der Brechweine angewendet, wozu es vorher sehr fein gepulvert werden muß; dieses Pulvern muß mit vieler Vorsicht geschehen, weil der dabei aufliegende Staub dem Arbeiter sehr schädlich werden kann. Ehemals mischte man einen Theil schmelzendes Wachs mit 8 Theilen des sehr

fein gepulverten Glases, welches nun unter dem Nahmen *Vitrum Antimonii ceratum* zum innerlichen Gebrauch angewendet wurde.

Das Spießglanglas wird mehrentheils aus Fabriken gezogen. Das äußere Ansehen des gut bereiteten ist bereits beschrieben; eine Verfälschung desselben kann nicht wohl durch etwas anderes als durch Bleyglas geschehen. Diefs läßt sich entdecken, wenn man eine Quantität desselben zerreibt, mit etwas Kohlenpulver und Kali mengt, und das Gemenge einem mässigen Glühfeuer aussetzt; es wird sich nach dem Erkalten unter der schwarzen Schlacke, wenn das Feuer nicht zu heftig war, auf jeden Fall ein metallisches Korn finden; ist es reines Spießglangmetall, so läßt es sich unter dem Hammer zu Pulver reiben, das Bleykorn hingegen läßt sich fletschen. Übrigens kann diese Verfälschung nur durch bloßes Einmengen von Bleyglangstücken geschehen, denn beim Zusammenschmelzen entzieht das Bley dem Spießglangkalke den Schwefel, und es kann dann kein Glas entstehen. Das Bleyglas läßt sich auch durch seine gelbe Farbe leicht von Spießglangglase unterscheiden, doch ist diefs Unterscheidungszeichen nicht ganz zuverlässig. *)

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §. 3326 — 3337.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band. §. 326.

Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil.

Dessen Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

*) Ist das Spießglangglas mit Bleyglas verfälscht, so löset Salpetersäure das Bleyoxyd leicht daraus auf, und die Auflösung wird durch Schwefelsäure zu schwefelsauren Bley gefället. H.

- 19) *Kali causticum*, *Alcali vegetabile causticum*, *Sal alcali causticus*, *Lapis causticus*, *Cauterium potentiale*. (Aetzendes Kali oder Pflanzenalkali, Kaustisches Alkali, Aetzstein.)

In einem reinen eisernen Kessel löse man 2 Theile reines kohlen saures Kali (65) mit 20 bis 25 Theilen Wasser auf; in die zum Kochen gebrachte Auflösung trage man nach und nach in kleinen Portionen 3 Theile gepülverte gut ausgebrannte Austerschalen oder weissen gebrannten Marmor*). Wenn alles eingetragen ist, filtrire man die Flüssigkeit und versuche, ob dieselbe noch mit Säuren aufbrauset; ist dies der Fall, so muß noch etwas von dem gebrannten Austerschalenpulver hinzu gesetzt werden, bis eine kleine von der trüben Flüssigkeit

*) Gewöhnlicher gebrannter Kalk darf nicht genommen werden, weil dieser mehrentheils einige Procente an Kiesel- und Thonerde enthält, welche von dem ätzenden Kali aufgelöst würden. Die Kreide ist mehrentheils eisen schüssig, und kann desshalb ebenfalls nicht angewendet werden, weil der Eisenkalk mit aufgelöst wird. In den mehresten Vorschriften steht, daß man die gebrannte Kalkerde vorher, ehe sie in die kalische Lauge gebracht wird, mit Wasser löschen und zu einem Brey bringen soll. Allein diese Methode ist nicht zu empfehlen, weil, wegen der sehr feinen Zertheilung der Kalkerde, das Volumen derselben weit größer, und hierdurch das Filtriren der Aetzlauge erschwert wird; auch kann man nur mit Mühe durch häufiges Auslaugen mit vielem Wasser alles Kali von dem auf dem Filtro zurückbleibenden Kalkbrey wegbringen. Wird hingegen die Kalkerde bloß trocken gepülvert in die Kaliauflösung getragen, so zertheilt sie sich zwar auch sehr fein, sie ist aber dann bey weitem nicht so voluminös, und die Filtration wird hierdurch sehr erleichtert.

abfiltrirte Portion weder mit Säuren aufbrauset, noch mit Kalkwasser eine Trübung zeigt. Man bringe die Flüssigkeit nun auf ein leinenes Filtrum, wozu man sich am besten eines Spitzbeutels von weisser Leinwand bedient. Im Anfange wird sie nicht hell, sondern durch die sehr fein in derselben vertheilte kohlen-saure Kalkerde getrübt durchlaufen. Man gießt sie so oft auf das Filtrum zurück, bis die groben Poren desselben durch die Kalktheilchen verstopft sind, wobei nun die Flüssigkeit völlig klar ablaufen kann. Den im Beutel zurück gebliebenen Schlamm übergieße man noch einige Mahle mit Wasser, um alles anhängende ätzende Kali wegzubringen. Die gesammelte Flüssigkeit dampfe man nun in einem blanken eisernen Kessel so weit ab, bis ein Ey auf derselben schwimmt. Will man aber eine bestimmte Concentration haben, so setze man die Evaporation so lange fort, bis ein 3 Unzen haltendes Glas 4 Unzen von der Lauge aufnimmt, welches also ein spec. Gewicht derselben von 1333 anzeigen würde, und diese Concentration soll sie nach Vorschrift der neuen preufs. Pharmacopoe haben, in welcher sie unter den Namen *Liquor Kali caustici* aufgeführt ist. Mehrentheils erscheint die Lauge nach diesem Einkochen von neuem getrübt; man füllt sie daher in Gläser, welche mit eingeriebenen Stöpseln genau verschlossen werden können, und läßt sie eine Zeitlang ruhig stehen, wo sie sich dann anhellet, und einen Bodensatz bildet; von diesem wird sie hell abgegossen, und zum Gebrauch in sehr genau verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Will man das ätzende Kali im trockenen Zustand haben, so kocht man die hier erhaltene helle Flüssigkeit so weit ein, bis ein auf ein kaltes Blech gebrachter Tropfen zur festen Masse erstarrt. Man gießt sie hierauf auf ein kaltes blankes Eisenblech aus, und nachdem sie erstarrt ist, hebt man sie in

kleine Stücke zerachlagen, in wohl verschlossenen Gefäßen auf. Will man den Aetzstein bereiten, so schüttet man in einen glühenden Schmelztiegel eine Quantität dieses festen Salzes. Es schmilzt sehr leicht, das noch in ihm enthaltene Wasser entweicht unter Aufschäumen der Masse; wenn diese ganz ruhig wie Wachs oder Oehl fließt, gießt man sie in die bei der Bereitung des Silberätzsteins gebräuchliche Form, welche man vorher mit etwas Oehl oder Fett ausgestrichen hat. Das erhaltene in Stangenform gebrachte Salz muß noch warm in ein ebenfalls erwärmtes Glas gebracht werden, welches man, um das Anziehen der Feuchtigkeit aus der Luft zu verhüten, ebenfalls genau verschlossen halten muß. Das so geschmolzene Salz ist nicht mehr als rein zu betrachten, denn während des Fließens hat es Thon- und Kieselerde aufgenommen, doch ist es bey seinem Gebrauch als Arzneimittel deshalb nicht fehlerhaft zu nennen.

Die Aetiologie der Operation ist folgende. Die Kalkerde, wie wir sie in der Natur unter irgend einer Gestalt finden, ist nicht rein, sondern enthält jederzeit Kohlensäure und Krystallisationswasser. Beides kann ihr durchs Brennen entzogen werden, und in diesem kohlenäurefreyen Zustande ist sie im Wasser in geringer Menge auflöslich, worauf die Bereitung des Kalkwassers beruht. Die Erscheinungen bei dem Löschen des gebrannten Kalkes mit Wasser sind uns schon aus dem gemeinen Leben bekannt; er erhitzt sich sehr stark und zerfällt in Pulver. Die Ursachen sind folgende. Zu der Krystallisation der Salze und Erden wird das Wasser erfordert, dieses aber ist in ihnen nicht in dem Zustande des Wassers, sondern in wärmefreiem Zustande als Eis vorhanden. Die gebrannte Kalkerde zeigt ein großes Bestreben, sich von neuem mit einer gewissen Menge Wasser zu verbinden. Wird sie also mit Wasser übergossen,

so nimmt sie dasselbe in sich; da es aber nun in den Zustand des Eises übergeht, so muß natürlich der Wärmestoff, welcher ihm die flüssige Form gab, abgeschieden werden, und dieser bewirkt die Erhitzung, hierdurch erhält aber die Kalkerde bloß das Krystallisationswasser, nicht aber die Kohlensäure, wieder. Wird hingegen gebrannte Kalkerde in die Auflösung eines kohlen-sauren Alkali's gebracht, so erhält sie hierdurch nicht nur das Krystallisationswasser, sondern auch die Kohlensäure wieder, welche sie dem Alkali entzieht, und letzteres wird nun durch den Verlust seiner Kohlensäure ätzend. Die Proben mit Säure oder Kalkwasser, durch welche man die vollkommene Ansscheidung der Kohlensäure aus dem Kali erfährt, sind nun leicht erklärbar. Vollkommen ätzendes Kali kann bey seiner Verbindung mit Säuren nicht mehr aufbrausen, weil die das Schäumen verursachende Kohlensäure nicht mehr vorhanden ist; das Brausen beweist also noch einen Gehalt an Kohlensäure. Ganz ätzendes Alkali, mit Kalkwasser gemischt, kann keine Trübung hervor bringen; hat es aber noch einen Rückhalt an Kohlensäure, so wird ihm diese von der im Wasser aufgelösten Kalkerde entzogen, welche nun als kohlen-saure Kalkerde im Wasser unauflöslich wird und daher die Trübung verursacht. Doch darf die Aetzlauge auch mit der Auflösung eines kohlen-sauren Alkali's keine Trübung erleiden, sonst ist die gebrannte Kalkerde im Überflus zugesetzt, und daher ein Theil derselben von der Flüssigkeit aufgelöst worden. Die Ursache der in diesem Fall entstehenden Trübung ergibt sich aus dem bereits gesagten von selbst.

Die Bereitung eines vollkommen reinen ätzenden Alkali's gehört unter die schwierigsten Arbeiten, besonders wenn dasselbe im trockenen Zustande dargestellt werden soll. Wegen seines großen Bestrebens sich mit Kohlensäure zu verbinden, nimmt es diesel-

be schon während der Evaporation in sich auf, und will man dies verhindern, so muß die Wässrigkeit aus einer Retorte davon abgezogen werden; hier hat aber das ätzende Alkali Gelegenheit, die Kieselerde des Glases aufzulösen, und so wird man es zwar von Kohlensäure frey, aber mit Kieselerde verunreinigt erhalten; irdene Gefäße bieten ihm nebst der Kieselerde auch die Thonerde dar. In völlig blanken nicht rostigen eisernen Gefäßen kann die Lauge zwar ohne Nachtheil concentrirt, aber nicht bis zur vollkommenen Trockene gebracht werden, weil das trockene Salz beym Schmelzen auch das Eisen auflöst. Um daher vor aller Verunreinigung gesichert zu seyn, können keine andere als silberne oder goldene Geschirre angewendet werden. Doch ist hier bloß die Rede von der chemischen Reinheit dieses Salzes. Zum medicinischen Gebrauch ist es hinlänglich, wenn man sich zu seiner Bereitung eines reinen, nicht Kiesel- und Thonerde haltenden, kohlensauren Alkali's bedient, und die Aetzlauge in einem reinen eisernen Kessel einkocht; die geringe Menge der während dieser Arbeit von neuem hinzu getretenen Kohlensäure ist nicht nachtheilig.

Die Bereitung des ätzenden Natrums ist von der des ätzenden Kali's nicht verschieden.

Das ätzende Kali ist im Wasser sehr leicht auflöslich und zieht die Feuchtigkeit der Luft sehr gierig an. Bei hinlänglicher Concentration seiner Auflösung ist es in strenger Kälte krystallisirbar. Im Weingeist ist es ebenfalls auflöslich. Die wässerichte Auflösung desselben, so wie auch das feste etwas feuchte Salz, zeigt einen laugenhaften Geruch. Sein Geschmack ist äußerst ätzend. Es ist ein kräftiges Auflösungsmittel mehrerer vegetabilischen und thierischen Substanzen, daher darf auch zum Durchsehen der Lauge kein wollenes Zeug angewendet werden, weil dieses davon zerfressen wird. Mit dem

vegetabilischen und thierischen Fetten bildet es bekanntlich die Seifen, welche aber keine so feste Consistenz als die mit Natrum bereiteten haben.

Ein reines ätzendes Kali hat eine weiße wenig ins Gelbe fallende Farbe, so auch die Auflösung desselben. Es muß sich vollkommen in destillirtem Wasser auflösen und dabei keine Flocken absetzen, welche vom Kieselgehalt herrühren. Mit Säuren gesättigt darf es aus eben dem Grunde keinen Niederschlag geben. Die Prüfungsmethoden auf Kohlensäuregehalt sind bereits angegeben worden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band S. 64.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1ter Theil. §. 433—437.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 524—527.

System. Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Auflage 2ter Band, S. 25 etc.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

20) Tinctura kalina, Tinctura Salis Tartari, Tinctura Antimonii acris. (Kalitinktur, Weinsteininktur, Scharfe Spießglanztinktur.)

Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe ist in so fern, als sie auch für die *Tinct. antim acris* bestimmt ist, von allen bisher vorhandenen sehr verschieden, ob sie gleich die zweckmäßigste und kürzeste ist.

Vier Unzen frisch bereitetes trockenes ätzendes Kali (19) werden in einem erwärmten eiser-

nen Mörser zu Pulver zerrieben, und hierauf in 2 Pfund vorher im Kolben erwärmten alkoholirten Weingeist geschüttet. Man lutirt auf den Kolben einen gläsernen Helm fest, an welchen man eine kleine Vorlage bringt, und so unterhält man die Mischung einige Tage lang in einer mäßigen Digestion, bis die Tinktur eine sehr dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man gießt die klare Flüssigkeit ab, und hebt sie in Gläsern mit eingetriebenen Stöpseln auf.

Man hat in den Apotheken zwei in ihrer Mischung gar nicht verschiedene Tinkturen, nämlich die *Tinct. kalina* und *Tinct. Antimonii acris*. Erstere ist längst nach der hier gegebenen Vorschrift bereitet worden, nicht so die letztere, deren gewöhnliche Bereitungsart folgende ist.

Ein Theil Spießglanzmetall (3), welches gleich nach dem ersten Ausschmelzen (ohne erst von dem wenigen Eisen durch Salpeter gereinigt zu werden) anwendbar ist, wird zum feinen Pulver zerrieben, und mit 5 bis 6 Theilen Salpeter in einem glühenden hessischen Tiegel verpufft. Man unterhält nach dem Verpuffen die Masse noch so lange im glühenden Flusse, bis ein darüber gehaltener nur glimmender Holzspan sich nicht mehr von selbst entzündet. Die Masse wird jetzt ansgegossen, in einem erwärmten eisernen Mörser schnell gepulvert, und mit 12 bis 16 Theilen alkoholirten Weingeist übergossen. Man unterwirft die Mischung auf die schon beschriebene Art der Digestion, und gießt, wenn der Weingeist eine gesättigte dunkelrothe Farbe erhalten hat, die Flüssigkeit ab. Sollte das rückständige Alkali noch trocken oder nur wenig feucht seyn, so kann man eine neue Portion Weingeist darauf gießen, und damit digeriren; man kann dieß so oft wiederholen, bis das rückständige Alkali so viel Wässerigkeit angezogen hat, daß es beynahe im flüssigen Zustande erscheint.

So verschieden auch die Bereitung beider Tinkturen ist, so gleich sind sie sich einander selbst, denn bey der zuletzt beschriebenen Arbeit zeigt sich ebenfalls weiter nichts, als das aus dem Salpeter abgeschiedene ätzende Kali, wirksam. Bei der Verpuffung des Salpeters mit Spießglanzmetall entsteht vollkommenes Spießglanzoxyd (17), indem die Salpetersäure ihren Sauerstoff an das Metall absetzt, und es vollkommen oxydirt, das Kali wird dabey frey, und löst einen Theil des entstandenen Spießglanzoxyds auf. Es ist aber hier der Salpeter im Überschufs vorhanden, und wird daher nicht alle durch die Einwirkung des Metalls zersetzt; deßhalb muß das Glühen der Masse so lange fortgesetzt werden, bis durch die Hitze alle Salpetersäure zerstört, und als Sauerstoffgas und Salpeterstoffgas entwichen ist. Es bleibt nun bloßes Kali mit Spießglanzoxyd zurück; würde man diese Masse mit Wasser auflösen, so würde das Kali einen großen Theil des Spießglanzoxyds aufgelöst erhalten; aber bei der Behandlung der Masse mit Weingeist ist dies nicht der Fall, sondern das Kali wirkt da für sich auf den Weingeist, und das Spießglanzoxyd bleibt zurück; daß dies seine Richtigkeit habe, findet man, wenn man die Tinktur mit einer Säure sättigt. Es scheidet sich dabei kein Spießglanzoxyd aus, welches, wenn dasselbe vorhanden wäre, geschehen müßte. Ob man also gleich ätzendes Kali mit Weingeist digerirt, oder, um sich dasselbe zu verschaffen, den letztern kostspieligen Weg einschlägt, ist ganz gleich. Wenn wir aber die Erscheinungen beobachten, welche sich bei der Behandlung des Weingeistes mit Kali zeigen, so werden wir zu der Überzeugung geleitet, daß hier keine bloße Auflösung des Alkali's im Weingeiste Statt finde, sondern daß der letztere dabei wirklich eine Zerlegung erleide. Man mag auch das ätzendste Alkali anwenden, so findet sich das

rückständige nach der Digestion dennoch zum Theil mit Kohlensäure verbunden; auch schiefen in der Tinktur selbst nach einiger Zeit Krystalle an, welche sich als kohlen-saures Kali charakterisiren. Das rückständige Kali enthält aber nicht bloß Kohlensäure, sondern auch Pflanzensäure, deren Natur, so viel ich weiß, bis jetzt noch nicht genau bestimmt ist; zugleich erzeugt sich, und wenn der wasserfreieste Weingeist angewendet wurde, eine beträchtliche Menge Wasser. Man erhält nie die aufge-gosene Menge Weingeist zurück, wenn man denselben durch die Destillation wieder abscheidet. Dies alles sind unwiderlegliche Beweise nicht nur für die Zerlegung, sondern auch für eine Säuerung der Bestandtheile des Weingeistes, denn wir erhalten hierbei, den Aether selbst ausgenommen, ganz ähnliche Produkte, welche die zu lange fortgesetzte Destillation des Schwefeläthers (87) liefert. Da aber, wie bei der Aetherdestillation gezeigt wird, zur Bildung dieser Stoffe die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Weingeist nothwendig ist, so muß auch hier Sauerstoff vorhanden seyn, denn daß diese Zersetzung des Weingeistes durch den im ätzenden Alkali angenommenen Wärmestoff bewirkt werden solle, dies verdient deshalb keine Beglaubigung, weil die Erfahrungen Hermbstäds beweisen, daß kein Wärmestoff in den ätzenden Alkalien und Erden vorhanden sey. Ich habe an einem andern Orte, bei der Seifenbereitung (74), zu beweisen mich bemüht, daß man wohl mit vieler Gewißheit den Sauerstoff als einen Bestandtheil der Alkalien ansehen könne, und sonach würde auch die Erklärung hier nicht schwer werden, wenn man annähme, daß der Sauerstoff aus dem Kali mit einem Theil des Kohlenstoffs aus dem Weingeiste Kohlensäure bildet, und mit dem Wasserstoff das Wasser. Das hierdurch modificirte Verhältniß der Bestandtheile des Wein-

geistes bildet die Pflanzensäure; übrigens gilt dieses nur von einem kleinen Theile des Weingeistes, denn der größte Theil desselben bleibt unzerlegt, doch kann durch wiederholtes Abziehen des Weingeistes über frisches ätzendes Alkali oder auch über ätzende Kalkerde und Schwererde derselbe ganz zerlegt werden. In wie fern aber das Kali hierbei eine Veränderung erleidet, darüber sind noch keine Erfahrungen vorhanden, denn daß es mit Kohlensäure und Pflanzensäure gesättigt erscheint, dies ist kein Beweis für seine Veränderung, weil es unserer jetzigen Vorstellungsart zu Folge doch immer noch Kali bleibt; ob dies aber wirklich der Fall sey, dies verdient nähere Untersuchung, und die durch genaue Versuche hierüber gesammelten Erfahrungen würden diese Wissenschaft sehr bereichern.

Eine gut bereite Kalitinktur muß eine gesättigte dunkelrothe ins Braune fallende Farbe haben. Zu ihrer Bereitung muß jederzeit ganz wasserfreyer alkoholisirter Weingeist angewendet werden, und die Gefäße, worin sie aufbewahrt wird, müssen genau verschlossen seyn, weil das Kali sonst Kohlensäure aus der Luft anzieht, und sich ausscheidet.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 67.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil, §. 1839 u 1840. 3ter Theil. §. 3297.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

- 21) *Liquor Ammonii caustici, Spiritus Salis ammoniaci causticus, seu cum Calce viva paratus, Alkali volatile fluor.* (Flüssiges ätzendes Ammonium, ätzender Salmiakgeist.)

Es wird nach der Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe ein und ein halbes Pfund gebrannter Kalk mit 9 Unzen kochendem Wasser besprengt. Die Mischung erhitzt sich außerordentlich stark, und der compacte Kalk zerfällt in ein zartes Pulver, welches man in eine gläserne Retorte schüttet. Man löst nun ein Pfund Salmiak in zwey und einen halben Pfunde Wasser auf, und schüttet diese Auflösung zu dem in der Retorte befindlichen Kalk. Schon vor dieser Arbeit ist es nothwendig, eine Vorlage bereit zu halten, die genau mit der Retorte zusammen paßt. In diese Vorlage schütte man noch ein halbes Pfund destillirtes Wasser, und lutire sie vollkommen luftdicht an; am besten kann man sich hierzu eingeweichter Schweinsblase bedienen, welche man um die Fugen legt, und noch mit Bindfaden derb umschnürt. Man gebe nur schwaches Feuer, und destillire zwey und ein halbes Pfund Flüssigkeit herüber. Man hat während der Destillation darauf zu sehen, daß das Lutum vollkommen luftdicht sey, weil, wenn einmal eine kleine Oeffnung sich gebildet hat, dieselbe immer größer wird, wodurch das Ammonium in so beträchtlicher Menge entweicht, daß wegen des sehr stechenden Geruchs oft die Gesundheit des Arbeiters gefährdet wird; zugleich erhält man, wenn mehr Wasserdämpfe als Ammonium in die Vorlage übergehen, nur einen schwachen Liquor. Man kann aber die geringste Menze des entweichenden Ammoniums und zugleich den beschädigten Ort des Lutums entdecken,

wenn man in der Nähe desselben eine mit concentrirter Salzsäure bestrichene Glasröhre bringt; es entstehen dann in der beschädigten Gegend sogleich weiße Wolken, indem durch den Zusammentritt des Ammoniums mit dem salzsauren Dunst concreter Salmiak gebildet wird, und man muß nun gleich auf genaue Verschließung der Öffnung denken.

Gewöhnlich löscht man den gebrannten Kalk vorher mit so vielem Wasser, daß ein dünner Kalkbrey entsteht, welchen man nun auf den vorher in die Retorte geschütteten Salmiak gießt. Allein es setzt sich dann der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher aus gebranntem Kalk und salzsaurer Kalkerde besteht, so fest, daß man ihn durch wiederholtes Ausspülen nicht heraus bringen kann; es wird also bey jeder Destillation eine neue Retorte erfordert. Diesen Nachtheil führt aber auch die Befolgung der hier zuerst gegebenen Vorschrift mit sich. Es ist deshalb in ökonomischer Hinsicht der von Herrn Prof. Göttling beschriebene Apparat sehr zu empfehlen, denn ob dabei gleich etwas mehr Feuerung erfordert wird, so steht diese doch mit dem Preise der Retorte in kleinem Verhältnisse. Man bringt den trockenen gebrannten Kalk zum feinsten Pulver, so auch den Salmiak, beide werden schnell, aber genau, gemengt und in eine Retorte getragen, in deren Hals eine rechtwinklichte gebogene Röhre luftdicht eingekittet ist. Über diese Röhre, deren freyes Knie nach unten hängt, kittet man in den Retortenhals eine zweite horizontale Sicherheitsröhre, deren nach außen stehende Öffnung man am vortheilhaftesten mit Blase recht luftdicht verbindet. Die Retorte wird nun entweder ins offene Feuer, oder ins Sandbad gebracht. Der nach unten stehende Theil der erstern Röhre wird in eine Flasche geleitet, welche die gehörige Quantität destilltes Wasser enthält. Man giebt im Anfange nur lang-

sames Feuer, welches gegen Ende der Arbeit verstärkt werden kann. Das Ammonium entbindet sich hier als Gas, und indem es durch das vorgeschlagene Wasser streicht, wird es von demselben absorbiert. Man fährt mit der Feuerung so lange fort, bis aus der den Boden des Glases fast berührenden Öffnung der Röhre wenig oder gar keine Luftblasen mehr aufsteigen. Es wird nun aber auch in der Retorte ein luftleerer Raum entstehen, weil alles Gas vom Wasser eingesogen wird, daher wird das Wasser durch den Druck der Luft, durch die Röhre in die Retorte zurück getrieben werden, wenn man nicht sogleich die Blase, mit welcher bis jetzt die Sicherheitsröhre verschlossen war, durchsticht, um der äussern Luft das Eindringen in die Retorte zu verstatten. Der Rückstand in der Retorte ist bey dieser Arbeit nicht fest, sondern trocken und pülvericht, und kann daher sehr leicht ausgeschüttelt werden.

Die simpelste und beste Geräthschaft zu dieser Destillation ist aber ein Kolben mit Helm, an welchem letztern eine Vorlage luftdicht lutirt wird; nur muß der Kolben einen so weiten Hals haben, daß man bequem mit der Hand bis auf den Boden reichen kann; hierbei kann man die Destillation mit Wasser vornehmen, weil der zwar fest aufsitzende Rückstand sich dennoch mit der Hand recht gut losarbeiten läßt. Das Ammonium steht in seiner Verwandtschaft zu den Säuren den mehresten Erden nach, und nur wenn es mit Kohlensäure verbunden ist, kann es die erdigen Mittelsalze zersetzen, weil dann die Erden eine grössere Verwandtschaft zu der Kohlensäure zeigen, als das Ammonium.

Die gebrannte Kalkerde zeigt hier ebenfalls eine nähere Verwandtschaft zur Salzsäure, als das Ammonium; sie bildet mit derselben salzsaure Kalkerde, und da hier keine Kohlensäure vorhanden ist, so wird das Ammonium im ätzenden Zustande frey.

Dann erscheint es aber nicht als concreter Körper, sondern als Gas, welches aber sehr leicht vom Wasser aufgenommen wird. Wird also das Wasser gleich mit in die Retorte gebracht, so wird das Ammonium von den übergehenden Wasserdämpfen gebunden, und erscheint dann tropfbar flüssig. Das bei der Destillation vorgeschlagene Wasser hat seinen wesentlichen Nutzen, denn weil das ätzende Ammonium weit flüchtiger als das Wasser ist, so geht im Anfange ein großer Theil desselben in Gasform über, welches das Zerspringen der Gefäße bewirken könnte, wenn es nicht von dem vorgeschlagenen Wasser eingesogen würde. Das erhaltene flüssige ätzende Ammonium muß wegen seiner Flüchtigkeit besonders in gut verbundenen Gläsern aufbewahrt werden.

Das ätzende Ammonium unterscheidet sich von dem kohlen-sauren (77. 79.) besonders durch seine größere Flüchtigkeit, da es in freyem Zustande immer in Gasform erscheint, welche es auch in der strengsten Kälte nicht verliert. Vom Wasser wird es, wie sich aus obigem ergibt, sehr leicht aufgenommen; auch der Weingeist löst es auf, und brennt dann mit einer grünen Flamme. Auf seiner Auflösbarkeit im Weingeiste beruht die Bereitung des *Liquoris Ammonii vinosi* und *anisati*. Ersterer wird bereitet, wenn entweder bei der hier beschriebenen Destillation statt des Wassers Weingeist angewendet wird, oder wenn man den erhaltenen wässerichten Liquor mit zwey Theilen höchst rectificirtem Weingeist mischt; und den letztgenannten erhält man, wenn man dieser Mischung noch etwas Aniesöhl zusetzt. Die Bestandtheile des reinen Ammoniums sind der Salpeterstoff und der Wasserstoff, welche durch den Wärmestoff in den Gaszustand versetzt werden. Mit den Öhlen und Fetten bildet das Ammonium Seifen, die aber wegen der Flüchtigkeit des letztern sehr leicht zersetzbar sind.

Ist der ätzende Salmiakgeist frisch und gut bereitet, so darf er keine Kohlensäure enthalten. Die Gegenwart derselben kann man durch die schon bey dem ätzenden Kali (19) angegebenen Prüfungsmittel erfahren. Er darf sich nählich mit Kalkwasser nicht trüben, und bey'm Zusatze einer Säure nicht aufbrausen. Er musz mit dem Weingeiste eine vollkommen klare Mischung darstellen; ist sie trübe, so rührt dieß von kohlen-saurem Ammonium (70) her, welches wegen seiner Unauflösbarkeit im Weingeist ausgeschieden wird. Seine Stärke läset sich schon durch den Geruch beurtheilen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800, 2ten Th. 2ter Bd. S. 77.

System. Handbuch der Chemie von ebendemselben, 1795. 1ster Theil. S. 312—323.

Herrnstädt's Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1802.

22) *Magnesia usta seu calcinata*, *Magnesia pura*. (Calcinirte oder gebrannte *Magnesia*, luftleere *Magnesia*, Reine Talkerde.)

Man füllt einen Schmelztiegel mit reiner kohlen-saurer Bittererde oder *Magnesia* (85); um eine größere Menge in den Tiegel zu bringen, kann sie eingestampft werden; auch braucht man hierzu keine Gerühre, sondern bloß *Magnesia* in kleinen Stücken anzuwenden, da sie nach dem Brennen doch in Pulvergestalt erscheint. Der Tiegel wird gut bedeckt in einen Ofen gestellt, bis zum Glühen allmählich erhitzt, und eine Stunde lang in starkem Glühen erhalten, wobey man darauf zu sehen hat, daß

nicht der obere Theil des Tiegels weniger glüht; wenigstens muß die obere Schicht der Magnesia bis in die Mitte vollkommen glühend sich zeigen, wenn der Deckel abgenommen wird; dieser muß genau schliessen, um alles Einfallen vom Kohlenstaub zu verhüten. Nach Verlauf einer Stunde läßt man das Feuer nach und nach ausgehen, und füllt, wenn der verdeckte Tiegel so weit abgekühlt ist, die jetzt äußerst leicht und locker gewordene Magnesia noch heiß in ein trockenes Glas mit weiter Öffnung, welches sogleich verstopft und fest verbunden werden muß.

Die Magnesia wie sie die kohlen-sauren Alkalien aus dem Bittersalze abscheiden, enthält nicht nur Kohlensäure, sondern auch nach dem vollkommensten Austrocknen eine sehr beträchtliche Menge Wasser; beides wird ihr durch das Glühen entzogen, und sie stellt nun eine reine von aller Beymischung freye Bittererde dar. Während des Glühens verliert sie 52 bis 54 pro Cent; so viel also betrug die Menge des vorhandenen Wassers und der Kohlensäure; die Menge der letztern in 100 Theilen kohlen-saurer Bittererde setzt man auf 30 pro Cent. Während des Glühens wird wirklich ein Theil der reinen Erde durch die entweichenden Wasserdämpfe mit fortgerissen, wovon man sich überzeugen kann, wann man den Tiegel einige Zeit unbedeckt läßt, wo man sehr deutlich aufliegende Erdtheilchen bemerkt. Die vollkommen ausgebrannte Magnesia löset sich in Säuren zwar etwas schwerer als die kohlen-saure, doch ebenfalls vollkommen auf, und bildet von der ersteren gar nicht verschiedene Salze. Die Auflösung geht aber ganz ruhig ohne Aufbrausen von Statten, weil keine Kohlensäure vorhanden ist. Sie ist ohne allen Geschmack und Geruch und höchst schwer auflöslich, indem sie über 1000 Theile Wasser erfordert. Von der gebrannten Kalkerde unterscheidet sie

sich beträchtlich; letztere ist nicht nur in weit größerer Menge im Wasser auflöslich, sondern sie hat auch einen sehr ätzenden brennenden Geschmack; mit Wasser besprengt, entsteht wie bekannt eine sehr starke Erhitzung, deren Ursachen an einem andern Orte (23. und 19.) angegeben sind. Die Bittererde erhitzt sich gar nicht mit Wasser und zeigt überhaupt dabei keine ähnliche beim Löschen des gebrannten Kalks auffallende Erscheinungen an. Mit concentrirter rauchender Schwefelsäure übergossen, erhitzt sie sich bis zum Glühen. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl noch nicht genau entwickelt, denn wollte man wie gewöhnlich annehmen, daß durch die Vereinigung mit der Bittererde der Wärmestoff aus der Schwefelsäure frei werde, so wäre hierdurch zwar die Erhitzung, nicht aber die Lichtentwicklung, welche zum Glühen nothwendig ist, erklärt. An der Luft zieht die gebrannte Magnesia leicht Kohlensäure an, so wie sie auch wieder Wasser in sich nimmt, jedoch weit langsamer als die gebrannte Kalkerde; sie muß deshalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Es wird bei der kohlen sauren Magnesia bemerkt werden, daß dieselbe sehr oft mit Kalkerde vermischt ist; wird eine solche Erde gebrannt, so wirkt sie jetzt nicht mehr als Heilmittel, sondern, besonders bei beträchtlichem Kalkerdegehalt, als wahres Gift. Die frisch gebrannte Kalkerde bewirkt schon, ein sehr heftiges Brennen, und oft entstehen Blasen; bedenkt man nun, daß die gebrannte Magnesia in nicht geringer Quantität gegeben wird, so ist der große Schaden, welchen die ihr beigemischte Kalkerde verursachen kann, augenscheinlich. Daß eine Auflösung der gebrannten Kalkerde als Kalkwasser sehr häufig innerlich gebraucht wird, ist hier kein Finwurf, da hier die Kalkerde in einer großen Menge Wasser vertheilt ist, und dieses Kalkwasser über dies in andern Fällen gebraucht wird, als die Magnesia.

Eine erst neuerlich vorgeschlagene Methode die gebrannte Magnesia zu bereiten *), verdient keine Empfehlung. Wenn man nämlich Glaubersalz nach der bey der kohlen sauren Magnesia beschriebenen Methode, oder *Tartarus vitriolatus* (schwefelsaures Kali), durch eine Zersetzung des Digestiv- und Bittersalzes bereitet hat, so soll man die nicht krystallisirbare Lauge, welche in beiden Fällen salzsaure Bittererde enthält, zur Trockniß einkochen, und die trockene Masse in eine Retorte bringen, an welche eine Vorlage lutirt wird. Man giebt nun sehr starkes Glühfeuer, welches so lange unterhalten wird, bis weder Dampf noch Feuchtigkeit mehr in die Vorlage übergehen. In der Retorte findet sich nun die Bittererde mit noch anhängenden salzigen Theilen verunreinigt, die durchs Abschlämmen mit kochendem Wasser weggebracht werden, worauf man sie trocknet. In der Vorlage findet sich sehr concentrirte Salzsäure. Es ist zwar ausgemacht, daß die salzsaure Bittererde im Glühfeuer zersetzt wird, und die Säure fahren läßt, doch hält sie den letzten Antheil der Säure sehr hartnäckig an sich, und es kommt darauf an, ob dieser mit der Bittererde eben das so leicht auflöslliche Salz wie vorher bildet, welches durchs Auslaugen mit den andern vorher in der trockenen Masse noch vorhandenen Salzen zugleich weggeschafft werden kann oder nicht; denn wenn diese Verbindung nichts anderes als noch eine unzersetzte Quantität der schon erwähnten neutralisirten salzsauren Bittererde wäre, warum hält sie denn die Säure länger zurück? Häufige Beispiele zeigen, daß verschiedene Erden und Metalloxyde mit sehr wenig Säure verbunden sehr schwer auflöslliche Verbindungen geben, daß hingegen dieselben mit den

*) Jahrbuch der Pharmacie 1798, S. 258.

Säuren neutralisirt, leicht auflöslich sind, und könnte diese hier nicht auch der Fall seyn? Doch diese ganz bei Seite gesetzt, so erhält man doch hierbei keine reine Magnesia, da dieselbe nach dem Auslaugen getrocknet werden muß, wo sie Kohlensäure aus der Luft in sich nimmt, und Wasser hat sie schon während des Auslaugens wieder angezogen; um sie also rein zu erhalten, mußte man sie zum zweiten Male glühen, und nun berechne man die Kosten der Feuerung.

Die reine Bittererde muß sich ohne Aufbrausen in Säuren auflösen, sonst enthält sie Kohlensäure. Die ihr beigemischte Kalkerde läßt sich auf mancherley Art entdecken. Wenn man nämlich die Bittererde mit Wasser übergießt, so muß dieses ohne allen Geschmack bleiben, auch darf sie, mit wenigem Wasser übergossen, sich nicht erhitzen; doch ist die sicherste Probe auf Kalkerde das Zusammenreiben der frisch gebrannten Magnesia mit etwas ätzendem Sublimat (49) und Wasser; entsteht hierdurch eine gelbe Farbe, so war Kalkerde zugegen, welche den Quecksilberkalk aus dem Sublimat mit gelber Farbe ausscheidet, da hingegen die reine Bittererde das Sublimat gar nicht zerlegt.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil, §. 370 — 372.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 552 u. 553.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Gütting, S. 69.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermpstadt, 3ter Theil. 1202.

- 23) Sulphur praecipitatum, Lac sulphuris, Magisterium sulphuris. (Gefällter Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelmagisterium.)

Man bringe eine beliebige Quantität Aetzlaug (19) in einem eisernen Kessel zum Kochen, und setze nun so viel reinen Schwefel hinzu, bis ein Theil desselben nach halbstündigem Kochen unaufgelöst zurück bleibt. Man filtrire hierauf die Lauge, und verdünne sie noch mit 3 Theilen Wasser, worauf man ihr in einem Präcipitirtopfe, welchen sie etwa bis $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ anfüllt, so viel verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen zusetzt, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Es entwickelt sich dabey sehr viel Schwefelwasserstoffgas, vor dessen Einathmen man sich zu hüten hat, weil man, wenn die Präcipitation mit großer Quantität, und besonders an Orten, wo kein Luftzug ist, geschieht, sehr leicht darinn ersticken kann. Man muß daher dieß Geschäft jederzeit im starken Luftzug, und noch besser im Freyen verrichten, und wenn man den sehr unangenehmen Geruch vermeiden will, so kann man von Zeit zu Zeit in die Nähe des Topfs ein brennendes Licht bringen, wodurch das Schwefelwasserstoffgas entzündet und mit ihm zugleich der Geruch vernichtet wird. Diese Entzündung ist nicht mit Gefahr verbunden, wenn sonst nicht sehr leicht feuerfangende Sachen in der Nähe liegen. Man gießt die überstehende Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, bringt diesen auf ein Filtrum, und süßt ihn so lange mit Wasser aus, bis dieses ohne salzichten Geschmack abläuft, worauf man ihn bei gelinder Wärme, oder, um ihn recht locker zu erhalten, am besten im Luftzuge, trocknen läßt. Er stellt jetzt die bezweckte Schwefelmilch dar.

Wenn man gewöhnliche, durchs Schmelzen bereitete, Schwefelleber (64) im Wasser auflöst die Auflösung einige Tage ruhig stehen läßt, sie hierauf filtrirt, und auf die bereits beschriebene Art mit Schwefelsäure die Schwefelmilch niederschlägt, so erhält man sie ebenfalls von ziemlicher Güte, doch ist das wenigstens drei Tage lange ruhige stehen lassen der Auflösung nöthwendig; es bildet sich da fast jederzeit ein schmutziger Niederschlag, welcher durchs Filtrum abgedondert werden muß, und nur jetzt erst liefert die Auflösung bei der Präcipitation einen reinen Niederschlag.

Herrnbatäts Methode, eine sehr wohlfeile Schwefelmilch zu bereiten, hat vor allen andern in so fern sehr viel Vorzug, daß man eine vollkommen reine von aller schädlichen Beimischung freie Schwefelmilch erhält, welches bei den beiden zuerst angeführten Methoden, wegen der nicht seltenen Verunreinigung des Schwefels, wovon nachher mehr gesagt werden soll, nicht immer der Fall ist. Man mengt 16 Theile trockenes gestossenes schwefelsaures Kali (*Tartarus vitriolatus*) oder auch schwefelsaures Natrum (Glaubersalz) mit 3 Theilen Kohlenpuver, und bringt das Gemenge bei starkem Feuer in gleichförmigen Fluß; man gießt die zerschmolzene Masse aus, und löst sie in 12 bis 16 Theilen Wasser auf. Das schwefelsaure Neutralsalz ist nun in geschwefeltes Alkali verwandelt, welches jedoch noch einen Antheil Kohlenstoff aufgelöst enthält, und daher rührt auch die grüne Farbe der Auflösung. Läßt man diese aber einige Tage in einem Keller stehen, so scheidet sich der Kohlenstoff in schwarzgrünlichen Flocken aus, und die Flüssigkeit bekommt eine reine gelbrothe Farbe; man filtrirt sie hierauf, und schlägt die Schwefelmilch auf die beschriebene Art daraus nieder; sie

wird ebenfalls vollkommen ausgesüßt und getrocknet. *)

Man betrachtet gewöhnlich die Schwefelmilch bloß als einen sehr fein zertheilten Schwefel, der weiter keine Veränderung erlitten hat, gleichwohl zeigt sie von demselben verschiedene Eigenschaften, denn ihre weißse Farbe abgerechnet, zeigt sie auch, mit Säuren zusammen gerieben, einen auffallenden Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, und man kann sie daher als einen mit Schwefelwasserstoff verbundenen Schwefel betrachten. Die Aetiologie der Operation ist bei allen dreyen verschiedenen Methoden dieselbe, nur daß das geschwefelte Kali auf verschiedenen Wegen erhalten wird. Das geschwefelte Kali besteht, wie am gehörigen Orte ausführlich gezeigt wird, aus Alkali mit Schwefelwasserstoffgas und Schwefel verbunden. Der Schwefelwasserstoff hält den Schwefel mit dem Alkali vereinigt; wird eine Säure zugesetzt, so verbindet sich diese mit dem Alkali, der Schwefelwasserstoff wird ausgeschieden, und entweicht zum Theil in Gasform. Der Schwefel, welcher hierdurch ebenfalls außer Verbindung gesetzt worden ist, fällt nieder, nimmt aber zugleich noch einen Theil Schwefelwasserstoff in sich, wodurch er nun in den Zustand der Schwefelmilch versetzt wird.

*) Seit dem ich die Zubereitung des so genannten Lac Sulphuris aus schwefelsaurem Kali und Kohle bekannt gemacht habe, hat diese Verfahrensart so manchem nicht gelingen wollen: und der verdienstvolle Buchholz hat daher vorgeschlagen, der geschmolzenen Masse nach dem Auslaugen noch Schwefel zuzusetzen. Indessen muß ich bemerken, daß es bei dieser Operation sehr auf die Zeit des Schmelzens ankommt. Wird dieses nicht lange genug fortgesetzt, so ist nicht genug Schwefel erzeugt. Setzt man es zu lange fort, so wird zu viel Schwefel verflüchtigt, und beides gewährt alsdann einen schlechten Erfolg. H.

Die überstehende Flüssigkeit zeigt einen unangenehmen Geruch; sie hält nämlich noch etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst, dieser entweicht nach einiger Zeit, und sie enthält nun bloß noch das mit der Säure verbundene Alkali, welches, wenn man zur Präcipitation die Schwefelsäure angewendet hat, entweder schwefelsaures Kali oder Natrum ist, dampft man dieses bis zur Trockne ein, so kann man das Salz zur künftigen Bereitung der Schwefelmilch nach der dritten Methode aufbewahren.

Ogleich die Bereitung der Schwefelmilch sehr leicht und mit wenig Umständen verknüpft ist, so kaufen doch viele Apotheker dieses Präparat noch von den Laboranten, und hier ist sie vielen Verfälschungen ausgesetzt. Da diese Leute besonders auf das gute Ansehen ihrer Waare Rücksicht nehmen, so suchen sie die Schwefelmilch dadurch recht weiß zu erhalten, daß sie zur Präcipitation nicht Schwefelsäure, sondern Alaun, anwenden; es fällt aber hier mit dem Schwefel zugleich Thonerde nieder, welche noch das Gewicht vermehrt. Diesen Betrug entdeckt man sehr leicht, wenn man die Schwefelmilch in einem kleinen Schmelztiegel dem Glühfeuer aussetzt; ist sie rein, so wird sich aller Schwefel verflüchtigen, im Gegentheil aber bleibt ein erdichter Rückstand, welcher Thonerde ist; eben dieß findet bei der Verfälschung mit Austerschaalen Statt, wobei geschwefelte Kalkerde im Tiegel zurück bleibt. Beigemischter Puder oder Stärke entdeckt sich durch eben dieses Mittel, und in diesem Fall bleibt ein kohlichter Rückstand.

Der Schwefel, wie wir ihn von den Hüttenwerken erhalten, ist nach Herrn Westrumb *) Versuchen nicht rein, sondern enthält, außer andern we-

*) Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 638.

niger schädlichen Metallen, zuweilen etwas Arsenik. Er bekommt zwar durch diesen Gehalt eine hochgelbe Farbe, jedoch ist diese nicht entscheidend, denn wenn der Arsenik nur in geringer Menge vorhanden ist, so verändert er die Farbe des Schwefels fast gar nicht, und dies ist gewöhnlich der Fall. Man muß daher chemische Mittel zu Hülfe nehmen, um diesen schädlichen Gehalt zu entdecken, und Herr Westrumb giebt folgende Prüfungsmethode an. Man überröhret 500 Gran Schwefel mit 600 Gran Salpetersäure, und 400 Gran Salzsäure, welche man vorher mit 500 Gran Wasser verdünnt hat. Man koche nun die Mischung eine Zeit lang, filtrire sie, und dampfe dieselbe bis zu 120 Granen ab; hierauf verdünne man sie mit 800 Gran destillirtem Wasser und 400 Gran Weingeist, und lege eine glänzende Zinkstange hinein. Ist wirklich Arsenik vorhanden, so legt sich dieser in Gestalt kleiner schwarzer Blättchen an die Zinkstange an, und nachdem dieselbe einige Zeit in der Auflösung gestanden hat, spült man die Arsenikblättchen mit Wasser ab, trocknet sie und wiegt sie. Auf glühende Kohlen gebracht, verbreiten sie Arsenikgeruch. Herr Doctor Richter*) giebt eine andere Prüfungsmethode an. Man verpufft den Schwefel mit 4 bis 5 Theilen Salpeter, lost den Rückstand im destillirten Wasser auf, und gießt zu der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung des schwefelsauren Silbers (50 Anm.); ist Arsenik vorhanden, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher arseniksaures Silber ist. Aller Schwefel, welcher zum medicinischen Gebrauch verwendet wird, sollte diesen Prüfungen unterworfen werden. Um die Reinheit der Schwefelmilch zu erfahren, sind diese Versuche ebenfalls anzuwenden.

*) Berlin. Jahrbuch der Pharmacie 1799. S. 319.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 526 und 527.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 127.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. P. A. Gütting, S. 255.

System. Grundriß der allg. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Auflage, 1ster Band. S. 344. etc.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstadt. Berlin, 1808.

24) Phosphorus, (Phosphor).

Die Entdeckung dieses jetzt für uns sehr wichtigen Stoffes haben wir den alchemistischen Arbeiten eines Hamburgischen Kaufmannes, Namens Brandt, zu verdanken, welcher ihn im Jahre 1677 bei der Bearbeitung des Urins erhielt. Er hielt die Bereitungsart sehr geheim. Kunkel erfand ihn zum zweiten Male, und erst durch ihn wurde die damals freilich noch sehr umständliche Bereitungsart desselben bekannt. Der berühmte Marggraf gab zuerst einige vortheilhafte Bereitungsarten an, doch finden auch diese wenig Anwendung mehr, da wir jetzt noch vortheilhaftere Methoden kennen.

Der Phosphor wird jetzt häufig in Fabriken bereitet. Ich übergehe die älteren jetzt doch nicht mehr anwendbaren Vorschriften gänzlich, um mich bei den neueren desto länger aufhalten zu können.

Die gewöhnlichste Methode besteht darinn, daß man die durch Schwefelsäure aus den Knochen abgeschiedene Phosphorsäure (28), ohne sie vorher zu reinigen, zur Trockniß abraucht. Es scheidet sich hierbey, wie schon bei Bereitung der Phosphorsäure gezeigt worden ist, noch etwas Gyps und mit Phosphorsäure übersättigte Kalkerde aus, welche vor

dem völligen Eintrocknen der Säure abgeschieden werden müssen.

Die trockene Säure wird nun mit der Hälfte Kohlenstaub genau gemengt. Da das Zerreiben der Phosphorsäure wegen ihrer leichten Zerfließbarkeit an der Luft schwierig ist, so kann man sie, wenn sie bis zu einer dicken noch klebrichten Masse verdunstet ist, mit Kohlenstaub durch kneten, und hierauf im Sandbade bey etwas starkem Feuer zur völligen Trockniss bringen. Ich habe diesen Handgriff sehr vortheilhaft gefunden, doch muß man jederzeit vor der Destillation die Säure so trocken als möglich zu machen suchen, weil sie sich sonst in der Retorte aufbläht, und, wenn diese nicht groß genug ist, den Hals derselben leicht verstopft. Das Gemenge wird nun entweder in eine beschlagene irdene, oder in Ermangelung derselben auch in eine gläserne Retorte gebracht, welche aber vorher mit einem Teig aus Bolus, Wasser, und Schmelztiegelscherben beschlagen werden muß. Man mauert nun die Retorte so in einen Ofen, daß sie mit Kohlen völlig bedeckt werden kann, der Hals derselben wird mit einer fest anlutirten Vorlage luftdicht verbunden. Die Vorlage muß in dem obern Theile der Wölbung ein Loch haben, in welches eine pneumatische Röhre angebracht werden kann. Durch diese Öffnung füllt man zuerst so viel Wasser in die Vorlage, bis die Mündung des Retortenhalses wenigstens einen halben Zoll hoch damit bedeckt ist; hierauf kittet man den kurzen Schenkel eines pneumatischen Rohres, welcher nicht die Fläche des Wassers berühren darf, luftdicht ein und leitet den sichelförmig gebogenen Theil derselben in eine Schüssel mit Wasser. Wenn so wohl der Beschlag der Retorte, als das aus dem nämlichen Teig bestehende Lutum vollkommen trocken ist, giebt man erst nur ganz gelindes Feuer, um die Retorte gleichförmig zu erwärmen, und dieser gelinde Feuer-

grad muß wenigstens eine Stunde lang beibehalten werden. Man verstärkt hierauf das Feuer ganz allmählich bis zum Glühen des Retortenbodens. Beim Eintragen der Kohlen hat man sich zu hüten, daß dieselben nicht die glühende Retorte berühren, weil diese sonst leicht springen kann. Man wird nun in der Vorlage die Flüssigkeit getrübt und mit einer dünnen gelben, oft auch braunen Haut überzogen finden, und der wasserleere Theil derselben ist mit einem weissen Dunst erfüllt. Aus der unter Wasser geleiteten Oefnung der Röhre treten Luftblasen hervor, welche einen starken Phosphorgeruch verbreiten. Bei näherer Prüfung dieser Luft findet sich, daß sie aus kohlen saurem und g e p h o s p h o r t e n W a s s e r s t o f f g a s besteht. Bei weiter fortgesetzter Feuerung zeigt sich der Phosphor in der Vorlage unter dem Wasser als eine gelbe wachsähnliche Masse, in Anfangs kleinen, nach und nach größern Körnern, die endlich wegen der hohen Temperatur des Wassers zusammen schmelzen. Die Retorte wird nun ganz mit glühenden Kohlen bedeckt, und man füllt hierauf den ganzen Ofen vollends mit todtten Kohlen an, bei deren Niederbrennen man immer eher neue nachtragen muß, ehe diese die glühende Retorte berühren können. Diesen starken Feuergrad unterhält man bis in der Vorlage keine aus dem Wasser aufsteigende Luftblasen mehr bemerkbar sind, und nun wird auch aus der Mündung der gekrümmten Röhre kein Gas mehr aufsteigen; man erhält jetzt die Retorte ungefähr noch eine halbe Stunde in starker Gluth, läßt hierauf das Feuer ausgehen, und nimmt erst nach dem völligen Erkalten die Gerätschaft aus einander, ehe aber ja nicht, denn oft steckt in dem Retortenhalse eine große Menge Phosphor; wird nun die Vorlage vor der gänzlichen Abkühlung abgenommen, so entzündet sich dieser bei Berührung der Luft, und kann beträchtlichen Schaden anrichten. Der er-

haltene Phosphor ist noch nicht rein, sondern hat mehrentheils eine röthlich braune Farbe; dies rührt daher, weil ein Theil desselben während der Destillation schon eine angehende Oxydation erlitten hat, welcher nun mit dieser Farbe erscheint, gewöhnlich aber ist er auch mit Kohlenstaub verunreinigt, denn wenn dieser mit der Phosphorsäure trocken gemengt wird, so wird ihm nichts von seiner Lockerheit genommen, und bei Entwicklung der Gasarten wird er mechanisch mit herüber gerissen. Gewöhnlich reinigt man ihn dadurch, daß man die Phosphorstückchen, aus welchen die klaren und hellen, welche keiner Reinigung bedürfen, erst ausgesucht werden können, auf ein Stückchen Leinwand legt, diese zusammen windet und nun unter warmes Wasser hält. Man preßt den geschmolzenen Phosphor unter dem Wasser durch die Leinwand, wo er ziemlich rein durchgeht, und die Unreinigkeiten zurück läßt. Aber ich rathe niemanden zur Befolgung dieser Methode; nur ein sehr geübter Arbeiter kann allenfalls gut dabei wegkommen, ob er gleich jederzeit eine beträchtliche Menge Phosphor verliert, die in der Leinwand hängen bleibt, aber mit Gefahr ist dies jederzeit verbunden; denn soll der Phosphor leicht durch die Leinwand gehen, so muß das Wasser beinahe kochend heiß seyn, und wer wird dann wohl! die Hände lange darunter bringen wollen; bleibt etwas Phosphor an dem Finger hängen, welches fast unvermeidlich ist, so entzündet es sich, wenn die Hand aus dem Wasser gezogen wird, wegen der hohen Temperatur, und man verbrennt sich Finger und Hände. Besser geht es noch, wenn man den Phosphor in ein kleines leinenes Säckchen bringt, dieses sehr fest verbindet, und nun in kochendes Wasser wirft. Man preßt dies nun behutsam, entweder zwischen zwei eisernen Spateln, oder indem man ein Gewicht darauf stellt; das Wasser muß aber immer kochend erhalten werden. Der reine Phosphor wird nun noch

in Stängelform gebracht, und man kann die Reinigung desselben mit dieser Arbeit verbinden, wobei man am besten wegkommt. Man nimmt Glasröhren, welche ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Zoll im innern Durchmesser haben, und an beiden Enden offen sind, man kittet an die obere Öffnung einen kleinen blechernen Trichter; die untere verschließt man genau mit einem Korkstöpsel. Die Röhren werden nun in einen Topf mit kochendem Wasser gestellt, und sie selbst werden damit gefüllt; man trägt hierauf die Phosphorstückchen in den Trichter, sie schmelzen und sinken in die Röhre hinab; nach dem vollkommenen Erkalten und Erstarren des Phosphors zieht man den unteren Stöpsel weg, und stößt die Phosphorstange heraus. Will man den Phosphor zugleich reinigen, so verfährt man eben so, nur müssen die Röhren einige Stunden lang in kochend heißem Wasser erhalten werden. Die unreinen Theile des Phosphors steigen in die Höhe, und dieser wird endlich vollkommen rein und durchsichtig; man läßt ihn erkalten, stößt ihn wie gewöhnlich aus der Röhre, und schneidet den obern Theil, welcher alle Unreinigkeiten enthält, ab; dieser kann entweder von neuem gereinigt, oder zur Bereitung der Phosphorsäure durchs Zerfließen an der Luft gebraucht werden. Den reinen Phosphor hebt man unter Wasser auf.

Das bei der Reinigung und Destillation gebrauchte Wasser darf man nicht auf den Hof gießen, wo Federvieh gehalten wird, denn man kann eine Henne mit einer sehr geringen Quantität, höchstens $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gran, tödten.

Man kann sich zu der Destillation des Phosphors einen noch bequemeren, als den hier beschriebenen, Apparat einrichten, welcher wegen seiner größeren Dauerhaftigkeit, besonders bei der Bereitung im Großen, empfohlen zu werden verdient. Man läßt sich einen 6 Zoll breiten und 8 Zoll hohen runden Kasten

von starkem verzinnem Blech machen, dessen oberer Rand eine halbzoll breite Kante hat, so daß sich eine Glasglocke, oder auch nur ein umgestürztes Zuckerglas, ganz luftdicht aufkitten läßt. In der Seitenwand des Kastens wird 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll von dem Boden eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll breite Öffnung angebracht, in welche eine 4 bis 6 Zoll lange kegelförmige blecherne Tute mit ihrer engern Öffnung schief eingelöthet wird, so daß die obere Öffnung derselben wie eine Vorlage mit dem Retortenhalse luftdicht verbunden werden kann. Auf der entgegen gesetzten Seite werden zwei Öffnungen mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll hervorstehenden Rändern angebracht; die eine dieser Öffnungen berührt fast den Boden des Kastens, und ist so weit, daß sie mit einem Korkstöpsel gut verschlossen werden kann; die andere wird wenigstens 5 bis 6 Zoll von dem Boden entfernt, sie dient, um eine pneumatische gekrümmte Röhre bequem einkitten zu können. Der ganze Kasten wird nun so weit mit Wasser gefüllt, daß dieses wenigstens einen Zoll hoch über die Öffnung der Tute steht; man kann also den Kasten etwas über die Hälfte anfüllen, von der Öffnung der pneumatischen Röhre muß das Wasser wenigstens 1 bis 2 Zoll entfernt bleiben. Die Destillation ist ganz der vorigen ähnlich. Durch die mit der Retorte verbundene Röhre fließt der Phosphor in den Kasten; die aufgestülpte Glocke dient dazu, um den Fortgang der Operation genauer beobachten zu können. Durch die pneumatische Röhre werden die entwickelten Gasarten abgeleitet, und durch die untere mit dem Stöpsel verschlossene Öffnung läßt man nach beendigter Arbeit das Wasser so weit ab, daß dasselbe im Kasten nur ungefähr noch 2 Zoll Höhe beträgt; dies ist nothwendig, um der Luft Gelegenheit zu verschaffen in die Retorte zu dringen, weil sonst das Wasser zurücksteigen würde; dabei muß aber die pneumatische Röhre unter Wasser blei-

ben, sonst dringt eine zu große Menge atmosphärischer Luft in die Geräthschaft, durch welche der noch warme Phosphor auf einmal entzündet werden kann. Die in der Geräthschaft vorhandene Luft aber kann, wenn auch durch Ablassen des Wassers etwas atmosphärische Luft mit ihr gemischt werden sollte, denselben nicht leicht entzünden, weil sie nur wenig Sauerstoff enthält. Vor dem Auseinandernehmen muß sowohl die Geräthschaft als die Retorte, aus schon angeführten Gründen, ganz ausgekühlt seyn.

Wenn wir die bei dieser Destillation erhaltenen Producte betrachten, so finden wir Phosphor, Phosphorwasserstoffgas, kohlen-saures Gas, und in der Retorte bleibt die überflüssig angewendete Kohle zurück. Die Kohle entzieht hier der Phosphorsäure, welche aus Phosphor und Sauerstoff besteht, den letzteren; es entsteht Kohlensäure, der Phosphor wird in Freyheit gesetzt, und wegen seiner Flüchtigkeit durch die Hitze übergetrieben. Das kohlen-saure Gas entweicht ebenfalls. Wenn man auch die trockenste Phosphorsäure zu dieser Arbeit anwendet, so wird man doch jederzeit Phosphorwasserstoffgas mit der Kohlensäure zugleich erhalten. Dieses entsteht entweder, indem sich der immer in der Kohle vorhandene Wasserstoff mit etwas Phosphor verbindet, oder auch durch die Zersetzung des noch in der Phosphorsäure und in der Kohle vorhandenen Wassers; dieses setzt seinen Sauerstoff an den Phosphor ab, wodurch ein Theil desselben in unvollkommen oxydirten Zustand versetzt wird, wie er sich auch auf dem vorgeschlagenen schwimmend findet, und der hierdurch ausgeschiedene Wasserstoff verbindet sich mit etwas Phosphor zu Phosphorwasserstoffgas. Dieses Gas hat im reinen Zustande die Eigenschaft, sich bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft ohne angebrachtes Licht zu entzünden;

hier aber findet diese Entzündung nicht so leicht Statt, weil es mit Kohlensäure gemischt übergeht. Dieses Gas enthält eine beträchtliche Menge Phosphor aufgelöst, und um daher dessen zu häufige Entwicklung, wobei viel Phosphor mit weggeführt wird, zu vermeiden, muß, wie schon erwähnt ist, die Phosphorsäure so trocken als möglich angewendet werden. Man schmelzt sie deshalb vor der Vermengung mit Kohle zu Glas, allein sie wird dann bey der Destillation durch die Kohle nicht so leicht unvollkommen zeretzt und es wird mehr Zeit und Feuerung erfordert.

Man erhält aus hundert Theilen gebrannter Knochen, durch die gewöhnliche Abscheidung der Phosphorsäure mit Schwefelsäure, bei der genauesten Arbeit höchstens nur fünf Theile Phosphor. Fourcroy und Vauquelin haben aber durch Versuche*) bewiesen, daß in 100 Theilen Knochen 16 Theile Phosphor vorhanden sind, welche also auch bei einer zweckmäßigen Behandlung erhalten werden müssen. Diese großen Chemiker fanden, daß die Phosphorsäure aus den Knochen durch die Schwefelsäure nicht vollständig ausgeschieden werde, indem ein Theil derselben mit der Kalkerde verbunden bleibe, und damit das bei der Phosphorsäure (28) erwähnte Salz, welches aus Kalkerde und einem Ueberschusse von Phosphorsäure besteht, darstelle; sie fanden ferner, daß bei der Zerlegung von 100 Theilen Knochenerde 33 pro Cent dieses Salzes gebildet werden, und daß man also die darin enthaltene Phosphorsäure verliert. Hundert Theile neutrale phosphorsaure Kalkerde enthalten nach ihnen 41 Phosphorsäure und 59 Kalkerde. In der mit Säure übersättigten krystallisirbaren Verbindung hingegen fand sich das Verhält-

*) Allgemeines Journal der Chemie, 2ten Bandes 12tes Heft, S. 699.

nifs der Säure zur Kalkerde wie 54, 46. Hieraus ergibt sich, dafs, weil bei der Zerlegung von 100 Theilen neutraler phosphorsaurer Kalkerde, 33 Theile des sauren Salzes erzeugt und durch die Krystallisation ausgeschieden werden, von den vorhandenen 41 Theilen Phosphorsäure, in der eingedickten Flüssigkeit nur 17 Theile vorhanden sind, weil die übrigen 24 mit der Kalkerde verbunden bleiben; man verliert also $\frac{3}{5}$ Phosphorsäure und folglich auch so viel Phosphor. Um nun alle Säure zu gewinnen, mufs man die Abscheidungsmethoden derselben von der Kalkerde kennen. Die Bürger fanden, dafs die mit Säure übersättigte phosphorsaure Kalkerde (welche sie *Phosphate acidule de chaux* nennen) durch Sauerkiesäure, durch kohlensaures Ammonium, und durch salpetersaures Bley zersetzbar sey. Die Sauerkiesäure verbindet sich mit der Kalkerde und bildet damit einen schwerauflöslchen Niederschlag, von welchem nun die in der Flüssigkeit vorhandene ausgeschieden werden kann. Das kohlensaure Ammonium zersetzt diese Verbindung, indem das Ammonium zur Phosphorsäure, die Kohlensäure aber zur Kalkerde tritt und diese unauflöslch ausscheidet. Man könnte nun das phosphorsaure Ammonium zur Trockniß abrauchen und mit Kohlenstaub einer Destillation unterwerfen. Durch die Kohle wird die Säure zersetzt, der Phosphor wird frey, und die hierbei nach der schon gegebenen Aetiologie entstehende Kohlensäure verbindet sich mit dem Ammonium; die Destillation würde also Phosphor und kohlensaures Ammonium liefern. Aber theils wegen der Kostbarkeit, theils wegen der Complication, ist diese Methode nicht zu empfehlen, und die vollkommene Ausscheidung der Saure kann am leichtesten durch salpetersaures Bley geschehen, wobei man folgender Mafsen verfährt.

Man löst die Knochenerde in einer wohlfeilen Säure, z. B. Salz oder Salpetersäure *), auf, welche vorher mit Wasser genügend verdünnt werden muß. Hierauf bereite man sich eine Auflösung des Bleyes in Salpetersäure. Man gießt nun hiervon so lange in die Knochen-Auflösung, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser wird nun mit Wasser ausgesüßt, vollkommen getrocknet und mit Kohlenstaub gemengt, worauf man ihn der Destillation ganz auf die beschriebene Art unterwirft. Man erhält die nämlichen Produkte, nur dafs mit dem überflüssigen Kohlenstaube zugleich metallisches Bley in der Retorte zurück bleibt. Die Erfinder erhielten nach dieser Methode aus 100 Theilen Knochenerde 0, 12 Phosphor. Die Theorie dieser Arbeit ist folgende. Beym Zusatz des salpetersauren Bleyes zu der Auflösung der Knochenerde verbindet sich der Bleykalk mit der vorhandenen Phosphorsäure zu phosphorsauren Bley, welches den Niederschlag bildet. Es bleibt hier keine Phosphorsäure mit der Kalkerde verbunden, denn erstere hat eine nähere Verwandtschaft zu dem Bleykalk als zur Kalkerde. Wird dieser Niederschlag mit Kohle behandelt, so entzieht diese nicht nur der Säure den Sauerstoff, sondern sie nimmt denselben auch aus dem Bleykalke in sich, und das Bley wird metallisch hergestellt. Es wird also, wie im vorigen Falle, Phosphor und Kohlensäure erzeugt, aber es geht ebenfalls Phosphorwasserstoffgas mit über, welches

*) Schwefelsäure kann hier aus mehreren Gründen nicht genommen werden; sie löst die Knochenerde nicht klar wie die genannten Säuren auf, sondern es entsteht wie bekannt schwefelsaure Kalkerde (Gyps). Wollte man die überstehende Flüssigkeit mit salpetersaurem Bley niederschlagen, so würde mit dem phosphorsauren Bley zugleich schwefelsaures Bley niederfallen, wodurch bey der Destillation der Phosphor mit Schwefel verunreinigt werden würde.

entweder durch den in der Kohle enthaltenen Wasserstoff, oder durch die vorhandene Feuchtigkeit, erzeugt wird, und durch Entweichung dieses Gases erklärt sich auch die immer noch zu geringe Menge des erhaltenen Phosphors; denn es müßten eigentlich aus 100 Theilen Knochenerde nicht 12 sondern 16 Theile Phosphor erhalten werden. Wir wissen bereits, daß in 100 Theilen der Erde 41 Theile Säure enthalten sind. Nach Lavoisier's genauer Angabe besteht diese Säure aus $1 \frac{1}{2}$ Theil Sauerstoff und 1 Theil Phosphor; es werden also in 41 Theilen Säure noch etwas mehr als 16 Theile Phosphor vorhanden seyn müssen.

Auf eine ähnliche Art kann man nun auch den Phosphor sehr vortheilhaft aus dem Urin bereiten. Der frische Urin enthält nämlich sehr viel Phosphorsäure, und diese ist darin theils mit Natrum, theils mit Ammonium und Kalkerde verbunden; die Phosphorsäure ist aber nicht mit der Kalkerde neutralisirt, sonst würde sie nicht auflöslich seyn, sondern sie ist im Überschusse vorhanden, und bildet nun die schon erwähnte auflösliche phosphorsaure Kalkerde, und deshalb wird auch das Lackmuspapier von dem frischen Urin geröthet. Um nun alle Phosphorsäure abzuscheiden, kann man entweder wie vorhin salpetersaures, allenfalls auch essigsäures, am vortheilhaftesten aber aufgelöstes salzsaures Bley anwenden; in allen Fällen wird die Phosphorsäure aus ihrer Verbindung geschieden, und constituirt mit dem Bleykalke das phosphorsaure Bley. Da aber in dem Urin auch Salzsäure zugegen ist, so wird wegen dieser das ebenfalls schwer auflösliche salzsaure Bley zugleich niederfallen. Dies beeinträchtigt nun zwar die Güte des Phosphors nicht, aber man wird die Menge des zu erhaltenden Phosphors aus der Menge Niederschlag nicht vorher beurtheilen können, und in dieser Hinsicht thut man besser, eine gesättigte ko

sauren Eisen (5^o), (Eisenvitriol) gewonnen. *) Diese Säure ist selten wasserhell, mehrentheils braun; sie stößt an der Luft starke weiße Nebel aus, und wird von den Färbern und anderen Handwekern, welche sie brauchen, mehr geschätzt als die englische Schwefelsäure, welche, durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, in eigenen dazu eingerichteten großen bleynen oder gläsernen Kasten erhalten wird. Diese Säure ist zwar oft von der nämlichen Concentration, als die nordhäuser; sie stößt aber an der Luft keine Nebel aus, welche übrigens zu ihrer Güte und Reinigkeit in chemischer Hinsicht nichts beitragen. Beide Sorten Schwefelsäure sind aber nicht rein: die nordhäuser enthält mehrentheils Thon und Kalkerde, welche sie von der Masse der Flaschen, in welchen sie verschickt wird, auflöst, Zweytens ist sie oft von brauner, oft auch schwarzer Farbe, deren Ursache nachher angegeben werden soll. Die aus dem Schwefel erhaltene Säure ist aber noch weit mehr verunreinigt, den da sie in bleynen Kasten verfertigt wird, so ist sie mehrentheils bleyhaltig. Gewöhnlich wird auch nicht der reinste Salpeter dabey angewendet, mehrentheils ist dieser kochsalzhaltig. Bei der Bearbeitung wird die Salzsäure von der Schwefelsäure ausgeschieden, und geht mit der übrigen entstandenen Schwefelsäure in Verbindung, in welcher sich auch oft noch unzeretzte Salpetersäure findet. Beide Sorten dürfen weder zum innerlichen Gebrauch, noch zur Bereitung anderer Arzeneymittel, in diesem unreinen Zustande angewendet werden. Sie können auf keine andere Art, als durch die Destillation, gereinigt werden.

*) Das rauchende Vitriolöl wird auch in Schlesien bey Schreibersaue, zu Rothenburg im Magdeburgischen, und an mehreren andern Orten aus dem Eisenvitriol destillirt. H.

Die Destillation der Schwefelsäure erfordert eigene Handgriffe, wenn sie gut von Statten gehen soll. Sie darf nicht in grossen Quantitäten, und höchstens mit 8 bis 12 Unzen Säure, vorgenommen werden. Destillirt man mehr auf einmal, so hat man das Zerspringen der Retorte zu befürchten. Die Beschaffenheit der Retorte ist nicht gleichgültig; sie muß einen aus der Kugel selbst gleichförmig und ohne Absatz verlängerten weiten Hals haben, denn wenn der untere Theil des an die Kugel anstossenden Halses eine Kante bildet, so ist das Zerspringen der Retorte fast unausbleiblich; die längliche Kugel der Retorte darf höchstens 16 bis 20 Unzen Wasser halten. Die Retorte wird so in eine Sandkapelle eingelegt, daß der Hals sich sehr tief neigt, damit die Dämpfe leichter in die ohne Lutum angelegte Vorlage herabsinken, und sich da verdicken können. Man giebt im Anfange der Arbeit nur ganz schwaches Feuer. Ist die aus dem Eisenvitriol erhaltene dampfende Säure angewendet worden, so zeigen sich schon bey sehr gelinder Erhitzung weisse erstickende Dämpfe, welche sich in der Vorlage verdicken, und bei kalter Temperatur zu concreten krystallinischen Massen in fransen- oder büschelförmiger Gestalt anschliessen. Wenn bei dieser gelinden Wärme nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage mit einer andern, welches bey der Reinigung der aus dem Schwefel erhaltenen Säure nicht nothwendig ist, weil diese nichts von jenem rauchenden Wesen enthält, auch kann bei ihrer Destillation das Feuer gleich Anfangs nach und nach verstärkt werden. Man erhitzt nun die Schwefelsäure bis zum Kochen, wozu ein ziemlich starker Feuergrad nothwendig ist. War sie vorher vielleicht braun oder schwarz gefärbt, so wird man schon bei diesem Aufkochen bemerken, daß sie sich in der Retorte entfärbt. Man erhält das Feuer immer so, daß die Säure in mässigem Aufwallen bleibt. Sie

geht in dicken sehr heißen Dämpfen über, welche auch der Vorlage eine sehr hohe Temperatur mittheilen, doch hat man deshalb keine Verflüchtigung der Säure zu befürchten, weil diese dazu eine weit höhere Temperatur, als die der Vorlage, erfordert. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit setzt man, wenn sie etwa zwei Loth beträgt, bei Seite. Wenn die Schwefelsäure Salpeter oder Salzsäure enthielt, so verflüchtigen sich diese zuerst, und werden sich in der zuerst übergegangenen Flüssigkeit finden. Die übrige Säure wird nun bis zur Trockne überdestillirt, sie ist völlig wasserhell und klar. Enthielt sie Bleyoxyd, so wird sich in der Retorte schwefelsaures Bleyoxyd finden; war sie aber durch Thon- und Kalkerde verunreinigt, so werden diese Erden mit Schwefelsäure verbunden in der Retorte zurück bleiben. Diese erhaltene völlig reine Schwefelsäure muß in Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln aufbewahrt werden.

Die Schwefelsäure besteht aus Schwefel und Sauerstoff*). In ihrem reinsten Zustande ist sie weiß und wasserhell; sie erscheint aber sehr leicht dunkel gefärbt, wenn brennbare Körper, z. B. Kork, Wachs, Papier, Staub u. s. w., mit ihr in Berührung kommen. Diese Körper entziehen ihr einen Theil ihres Sauerstoffs, wodurch unvollkommene Schwefelsäure entsteht; zugleich wird aber ein Theil Kohlenstoff aus diesen Körpern selbst abgeschieden, welcher die Säure dunkel färbt. Erhitzt man diese dunkel gefärbte Säure bis zum Kochen, so entzieht ihr der vorhandene Kohlenstoff einen Theil ihres Sauer-

*) In hundert Theilen völlig trockner wasserfreier Schwefelsäure sind (nach Kalproths Bestimmung) 42,3 saurefarbiges Substrat, und 57,7 Sauerstoff vorhanden. Hundert Theile liquide Schwefelsäure, von 1,850 specifischem Gewicht, sind aber aus 74,4 trockner Säure, und 25,6 Wasser zusammengesetzt. H.

stoffs, wodurch Kohlensäure und unvollkommene Schwefelsäure (schwefelichte Säure) entsteht: beide entweichen in Gasgestalt und die Säure bleibt enttarbt zurück. Sie ist aber deshalb immer noch nicht rein, da sie noch die ihr beigemischten schon erwähnten fremden Salze enthält, von welchen sie nur durch die Destillation befreiet werden kann.

Die Natur des rauchenden Wesens, welches sich im Anfange der Destillation bei der aus dem Eisenvitriol durch die Hitze ausgetriebenen Säure zeigt, ist bis jetzt noch nicht völlig dargethan. Einige halten diesen Dampf für eine mit Wärmestoff überladene vollkommene Säure. Sie scheint bei der Destillation der Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol ganz zuletzt überzugehen, denn wenn die Destillation vor der Beendigung unterbrochen wird, so ist die Säure nicht rauchend. Mit Recht könnte man sie wohl aus dem Grunde für eine unvollkommene Schwefelsäure halten, weil das Eisenoxyd, welches bei der Destillation in der Retorte zurück bleibt, sich im höchsten Grade der vollkommenen Oxydation befindet, da dasselbe doch im krystallisirten Eisenvitriol nur unvollkommen oxydirt ist. Vermuthlich entzieht das Eisenoxyd der Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs, wodurch dasselbe in den Zustand der vollkommenen Oxydation übergeht; derjenige Theil der Schwefelsäure aber, welcher eines Theils seines Sauerstoffs beraubt worden ist, erscheint in diesem unvollkommenen Zustande. Doch unterscheidet sich diese Materie sehr von der schwefelichten Säure, welche wir bei der Behandlung brennbarer Stoffe mit Schwefelsäure, und bei der Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft, erhalten. Diese erscheint immer in Gasform, sie hat einen sehr stechenden Geruch, und wird vom Wasser nur sparsam eingesogen. Jene hingegen krystallisirt sich in der Kälte, und ist mit dem Wasser sehr leicht mischbar. Die in der

Kälte angeschossenen Krystalle stoßen bei Eröffnung des Gefäßes, worin sie enthalten sind, sehr häufige saure erstickende schwere Dämpfe aus. Wird in das Glas, worin sie enthalten sind, schnell etwas Wasser gegossen (welches aber mit vieler Vorsicht geschehen muß), so entsteht eine außerordentlich starke Erhitzung, die oft mit einem Lichtschein begleitet ist, und das Glas zerspringt mehrentheils. Fourcroy hält diesen Zustand der Schwefelsäure für eine Verbindung der schwefelichten Säure mit der vollkommenen Schwefelsäure.

Die Güte der Schwefelsäure besteht erstlich in ihrer starken Concentration, zweitens darf sie keine Erden oder Metalloxyde enthalten. Die Stärke der Schwefelsäure findet man am leichtesten durch Untersuchung des specifischen Gewichts derselben. Eine gute concentrirte Schwefelsäure verhält sich zum Wasser mehrentheils zwischen 1,800 bis 1,900 zu 1000; das heißt, ein Glas, welches genau 1000 Theile Wasser enthält, muß von der concentrirten Schwefelsäure, 1800 bis 1900 Theile fassen können.

Die Salzsäure findet man, wenn man in, mit ungefähr 8 Theilen destillirtem Wasser, verdünnte Schwefelsäure, eine Auflösung des schwefelsauren Silbers (50) bringt; entsteht ein wolkichter Niederschlag, so rührt er von Salzsäure her, welche wegen ihrer nähern Verwandtschaft zum Silber, dieses der Schwefelsäure entzieht, und salzsaures Silber bildet.

Wird eine verdünnte Schwefelsäure mit völlig reinem kohlenanren Kali oder Natrum gesättigt, so darf kein Niederschlag entstehen, weil sie sonst entweder Metalloxyde, als Bleioxyd und Eisenoxyd, oder Erden beygemischt enthält. Welches von beiden der Fall sey, findet man, wenn man der gesättigten Auflösung von neuem etwas Salpetersäure zusetzt. Löst sich der Niederschlag vollkommen wieder auf, so war kein Blei vorhanden, weil

dieses als schwefelsaures Blei unauflöslich bleiben wird. Um zu erfahren, ob der aufgelöste Niederschlag Eisen enthält, setze man etwas Blutlaugensalz *) zu. Entsteht kein Niederschlag, so war der zuerst durch Sättigung der Säure mit einem Alkali hervor gebrachte Niederschlag bloß Kalkerde oder Thonerde. Entsteht ein blauer Niederschlag, so beweiset diese die Gegenwart des Eisens. Ein brauner zeigt Kupfergehalt, und ein milchweißer Niederschlag giebt das in sehr geringer Menge auflösliche schwefelsaure Blei zu erkennen. Doch darf nicht mehr Säure zugesetzt werden, als zur Auflösung des durch das Alkali bewirkten Niederschlags erforderlich ist; ist die Säure im Überschuss vorhanden, so scheidet sie das jederzeit in der Blutlaugensalz enthaltene Eisen ab, welches nun mit der Blausäure zu Boden fällt, und falsche Resultate liefern wird.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ter Theil, S. 453—467.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band, S. 34.

System. Grundriss der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 71. etc.

26) *Acidum sulphuricum dilutum*, *Spiritus Vitrioli*. (Verdünnte Schwefelsäure, Vitriolspiritus.)

Dieses ist bloß mit destillirtem Wasser verdünnte Schwefelsäure. Das Verhältniß des Wassers gegen die Säure ist in den Dispensatorien sehr verschieden angegeben. Die neue preuss. Pharmacopoe schreibt fünf Theile Wasser auf einen Theil gereinigte Schwefelsäure (25) vor. Dafs hierzu gereinigte Schwefelsäure angewendet wird, ist

*) Man sehe die Reinigung der Salzsäure nach (31).

sehr billig, da diese verdünnte Säure häufig innerlich gebraucht wird. Die Mischung der Schwefelsäure mit dem Wasser ist mit sehr starker Erhitzung verbunden, welche oft die Temperatur des kochenden Wassers erreicht. Das Wasser darf nicht zur Schwefelsäure, sondern die Schwefelsäure muß zum Wasser in sehr kleinen Portionen getragen werden, um die zu starke Erhitzung zu vermeiden. Würde die Säure schnell und wohl gar auf einmal zum Wasser gegossen, so würde das Umherspritzen der Flüssigkeit dem Arbeiter sehr nachtheilig werden. Von Zeit zu Zeit wird das Gefäß, worin die Mischung geschieht, stark bewegt, um die entbundene Wärme gleichförmig zu vertheilen, weil durch die ungleiche Erhitzung das Gefäß leicht springen kann. Die verdünnte Schwefelsäure muß in gläsernen Gefäßen aufbewahrt werden, weil sie aus den irdenen leicht Thonerde in sich aufnimmt. Die Erhitzung, welche bei der Vermischung der concentrirten Schwefelsäure mit dem Wasser entsteht, läßt sich folgendermaßen erklären. Alle concentrirte Säuren haben eine große Menge unmerkbarer Wärme *) gebunden. Bei der Vermi-

*) Unmerkbare Wärme nennen wir den Zustand der Wärme, wenn sie mit einem Körper so innig verbunden ist, daß wir ihr Daseyn, ohne Zersetzung dieses Körpers, nicht wahrnehmen können. Ein glühendes Eisen beurtheilen wir in so fern als warm, als sich die ihm adharirende Wärme uns selbst mittheilt. Diefes nennen wir freye Wärme. Aber Eis, welches die Temperatur 0 R. hat, schmelzt, wenn es freye Wärme in sich aufzunehmen Gelegenheit hat, und während des Schmelzens wird das schon entstandene Wasser immer noch die Temperatur 0 haben, es hat also Wärme gebunden, diese gebundene Wärme ist für uns unmerkbar geworden, und wir können diese Wärme aus dem Wasser nicht anders abscheiden, und sie zur für uns fühlbaren Wärme machen, als wenn wir dasselbe durch Kalte wieder in Eis verwandeln. Daß bei dem Gefrieren des Wassers wirklich Wärme ent-

schung mit Wasser sind diese Säuren nicht vermögend, alle Wärme in gebundenem Zustande zu erhalten. Die Schwefelsäure verliert einen Theil ihres Wärmestoffs, bei der Vermischung mit Wasser; dieser wird nun als freye Wärme für uns bemerkbar. Es ist bekannt, daß die Wärme die Körper ausdehnt, die Dichtigkeit der Schwefelsäure, mit der Dichtigkeit des Wassers addirt, ist vor der Mischung beider gröfser, als sie nach der Vermischung derselben, wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, befunden wird. Dies rührt daher, weil die Schwefelsäure jetzt, da sie eine große Menge Wärme verloren hat, sich nicht mehr in dem Grade der Ausdehnung befinden kann, als vorher, wo die gröfsere Quantität ihrer unmerklichen Wärme ihr auch einen höhern Grad der Ausdehnung verschaffte.

(Man sehe die unter voriger Nummer angeführten Schriften.)

27) *Aqua sulphurata acidula*, *Liquor vini probatorius Hahnemanni*. (Hahnemannische Weinprobe.)

Die vom Herrn D. Hahnemann angegebene Weinprobe ist eines der nützlichsten Reagentien gegen sehr viele der Gesundheit nachtheilige Verunreinigungen mehrerer Nahrungsmittel durch Metalle. Die Möglichkeit, daß verschiedene sauer gewordene weisse Weine durch einen Zusatz von Bleyoxyd von schlecht denkenden Weinhändlern ihren vorigen Geschmack zum Theil wieder erhalten können, leitete

bunden und für uns fühlbar wird, lehren mehrere Versuche, deren Beschreibung mich hier zu weit führen würde. Man sehe D. S. F. Hermbstädt's systematischen Grundriß der allgem. Experimentalchemie, Bd. 1, 1800. vierter Abschnitt. Warmezogender Stoff.

Herrn D. H a h n e m a n n zur Angabe eines Mittels, durch welches die Gegenwart des Bleyes in dem Weine untrüglich dargethan werden kann. Ob nun gleich nach den Erfahrungen vieler Chemiker unter mehrern hundert Sorten Weinen, oft nicht eine einzige bey der Untersuchung bleyhaltig befunden wird, und daher der Verdacht der Verfälschung der Weine durch Bley ungegründet zu seyn scheint, so beweisen doch andere, obgleich sehr seltene, Fälle, daß dieselbe wirklich Statt findet. Auch können außer dem Weine viele andere Nahrungsmittel durch schädlichen Metallgehalt ganz ohne vorsätzlichen Betrug vergiftet seyn. Wir dürfen nur unsere Aufmerksamkeit auf die zu deren Bereitung und Aufbewahrung bestimmten Gefäße richten, welche oft von Kupfer, Messing, mit Bley versetztem Zinn verfertigt sind; der allgemein gebräuchlichen durch Bleyoxyd glasurten irdenen Geschirre nicht zu gedenken. Ob es nun gleich ins Lächerliche fällt, bei jeder im irdenen mit Bley glasurten Topf gekochten Suppe eine Bleyvergiftung zu befürchten, so treten doch Fälle ein, in welchen dieselbe wirklich zu vermuthen ist, die Verunreinigung braucht gerade nicht durch Bley, sie kann durch ein anderes Metall geschehen seyn, und in dieser Hinsicht ist uns die erwähnte Weinprobe sehr nützlich, besonders aber die genaue Kenntniß derselben dem Apotheker und Arzt unentbehrlich, weshalb auch eine sehr zweckmäßige Vorschrift zur Bereitung derselben in der neuen preußs. Pharmacopoe ihren Platz mit Recht behauptet, wenn sie auch nicht als Medikament in Anwendung gebracht werden kann. In ein Pfundglas bringe man 16 Unzen destillirtes Wasser, und hierzu schütte man 2 Drachmen zerriebene geschwefelte Kalkerde (23) mit eben so viel Weinsteinssäure (39); man verstopfe das Glas sogleich und schüttele es so lange anhaltend stark, bis bei einiger Ruhe kein Aufsteigen von Luftblasen

in der Flüssigkeit mehr bemerkbar ist. Nach der Vorschrift der Pharmacopoe soll die Flüssigkeit so lange ruhig stehen bleiben, bis dieselbe völlig abgeklärt ist, die wasserhelle Flüssigkeit wird vom Bodensatze, ohne filtrirt zu werden, in ein anderes Glas gegossen, in welches vorher eine halbe Unze zerriebene Weinsteinssäure gebracht wurde, das Glas wird mit einem gut passenden Pfropfen genau verschlossen und mit Blase fest verbunden.

Herr D. Hahnemann liefert aufer der in der preußs. Pharmacopoe aufgenommenen Vorschrift noch eine zweite, welche sich von der erstern durch ihren geringen Gehalt an Weinsteinssäure unterscheidet, und zur Untersuchung solcher Flüssigkeiten dient, die schon selbst eine beträchtliche Quantität freyer Säure enthalten, wie z. B. die weissen Weine, der Essig u. s. w. Man bringt in eine zwey Pfund haltende Flasche, in welcher 16 Unzen destillirtes Wasser sich befinden, 2 Drachmen zerriebene geschwefelte Kalkerde, setzt hierauf noch 7 Drachmen fein gepulverten, gereinigten Weinstein hinzu, verstopft das Glas, und schüttelt es zehn Minuten lang anhaltend. Man läßt nun, wie oben, die Flüssigkeit durch Ruhe sich abklären, und füllt sie entweder so, oder nachdem sie schnell filtrirt worden ist, in kleine Zwei Unzengläser, in deren jedes man vorher sechs Tropfen reine Salzsäure gebracht hat. Die Gläser werden genau mit gut passenden Stöpseln versehen, und entweder mit Blase fest verbunden, oder mit Siegellack luftdicht verkittet.

Wenn die Flüssigkeit vorher lange genug ruhig gestanden hat, so ist das Filtriren derselben nicht nöthig, welches wo möglich vermieden werden muß, weil dabei die Flüssigkeit durch die Berührung mit der Luft eine Zersetzung erleidet, diese findet auch bei wiederholtem Öffnen des Glases Statt, worin sie aufbewahrt wird. Herr D. Hahnemanns Metho-

de, diese Probestlüssigkeit in kleinen Gläsern aufzubewahren, ist daher sehr zu empfehlen, denn ist dieselbe in einem einzigen großen Glase aufbewahrt, so wird bei öfterem Aufmachen die ganze Flüssigkeit eine Zersetzung erleiden, da dies im ersteren Fall nur mit kleinen Quantitäten der Fall seyn kann.

In der Aetiologie der geschwefelten Kalkerde (83) und Alkalien (64) ist bewiesen, daß diese keine einfachen Verbindungen des Schwefels mit den alkalischen Stoffen sind, sondern daß hierzu der geschwefelte Wasserstoff (Hydrothionsäure) nothwendig ist, ohne welche diese Verbindungen nicht Statt finden können; ich behalte aber den Namen geschwefelte Kalkerde, und geschwefeltes Alkali deshalb hier bei, weil es uns für jetzt noch an einer schicklichen deutschen Benennung mangelt, durch welche wir diese dreifache Verbindung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Alkali bezeichnen können, und ich den Anfängern der Chemie, und der französischen Sprache Unkundigen, durch die französischen Nahmen *Sulphure hydrogené* eine falsche Idee von dem dadurch bezeichneten Körper beizubringen befürchten muß, da er bisher gewohnt war, diesen Körper unter dem Nahmen geschwefelte Kalkerde oder Alkali sich ins Gedächtniß zu rufen. Der offene Kopf wird dabei nichts verlieren, da die französischen die Sache genau bezeichnenden Nahmen bei der Abhandlung über diese Verbindungen ebenfalls mit angeführt sind. Wird zu der Verbindung des Schwefelwasserstoffs (der Hydrothionsäure) mit Kalkerde und Schwefel eine Säure gebraucht, so verbindet sich die Säure mit der Kalkerde, aus welcher nun so wohl der Schwefel als der Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Der Schwefel fällt aus der Flüssigkeit zu Boden, der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) hingegen, welcher sich mit der durch die Verbindung der Kalkerde mit Säure frey gewordenen Wärme verbindet,

und hierdurch gasförmig erscheint, wird von dem Wasser eingeschluckt, welches nun eine Auflösung des Schwefelwasserstoffs und des aus der Kalkerde und der Säure entstandenen Mittelsalzes darstellt.

Im gegenwärtigen Fall, wo zur Zersetzung der geschwefelten Kalkerde die Weinstein säure angewendet wurde, bleibt die entstandene weinsteinsäure Kalkerde unaufgelöst, und die überstehende Flüssigkeit kann, außer dem geschwefelten Wasserstoff (der Hydrothionsäure), nichts als etwas in Überschuss zugesetzte Weinstein säure enthalten, deren Gegenwart, wie nachher gezeigt werden soll, hier nothwendig ist, weshalb auch die Menge derselben durch neuen Zusatz vermehrt wird. Der nach dem Schütteln der Flüssigkeit sich zeigende Bodensatz wird also aus Schwefel und weinsteinsaurer Kalkerde bestehen, da hingegen die Flüssigkeit außer etwas freyer Säure nur den Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) aufgelöst enthält. Anders verhält sich aber diese Flüssigkeit, wenn die Zersetzung der geschwefelten Kalkerde nicht durch Weinstein säure, sondern durch Weinstein, vorgenommen ist. Der Weinstein besteht aus Kali, welches mit Säure übersättigt ist. Der Überschuss an Säure verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsteinsäurem Kalk, welcher als sehr schwer auflöslich zu Boden fällt. Es bleibt aber nun noch die gesättigte Verbindung des Kali mit der Säure übrig, und diese bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Da nun bei dieser Arbeit absichtlich mehr Weinstein zugesetzt wurde, als zur Zersetzung der geschwefelten Kalkerde nöthig ist, so wird auch etwas unveränderter Weinstein in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Der Niederschlag besteht daher wie im vorigen Fall aus Schwefel und weinsteinsaurer Kalkerde, aber die Flüssigkeit enthält neben dem Schwefelwasserstoff (der Hydrothionsäure) noch unveränderten Weinstein und neutrales weinsteinsäures Kali aufgelöst. Der

Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) zeigt ein großes Bestreben, sich mit der atmosphärischen Luft zu verbinden, er entweicht daher aus der Flüssigkeit, wenn diese nicht vor dem Zutritt der Luft sorgfältig verwahrt wird; zugleich entsteht hierbei eine Trübung, welche daher rührt, daß der Schwefelwasserstoff, wegen seiner großen Neigung, sich noch mit Schwefel zu verbinden, bei dem Schütteln der Flüssigkeit nach dem Zusatz der Säure wirklich einen Antheil des durch letztere ausgeschiedenen Schwefels aufnahm, welcher sich in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoff in dem Wasser aufgelöst erhalten konnte; entweicht nun letzterer aus der Flüssigkeit, so kann der Schwefel für sich nicht mehr aufgelöst bleiben, und scheidet sich aus.

Der Schwefelwasserstoff verhält sich in mancher Rücksicht, wie eine Säure und ist daher Hydrothionsäure genannt worden; obgleich Berthollet*) das Daseyn des Sauerstoffs in demselben läugnet. Er rothet die Lackmustrinktur, und verbindet sich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden. Letztere Eigenschaft bestimmt seine Anwendbarkeit zur Entdeckung der Metalle in verschiedenen Flüssigkeiten, indem er mit den mehren Theilen derselben unauf lösliche und durch verdünnte Säuren nicht zersetzbare Verbindungen eingeht.

Das Eisen, wenn es in so geringer Menge vorhanden ist, daß wir es erst durch Reagentien entdecken können, ist der Gesundheit nicht nachtheilig. Es bildet aber mit dem Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, welcher dem des Bleyoxyds ähnlich ist. Doch ist die Verbindung des Eisenoxyds mit dem Schwefelwasserstoff durch jede Säure zersetzbar, welche das Eisen auflöst. Bei sauren Weinen ist schon

*) Allgemeines Journal der Chemie von A. N. Scherer, 1ten Bandes 4tes Heft. S. 373.

die in ihnen vorhandene Säure oft hinreichend, das Eisenoxyd vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zu schützen, und die Säure des noch in der Flüssigkeit vorhandenen unzersetzten Weinstein, so wie die absichtlich defshalb zugesetzte Salzsäure, trägt ebenfalls zur Auflösung des Eisens bei. Das Bleyoxyd hingegen hat eine nähere Verwandtschaft zum Schwefelwasserstoff, als zu den verdünnten Säuren; es verbindet sich daher mit demselben zu einem braunen Niederschlag, und dieser ist der entscheidende Beweis für die Gegenwart des Bleyes. Ist hingegen in dem Weine wenig freye Säure vorhanden, wie dies bei den süßen Weinen der Fall ist, so könnte doch ein Theil des Eisenoxyds mit dem Schwefelwasserstoff (der Hydrothionsäure) einen Niederschlag bilden, welcher Irrthum veranlassen und für schwefelwasserstofftes Bleyoxyd gehalten werden könnte; dies zu vermeiden setzt man, nach der zuerst angegebenen Vorschrift, der Flüssigkeit eine so große Menge Weinsteinsäure zu, welche das Eisenoxyd in allen Fällen aufgelöst erhalten kann, ob sie gleich auch den geringsten Antheil von schwefelwasserstofften Bley unauflöst läßt. Sie ist daher in allen Fällen anwendbar, und macht die nach der zweiten Vorschrift erhaltene, vom Herrn D. Hahnemann aber zuerst angegebene, Probeflüssigkeit entbehrlich, da diese nicht überall anwendbar ist. Es lassen sich durch dieses Mittel außer dem Bley noch mehrere andere Metalle entdecken, indem der Schwefelwasserstoff mit den mehresten Metalloxyden unauflösliche und besonders gefärbte Niederschläge bildet. Die Farben dieser Niederschläge bestimmt Herr D. Hahnemann anders, als Berthollet in seiner Tabelle *). Doch glaube ich, defshalb keinen Zweifel in die Richtigkeit

*) Allgemeines Journal der Chemie, 1ten Bandes 4tes Heft, S. 320.

beider Beobachtungen setzen zu dürfen, da ersterer mit der Weinprobe, letzterer hingegen mit dem mit Schwefelwasserstoff angeschwängerten Wasser arbeitete. In der Weinprobe ist, wie schon erwähnt, etwas Schwefel durch den Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten, und dieser Überschuss an Schwefel kann leicht eine Abänderung derjenigen Farbe hervorbringen, welche Berthollet bei der Anwendung des reinen Schwefelwasserstoffs beobachtete. Da hier die Rede von der Weinprobe ist, so führe ich die von dem Herrn D. Hahnemann angegebenen Erscheinungen mit seinen eignen Worten auf.

Das in Salpetersäure und Essigsäure aufgelöste Silber, Quecksilber und Wismuth wird mit dunkler Farbe gefällt. Quecksilber aus dem Sublimat fällt mit schwarzer, schnell in weißse sich umändernder, Farbe; Zink weiß, Braunstein gelblichweiß, Arsenik pomeranzengelb, und wenn etwas weniges Bley zugleich dabei ist, karminroth, Spießglanz aber wird ziegelroth niedergeschlagen.

Der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) hat einen äußerst widrigen Geruch nach faulen Eiern, und behält denselben auch in seiner Verbindung mit dem Wasser. Letzteres verliert aber diesen Geruch, wenn der Schwefelwasserstoff bei Zutritt der Luft aus ihm entweicht. Eine gute brauchbare Weinprobe muß daher den erwähnten auffallenden Geruch haben, und wenn das Verhältniß der Säure nach der Vorschrift zu ihrer Bereitung richtig befolgt ist, so ist in ihre Güte kein Zweifel zu setzen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. §. 188.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Götting, S. 297.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 184.

Grundriss der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 1ter Band, S. 366.

Dessen Grundriss der Pharmacie 3ter Theil. 1308.

28) Acidum phosphoricum, Acidum Phosphori. (Phosphorsäure.)

Die Phosphorsäure kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden. Ich führe zuerst diejenigen Methoden an, durch welche wir dieselbe im reinsten Zustande und bei dem jetzigen eben nicht sehr hohen Preise des Phosphors auch am vortheilhaftesten erhalten, da hier keine kostbare Reinigung derselben nothwendig ist.

Ein Theil reiner Phosphor wird in einer gläsernen Retorte mit 12 Theilen verdünnter Salpetersäure (30) übergossen. Die Retorte wird in ein Sandbad gelegt, mit einer leicht angelegten Vorlage versehen, und bei mässigen Feuer alle Flüssigkeit überdestillirt. Es entwickelt sich dabei salpeterhalbsaures Gas (29), von dessen Zersetzung durch die atmosphärische Luft die sich zeigenden rothen Dämpfe herrühren. Wegen dieser Gasentwicklung darf die Vorlage nicht fest lutirt werden. In der Vorlage findet sich nach beendigter Destillation etwas unzersetzte Salpetersäure, und der Inhalt der Retorte ist die bezweckte Phosphorsäure, welche mit heissem Wasser aufgelöst und filtrirt wird. Der Phosphor hat eine grosse Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, wodurch Phosphorsäure entsteht. Er entzieht hier der Salpetersäure ihren Sauerstoff zum Theil, wodurch diese in den Zustand des salpeterhalbsauren Gases versetzt wird, und entweicht. Nur die überschüssig angewendete Salpetersäure wird unzersetzt überdestillirt, und kann bei anderweitigen Arbeiten gebraucht werden. Die auf diese Art erhal-

tene Phosphorsäure ist sehr rein, da sie hier keinen Körper findet, mit welchem sie sich verbinden könnte. Sie corrodirt zwar das Glas, aber doch nur sehr wenig, so daß die hier mögliche Verunreinigung gar nicht in Anschlag zu bringen ist, wenn sie zum medicinischen Gebrauch angewendet wird.

Der Phosphor zersetzt auch die atmosphärische Luft, und nimmt den Sauerstoff derselben in sich. In hoher Temperatur geschieht dieß mit fühlbarer Wärme und Lichtentwicklung. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft tritt zum Phosphor, und säuert denselben. Hierdurch wird die Wärme aus dem Sauerstoffgas, und das Licht aus dem Phosphor frey, und es entsteht Feuer. Die Producte dieser Operation sind also Phosphorsäure und Feuer. Ist diese Verbrennung des Phosphors mit Vermeidung aller Feuchtigkeit in einer oben luftdicht verschlossenen Glocke, welche in einer mit Quecksilber gefüllten Schale steht, vorgenommen worden, so erscheint die Phosphorsäure als ein weißes trockenes Pulver, das Quecksilber steigt in der Glocke, worin die Verbrennung geschah, in die Höhe, und füllt den Raum aus, welchen vorher das in der atmosphärischen Luft enthaltene, durch die Verbrennung des Phosphors vernichtete, Sauerstoffgas einnahm. Die erhaltene Phosphorsäure wiegt mehr als der vorher angewendete Phosphor, und diese Gewichtszunahme correspondirt mit dem Gewichtsverlust der in der Glocke enthaltenen Luft, welche jetzt bloßes Stickgas ist. War die Glocke nicht mit atmosphärischer Luft, sondern mit reinem Sauerstoffgas gefüllt, so wird, wenn dieses völlig rein, und eine hinlängliche Menge Phosphor vorhanden war, der Luftraum total vernichtet, und das Quecksilber wird die ganze Glocke ausfüllen. Wendet man statt des Quecksilbers Wasser an, so erhält man die Phosphorsäure nicht in concreter Gestalt, sondern sie löst sich in

dem Wasser auf, und ertheilt diesem die Eigenschaften einer Säure.

Wird der Phosphor der atmosphärischen Luft bey einer so niedern Temperatur ausgesetzt, daß keine schnelle Verbrennung möglich ist, so zersetzt er dieselbe dennoch, nur daß wegen dieser langsamen Zersetzung die Entwicklung des Lichts und der Wärme für uns nicht so leicht bemerkbar ist. Nichts desto weniger ist dieses doch eben so gut eine Verbrennung wie im vorigen Fall, wo nur wegen der schnellern, folglich auch häufigern, Entwicklung des Lichts und der Wärme diese für uns fühlbar wurden. Hierauf beruht die zweite Bereitungsart der Phosphorsäure.

Wird eine beliebige Menge Phosphor mit der Schere zerschnitten *) und die zerschnittenen Stücke in einen Glastrichter so eingelegt, daß sich die Röhre desselben nicht ganz verstopfen, sondern der Luft noch Durchgang verschaffen kann, wobei der Trichter auf ein Glas gestellt, und beides, um das Einfallen von Staub zu verhüten, leicht bedeckt seyn muß, so wird man bei einer Temperatur, welche zur Entzündung des Phosphors noch nicht hinreicht (15 bis 20 Grad nach Reaumur) einen Dampf und im Dunkeln ein Leuchten wahrnehmen; der Phosphor wird schon nach 24 Stunden mit einer weißen Rinde bedeckt und feucht seyn. Im Trichter erzeugen sich Tropfen, welche in das Glas herabfallen. Das Volumen des Phosphors nimmt ab, und endlich wird der-

*) Am besten verrichtet man dieses Zerschneiden des Phosphors unter Wasser, wo keine Entzündung desselben möglich ist. Denn auch dem vorsichtigsten Arbeiter kann es widerfahren, daß der Phosphor durch das Reiben und die natürliche Wärme der Hand, mit welcher er gehalten wird, sich entzündet, wo denn mehrentheils bey der schnellen unvermutheten Entzündung starke Beschädigungen des Arbeiters Statt finden.

selbe ganz verschwunden seyn. Dagegen hat sich unten im Glase eine Flüssigkeit gesammelt, welche flüssige Phosphorsäure im reinsten Zustande ist.

Das Glas muß an einem Orte stehen, wo, im Fall auch durch eine erhöhte Temperatur der Atmosphäre eine Entzündung des Phosphors Statt finden sollte, diese Entzündung keinen weitem Schaden verursachen kann. Z. B. im Sommer in dem ungeheizten Kamin eines Ofens, im Winter im Keller. Eine schnelle Erhöhung der äußern Temperatur kann diese Entzündung leicht bewirken, und man ist nie ganz sicher davor.

Der Dampf, welcher sich bei dieser Operation um den Phosphor zeigt, ist unvollkommene Phosphorsäure (phosphorichte Säure). Diese zeigt sich auch bei der schnellen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft. Sie unterscheidet sich von der vollkommenen Phosphorsäure hauptsächlich durch ihre Flüchtigkeit, indem sie in Dunstform erscheint, da jene äußerst feuerbeständig ist; zweitens durch ihren Knoblauchgeruch. Die vollkommene ist geruchlos. Da die atmosphärische Luft in Durchschnitt nur aus einem Theil Sauerstoffluft mit drei Theilen Stickluft gemischt besteht, so kann der Sauerstoff, wegen seiner Verdünnung in der Luft, nicht mit der Schnelligkeit auf den Phosphor wirken, als wenn er wie in der reinen Sauerstoffluft mehr concentrirt vorhanden ist. Der Phosphor wird daher zum Theil nur unvollkommen mit Sauerstoff gesättigt, und erscheint als unvollkommene Säure, welche indess aus der Luft noch mehr Sauerstoff in sich nimmt, und dadurch in vollkommene Säure umgeändert wird. Ein Theil des Phosphors wird aber gleich vollkommen gesättigt, und die vollkommene Säure legt sich bei dieser Operation um den Phosphor in Gestalt einer weißen Rinde an. Die Phosphorsäure zieht die Feuchtigkeit

der Luft begierig an und zerfließt. Die als eine Rinde um den Phosphor sich anlegende Säure wird daher sehr bald feucht, und endlich tropfbar flüssig, wo sie denn aus dem Trichter in das unterstehende Glas als völlig reine Phosphorsäure abfließt. So geht denn die Verwandlung des Phosphors in Säure, und das Flüssigwerden und Abtröpfeln derselben so lange fort, bis endlich aller im Trichter befindliche Phosphor verzehrt ist.

Den Beweis, daß oft Verbrennungen geschehen können, ohne daß wir dabey Licht und Wärme bemerken, liefert diese Bereitung der Phosphorsäure augenscheinlich. Es wird noch vorkommen, daß ich die Oxydation (Verkalkung) der Metalle eine wahre Verbrennung nenne, ob wir gleich keine Flamme dabei bemerken, weil Licht und Wärme nur in sehr geringen Mengen ausgeschieden, und daher nicht von uns bemerkt werden können. Hierzu kommt noch, daß die Verbrennung der Metalle mehrentheils durch äußere Wärme unterstützt werden muß. Wir können daher unmöglich die Erhöhung der Temperatur finden, welche durch die Verbrennung des Metalls selbst hervorgebracht wird, da wir zu dieser Verbrennung äußere Wärme anwenden müssen. Die Erzeugung der Phosphorsäure auf diesem Wege aber beweiset uns, daß wirklich Licht und Wärme entweichen können, ohne daß sie für uns so wie die Flamme eines Lichts bemerkbar wäre. Bringt man nämlich den Trichter, worin der zerschnittene Phosphor enthalten ist, ins Dunkle, so bemerken wir ein starkes Leuchten. Es wird hierbei also wirklich Licht entwickelt, nur aber in so geringer Menge, daß wir es, wenn unsere Augen schon von dem Tageslicht afficirt sind, nicht bemerken können. Stellt man die Kugel eines Thermometers zwischen den Phosphor, so wird, wenn es einige Zeit darin gestanden hat, das Quecksilber um einige Grade steigen. Die Tem-

peratur ist also hier wirklich dadurch erhöht worden, daß Wärme aus dem den Phosphor umgebenden Sauerstoffgas der Atmosphäre entbunden worden ist.

Die Phosphorsäure ist sehr häufig in den festen Theilen des thierischen Körpers vorhanden, besonders häufig findet sie sich in den Knochen mit Kalkerde (auch Talkerde *H.*) verbunden, und die weißgebrannten Knochen, aus welchen durch die Verbrennung alle verbrennlichen Theile weggeschafft worden sind, bestehen bloß aus Kalkerde (nebst Talkerde *H.*) mit Phosphorsäure und Kohlensäure neutralisirt. Die Phosphorsäure läßt sich aus dieser Verbindung durch folgende Behandlung abscheiden. Man löse eine beliebige Menge weißgebrannter Knochen in Salpetersäure auf. Um das zu starke Aufschäumen zu verhüten, muß das Knochenpulver nur in kleinen Portionen von ungefähr einem Lothe eingetragen, und dieses nicht eher erneuert werden, bis die vorhergehende Portion völlig aufgelöst ist. Man fährt mit dem Eintragen des Pulvers fort, bis die Salpetersäure nichts mehr aufzulösen im Stande ist. Der gesättigten Auflösung wird nun so lange mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt. Sie besteht jetzt aus Phosphorsäure, Salpetersäure und Wasser, zugleich aber enthält sie noch eine Menge schwefelsaure Talk- und Kalkerde, und mit Säure übersättigte phosphorsaure Kalkerde. Sie wird in eine Retorte gebracht, und bei mäßigem Feuer alles bis zur Trockne überdestillirt. Da die Phosphorsäure feuerbeständig ist, so bleibt sie in der Retorte, mit der ausgeschiedenen Schwefelsäure und phosphorsaurer Kalkerde zurück. Die Salpetersäure aber geht rein in die Vorlage über. Von den fremden Salzen, mit welchen die Phosphorsäure jetzt noch vermischt

ist, reinigt man sie dadurch, daß man sie mit zwei Theilen ihres Gewichts destillirten Wasser übergießt, worin sie sich auflöst, die schwefelsauren und die phosphorsauren Erden aber bleiben unaufgelöst auf dem Filtrum zurück.

Bei der Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure könnte kein Aufbrausen Statt finden, wenn die Talk- und Kalkerde völlig mit Phosphorsäure gesättigt, und keine Kohlensäure vorhanden wäre. Die phosphorsaure Talk- und Kalkerde wird, ohne eine Zersetzung zu erleiden, von der Salpetersäure bloß aufgelöst, nicht so die kohlen saure Kalkerde; diese wird wirklich zersetzt, indem sich die Salpetersäure mit der Kalkerde verbindet, und hierdurch die Kohlensäure in Gasform zu entweichen nöthigt. Die Flüssigkeit enthält jetzt salpetersaure und phosphorsaure Talk- und Kalkerde in Salpetersäure aufgelöst. Setzt man ihr jetzt Schwefelsäure zu, so verbindet sich diese mit der Kalkerde zu schwefelsaurer Kalkerde (Gyps) und mit der Talkerde zu schwefelsaurer Talkerde (Bittersalz), wodurch die Salpeter- und Phosphorsäure ausgeschieden wird. Ein Theil der phosphorsauren Kalkerde aber wird, wie nachher gezeigt werden soll, durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, und bleibt mit einem Antheil Gyps und dem Bittersalze in der Flüssigkeit aufgelöst; durch die Destillation wird nun die Salpetersäure abgeschieden, und die Phosphorsäure bleibt nun mit dem Gyps, mit der schwefelsauren Talkerde und der phosphorsauren Kalkerde verunreinigt zurück. Da aber der Gyps und der phosphorsaure Kalk sehr schwer auflöslich im Wasser sind, die Phosphorsäure nebst dem Bittersalz hingegen sehr leicht aufgelöst wird, so kann man die letztere durch Übergießen mit wenigem destillirten Wasser, und Filtration von diesen fremden Salzen zum Theil befreyen. Doch ist sie niemals reñ, sondern enthält noch einen großen

Theil Knochenerde und gemeinlich auch das Bittersalz. Übrigens ist diese Methode so wohl der Umständlichkeit als auch der sehr unrein educirten Säure wegen, jetzt, da wir bessere kennen, nicht mehr zu empfehlen. Sie verdiente aber hier eine Stelle, und ausführliche Erklärung, da dieß die erste von Scheele angegebene Methode war, die Phosphorsäure aus den Knochen zu scheiden. Die gewöhnlichste Methode, die Phosphorsäure aus den Knochen zu erhalten, welche auch die neue Preuss. Pharmacopoe vorschreibt, besteht darin, daß man drey Theile gepülverte weiß gebrannte Knochen in einem kupfernen oder zinnernen Kessel mit zwey Theilen Schwefelsäure, welche vorher mit acht bis zehn Theilen Wasser verdünnt worden, übergießt, die Mischung eine Stunde lang kochen läßt, und filtrirt, wo denn die durch diese Bearbeitung entstandene schwefelsaure Kalkerde (Gyps) auf dem Filter zurück bleibt. Diesen Rückstand auf dem Filter, welcher nach dem ersten Abfließen der Flüssigkeit noch sehr viel anklebende Phosphorsäure enthält, wäscht man noch einigemal mit Wasser aus, und gießt das saure Wasser mit zur ersten abgelaufenen Flüssigkeit, welche die aus der Knochenerde abgeschiedene Phosphorsäure, mit noch etwas aufgelöst gebliebenen Gyps, und mit Säure übersättigte phosphorsaure Kalkerde nebst schwefelsaurer Talkerde enthält. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Hälfte ab, und sättigt sie nach dem Erkalten mit kohlensaurem Ammonium (77). Es entsteht hierbei ein weißer zarter Niederschlag, welcher kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde nebst kohlensaurer Talkerde ist, dieser wird durch die Filtration der Flüssigkeit abgeschieden, welche jetzt ein reines phosphorsaures Ammonium enthält. Man dampft diese Flüssigkeit in einem gläsernen oder porzellanenen Geschirr bis zur Trockne ab, wobei sich die Masse gegen Ende

der Evaporation stark aufbläht. Wenn sie ganz trocken ist, bringt man sie in eine porzellanene Kruke, oder auch in eine gewöhnliche Apothekerkruke (Büchse)*) die in einen geräumigen Schmelztiegel gestellt und mit Sand umschüttet wird. Den Tiegel bringt man ins offene Feuer, und feuert Anfangs langsam, bis die in der Kruke befindliche Säure in Fluß kommt; man erhält sie eine halbe Stunde lang, oder überhaupt so lange, bis alles Ammonium verfliegen ist, schwach rothglühend im Fluß, läßt sie erkalten, und übergießt die erhaltene glasichte Masse mit drey Theilen kochenden destillirten Wasser, worin sie sich nach einiger Zeit bald auflöst. Die Auflösung wird abtrirt, und stellt nun eine, zwar nicht chemisch reine, aber zum medicinischen Gebrauch doch sehr gut anwendbare, Phosphorsäure dar.

Es ist schon erwähnt worden, daß die Knochen aus kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk- und Talkerde bestehen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der Kalk- und Talkerde, wodurch die Kohlensäure und Phosphorsäure frey werden. Erstere entweicht in Gasgestalt, letztere bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Die entstandene schwefelsaure Kalkeerde ist sehr schwer

*) Diese Kruken sind in mancher Rücksicht oft vortheilhafter anzuwenden, als Schmelztiegel, oder Porzellangefäße, nur dürfen sie keine Bleyglasur haben, sondern ihre innere Oberfläche muß bloß durch in den glühenden Ofen eingeworfenes Kochsalz verglaset seyn, und dies ist auch der gewöhnliche Fall. Zur Ausglühung kleiner Quantitäten sind sie weit besser zu brauchen, als kleine Schmelztiegel, weil nicht so leicht etwas daran hängen bleibt. Will man sie aber in offenem Feuer brauchen, so müssen sie vorher mit einem Gemenge aus gleichen Theilen gepulverten Bolyus und Sand, und dem sechsten Theil Bleyglatte beschlagen werden. Die Anfeuerung muß sehr behutsam geschehen, weil sie leicht springen. Sind sie aber einmal in Gluth, so halten sie das stärkste Weißglühfeuer aus, und stehen weit besser als Schmelztiegel.

auf löslich im Wasser, und fällt daher zu Boden. Doch bleibt auch in der Flüssigkeit noch ein kleiner Antheil aufgelöst, welchen man dadurch zum Theil ausscheiden kann, daß man die Flüssigkeit evaporirt, wo sich denn der schwer auflösliche Gyps wegen der verminderten Wassermenge ausscheidet. Bei der Evaporation scheidet sich überhaupt eine beträchtliche Menge schuppichter atlasartiger Blättchen aus, welche man bisher immer bloß für Gyps hielt, allein die Menge dieser Krystalle ist viel zu groß, als daß man sie dafür halten könnte, wenn man auch auf ihre äußere Struktur keine Rücksicht nehmen wollte, da der Gyps bei weitem nicht in so großer Menge in Wasser auflöslich ist; über diese scheidet sich der Gyps nicht in Blättchen, sondern in kleinen sehr dünnen Säulchen, und bei überreilter Evaporation in Pulverform aus.

Ist die Evaporation der Phosphorsäure langsam geschehen, so lassen sich die kleinen säulenförmigen Gypskrystalle sehr gut von jenen glänzenden Blättchen unterscheiden, welche, nachdem sie oft mit Wasser ab gespült worden sind, immer noch einen sauren Geschmack zeigen. Die Herrn Fourcroy und Vauquelin *) haben dieses ausgeschiedene Salz näher untersucht, und gefunden, daß es phosphorsaure Kalkerde sey, welche mit Säure übersättigt ist, und durch diesen Überschuss an Säure weit auflöslicher im Wasser wird, als die bloß mit Säure neutralisirte phosphorsaure Kalkerde **). Dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab, und löst dann die Phosphorsäure mit nur wenigem destillirten Wasser auf, wobei das schwer auflösliche Salz zurück bleibt, so kann man zwar, wie schon oben bei

*) Allgemeines Journal der Chemie von A. N. Scherer, 2ten Bandes 12tes Heft. S. 699.

**) Man sehe hierüber ein mehreres unten bei der Bereitung des Phosphors (24).

der Scheelischen Methode angemerkt worden, den größten Theil dieses Salzes abscheiden, allein nie wird man die Säure ganz rein erhalten, da sie selbst ein weit kräftigeres Auflösungsmittel, als das bloße Wasser, so wohl für dieses saure Salz als für den Gyps ist. Da aber bei jener Zerlegung allemal auch schwefelsaure Talkerde gebildet wird, welche leicht lösbar ist, so bleibt die mit der frey gewordenen Phosphorsäure gemengt. Um die Säure also rein darzustellen, sättigt man sie mit kohlensaurem Ammonium. Das Ammonium verbindet sich hier nicht nur mit der freyen Phosphorsäure, wobei dessen Kohlensäure in Gasform entweicht, sondern es scheidet auch die mit der Talkerde verbundene Phosphorsäure und Schwefelsäure ab, die Talkerde, die Talkerde und der phosphorsaure Kalk werden ausgeschieden, erstere beide nehmen aber zugleich die aus dem Ammonium abgeschiedene Kohlensäure in sich auf, und fallen als kohlensaure Talkerde und kohlensaure Talkerde in weißer zarter Pulvergestalt zu Boden; sie werden durch das Filtrum abgesondert, und die helle durchgelaufene Flüssigkeit besteht nun aus phosphorsaurem und etwas wenigem schwefelsauren Ammonium. Dieses phosphorsaure Ammonium wird in der Glühhitze zersetzt: das Ammonium verflüchtigt sich, die Phosphorsäure aber bleibt als sehr feuerbeständig zurück; war schwefelsaures Ammonium vorhanden, so wird dieses in der Hitze ebenfalls verjagt, und die Phosphorsäure müßte nun völlig rein zurück bleiben, wenn sich ihr nicht durch die Kiesel und Thonerde, woraus das Schmelzgefäß besteht, neue Gelegenheit zur Verunreinigung darböthe *). Sie löst besonders

*) Wenn das phosphorsaure Ammonium geschmolzen wird, so erleidet solches zugleich theilweise eine Zersetzung. Die Phosphorsäure setzt einen Theil ihres Sauerstoffs an

im Fluß die Erden auf, welche sie, auch nachdem sie in Wasser aufgelöst worden, nicht leicht fallen läßt. Es ist daher, wie schon bemerkt, nothwendig, daß zur Bereitung einer völlig reinen Phosphorsäure der Phosphor selbst angewendet werden muß.

Die bis zur dicken Syrups-Consistenz abgerauchte Phosphorsäure läßt sich, auch ohne vorherige Sättigung mit Ammonium und Schmelzung, von dem Gyps und der mit Säure übersättigten phosphorsäuren Kalk- und Talkerde größtentheils befreyen, wenn man sie mit sechs bis acht Theilen Alkohol vermischt; der Weingeist nimmt die Phosphorsäure auf, die erwähnten Salze aber bleiben aufgelöst zurück, und können durchs Filtrum abgeschieden werden. Etwas wenig davon bleibt zwar immer noch in der Säure aufgelöst, allein diese geringe Menge kann, so wie auch der kleine Antheil Kiesel- und Thonerde, welchen die Phosphorsäure bei Austreibung des Ammoniums durchs Schmelzen in sich aufnimmt, in medicinischer Hinsicht kaum in Betracht genommen werden.

Die Kennzeichen einer völlig reinen Phosphorsäure bestehen hauptsächlich darin, daß sie mit ganz reinen kohlen-säuren Alkalien keinen Niederschlag giebt. Giebt sie diesen nur in sehr geringer Menge, so kann man sie deshalb, wenn sie zum medicinischen Gebrauch bestimmt ist, noch nicht tadeln, da sie jederzeit, wenn sie aus der Knochenerde abgeschieden wurde, bei der Austreibung des Ammoniums durchs Schmelzen, etwas Kiesel- und Thonerde aus dem Schmelzgefäß in sich aufnimmt, sie müßte denn im Platintiegel geschmolzen worden seyn,

den Wasserstoff des Ammoniums ab, und es wird Phosphor gebildet, der sich verflüchtigt. Nach meinen darüber angestellten Erfahrungen gehet dabei der achte Theil der Phosphorsäure als Phosphor hinweg. H.

denn auch im silbernen Tiegel geschmolzen löst sie sogar Silber auf.

Ob sie mit Schwefelsäure verunreinigt ist, zeigt eine Auflösung des essigsauren Bleyes (55). Es entsteht ein weißer schwerer Niederschlag, welcher sich in zugesetzter Salpetersäure wieder auflösen muß; geschieht dies nicht vollkommen, so war Schwefelsäure vorhanden, welche mit dem Bleyoxyd einen in Salpetersäure nur wenig auflösbaren Niederschlag bildet. Doch muß zu dieser Prüfung die reinste Salpetersäure angewendet werden, denn enthält diese selbst Schwefelsäure, so wird natürlich schwefelsaures Bley entstehen müssen, ohne daß vielleicht der geringste Antheil von Schwefelsäure in der Phosphorsäure selbst vorhanden war.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 48.

System. Handbuch der gesammten Chemie von eben demselben, 2ter Theil §. 1421 — 1468.

Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2ter Band.

29) *Acidum nitricum concentratum*, Spiritus nitri fumans. (Concentrirte Salpetersäure, rauchende Salpetersäure.)

Zwei Theile völlig reinen trocknen Salpeter schütte man in eine geräumige ganz trockne Retorte, und trage, nachdem dieselbe vorher mäßig erwärmt worden, einen Theil concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinein. Man muß sich, um die Verunreinigung der Salpetersäure mit Schwefelsäure zu verhüten, welche im Hals der Retorte beim gewöhnlichen Eingießen hängen bleiben würde, zur Eintragung der Säure einer gläsernen Röh-

re bedienen, welche bis in die Wölbung der Retorte reicht. Um die gehörige Vermischung des Salpeters mit der Schwefelsäure zu befördern, und die durch diese Vermischung entstandene Hitze in der Retorte gleichmäfsig zu vertheilen, darf die Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen, von etwa einer Unze, eingetragen werden, worauf die Mischung jederzeit etwas geschüttelt wird. Es entwickeln sich dabei rothe Dämpfe, vor deren Einathmen man sich zu hüten hat. Die Retorte wird nun in ein Sandbad gebracht, und mit einer geräumigen Vorlage versehen, welche entweder mit einem fetten Kitt *) oder mit einem aus Bolus und gestossenen Tiegelscherben mit Wasser angerührten dicken Teige, luftdicht anlutirt wird. Man muß zur Befestigung über diesen Kitt jederzeit noch einige Leinwandstreifen, die mit bloßem Bolusteig bestrichen sind, legen, welche noch mit Bindfaden umschnürt werden können. Man fangt die Arbeit mit sehr mäfsiger Feuerung an, welche aber, besonders gegen das Ende der Arbeit, sehr verstärkt werden muß. Die Säure geht in dunkelrothen Dämpfen und Tropfen über, und das Feuer wird so lange fortgesetzt, und immer mehr verstärkt, bis keine tropfbare Flüssigkeit mehr übergeht.

Bei dieser Arbeit entwickelt sich, wie nachher bewiesen werden soll, Sauerstoffgas. Da diese Gasart aber wegen der luftdichten Verkittung der Gefäße keinen Ausgang finden kann, so würde sie, wenn man ihr denselben nicht auf eine andere Art zu verschaffen suchte, die Gefäße zersprengen, oder im Fall die Gefäße nicht fest genug lutirt wären,

*) Man bereitet ihn, indem man einen Theil fein gepulverten weissen Bolus mit der Hälfte Bleyweiß durch Leinöhlfirnis zu einem dicken Teig bringt. Die Gefäße, welche damit verstrichen werden sollen, dürfen nicht nass seyn, weil sonst der Kitt nicht haftet.

sich durch das Lötum einen Ausweg bahnen, wodurch zugleich ein beträchtlicher Antheil Säure entweicht. Am besten beugt man diesem vor, wenn man eine tubulirte Vorlage anwendet. An den Tubus kittet man den kürzeru Theil einer zweischenklichten Röhre, deren anderer und längererer Schenkel in ein Glas mit destillirtem Wasser geleitet ist. Das Sauerstoffgas entweicht durch diese Röhre, und die zugleich mit durch die Röhre gehende Salpetersäure wird von dem Wasser eingeschluckt, welches als eine verdünnte Salpetersäure angewendet werden kann. In Ermangelung einer tubulirten Vorlage wende ich folgenden Handgriff an. Ich nehme eine Vorlage mit so weitem Halse, daß ich zwischen die Fuge, welche zwischen dem Retortenhals und der Vorlage bleibt, ein ungefähr vier Linien dickes Glasröhrchen einschieben kann. Dieses mache ich mir selbst, indem ich ein Stück dünne Glasröhre glühend mache, und sie nun platt zusammendrücke, doch so, daß sie noch Luft hat, hierauf biege ich sie rechtwinklicht, und schiebe sie nun so zwischen die Vorlage und Retorte, daß der rechtwinklicht gebogene Theil außen bleibt und in die Höhe steht. Die Fugen zwischen dem Retortenhals und der Vorlage verstreiche ich genau, und lutire sie wie gewöhnlich; auf die außenstehende Öffnung der Röhre drücke ich einen kleinen Stöpsel von fettem Kitt sanft auf, damit keine Säure verloren gehe. Entwickelt sich nun Sauerstoffgas, so hebt es den Stöpsel aus der Röhre in die Höhe und entweicht, worauf der Stöpsel wieder sanft aufgedrückt werden kann. Es ist auch vortheilhaft, die Vorlage wie bei der Destillation der Salzsäure (31) mit Tüchern zu umschlagen.

Die erhaltene Salpetersäure erscheint mit dunkelrother Farbe, und stößt eben solche Dämpfe aus. Will man sie aus der Vorlage in ein Glas gießen, so muß dies sehr geschwind, und wo möglich im Luft-

zug geschehen, weil die häufigen rothen salpetersanren Dämpfe der Lunge sehr nachtheilig sind. Das Glas, worin dieselbe aufbewahrt wird, muß einen gläsernen eingeriebenen Stöpsel haben, und an einem so viel als möglich kalten Ort aufbewahrt werden.

Der Salpeter ist ein Neutralsalz, welches aus Kali und Salpetersäure besteht. Die Salpetersäure aber besteht aus Salpeterstoff (Stickstoff) und Sauerstoff. Die Schwefelsäure hat eine nähere Verwandtschaft zu dem Kali, als die Salpetersäure, sie verbindet sich daher mit demselben, und die Salpetersäure wird ausgeschieden. (In der Retorte bleibt daher schwefelsaures Kali (*Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*) zurück: Die Säure aber, wie wir sie hier erhalten, ist keine vollkommen mit Sauerstoff gesättigte Salpetersäure, sondern ein Theil derselben, welcher ihr die dunkelrothe Farbe ertheilt, ist im unvollkommenen Zustande vorhanden, obgleich die Salpetersäure in dem Salpeter selbst ganz vollkommen mit Sauerstoff gesättigt vorhanden ist. In diesem Zustande erscheint sie nicht roth, sondern weiß, und stößt nicht rothe, sondern weißgraue Dämpfe aus. Die Salpetersäure erleidet durch die Hitze leicht eine unvollkommene Zersetzung. Ein Theil ihres Sauerstoffs verbindet sich mit dem Wärmestoff zu Sauerstoffgas, wodurch die Säure in einen unvollkommenen Zustand versetzt und nun salpetrichte Säure wird. Schon die Hitze, welche bei der hier beschriebenen Destillation erfordert wird, ist fähig, einen Theil der Säure zu zersetzen, und sie in unvollkommene zu verwandeln. Diese unvollkommene oder salpetrichte Säure ist eine sehr elastische Flüssigkeit, von dunkelrother Farbe; sie ertheilt hier der vollkommenen unzersetzten Säure die rothe Farbe und rothdampfende Eigenschaft. Auch zeigt sie sowohl für sich, als wenn sie mit der vollkommenen gemischt ist, bei der Verdünnung mit Wasser verschiedene

Farbenveränderungen: durch wenig zugesetztes Wasser wird ihre rothe Farbe in blau verändert, dieses geht bei einer größern Menge Wasser in grün über, und endlich verschwindet auch diese und die Säure erscheint wasserhell. Sie ist weit flüchtiger als die vollkommene Salpetersäure, von welcher sie daher durch eine sehr gelinde Destillation abgeschieden werden kann, wobei die unvollkommene Säure in der Retorte farbenlos zurückbleibt. *) Verrichtet man diese Arbeit bei beträchtlicher Kälte im Winter, so bildet die herübergegangene unvollkommene Säure zwei abgesonderte Flüssigkeiten, von denen die obere dunklerroth als die untere ist, die aber doch in chemischer Hinsicht sich völlig gleich verhalten. Man erhält diese beiden Flüssigkeiten nicht immer, sondern nur zuweilen, bei niederer Temperatur, wenn man sich zugleich sorgfältig gehütet hat, etwas von der vollkommenen Säure mit übergehen zu lassen.

Der Stickstoff oder Salpeterstoff erscheint mit dem Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen gebunden, und diese Abänderungen im Verhältniß der beiden Stoffe liefern von einander sehr verschiedene Produkte. Wir kennen deren jetzt vier, welche ich in möglichster Kürze durchgehen will. Ist ein Theil Salpeterstoff mit vier Theilen Sauerstoff verbunden, so ist diese Verbindung vollkommene Salpetersäure, über welche nachher noch mehr gesagt werden soll. Drei Theile Sauerstoff mit

*) Man kann die Salpetersäure auch gleich in ihrem concentrirten wasserfreyen Zustande als vollkommene Säure gewinnen, wenn man der Zusammensetzung aus Salpeter und Schwefelsäure gleich halb so viel Manganoxyd (Braunstein) zusetzt, als man Salpeter angewendet hat: hier vereinigt sich der Sauerstoff des Braunsteins mit der salpetrigen Säure, ändert solche in Salpetersäure um, und diese erscheint nun farbenlos, und stößt weiße Dämpfe aus. H.

eißem Theil Salpeterstoff verbunden, liefert die unvollkommene oder salpetriche Salpetersäure, deren Eigenschaften bereits erörtert sind. Ein Theil Salpeterstoff mit 2 Theilen Sauerstoff verbunden, liefert keine tropfbare Flüssigkeit mehr, sondern eine gasförmige, welche uns unter dem Namen salpeterhalbsaures Gas oder nitroses Gas bekannt ist. Wir erhalten dasselbe bei der Behandlung der Salpetersäure mit brennbaren Stoffen. Z. B. bei der Auflösung der Metalle, vorzüglich des Kupfers und Quecksilbers in Salpetersäure. Die Salpetersäure setzt nämlich einen Theil ihres Sauerstoffs an das Metall ab, wodurch dieses oxydirt, und in Metalloxyd verwandelt wird. Dieses Metalloxyd löst sich nun in der noch unzersetzten Säure auf. Derjenige Theil der Säure aber, welcher seinen Sauerstoff zum Theil an das Metall abgetreten hat, erscheint nicht mehr tropfbar flüssig, sondern in Gasform, und entweicht unter Aufbrausen. Das nämliche findet Statt, wenn vegetabilische und einige thierische Stoffe mit Salpetersäure behandelt werden. Dieses Gas ist völlig farblos, wird es aber mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, so nimmt es den Sauerstoff aus derselben in sich und bildet nun wieder unvollkommene Salpetersäure, welche in rothen Dämpfen erscheint. Daher rühren die rothen Dämpfe bei der Auflösung der Metalle in Salpetersäure, wenn sie in offenen Gefäßen geschieht. Das entweichende salpetersaure Gas, welches völlig farblos ist, nimmt, so bald es über die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, den Sauerstoff der atmosphärischen Luft an sich, und erscheint nun als salpetriche Säure in rothen Dämpfen. Dieses Gas unterhält die Verbrennung und Respiration nicht, ein Licht verlöscht darinn, und ein hinein gebrachtes Thier stirbt. Es zeigt keine sauren Eigenschaften, indem es die Lackmustrinktur (55), und die blauen Pflanzen-

stoffe nicht röthet, und auch keinen sauren Gasgeschmack hat, vom Wasser wird es nicht eingesogen. Gleiche Theile Salpeterstoff und Sauerstoff liefern ein von dem vorigen ganz verschiedenes Gas, welches unter dem Namen oxydulirtes Salpeterstoffgas (*Gas ozotosum* nach Gren, *Gas nitrogenii oxydulati* nach Hermbstädt, und *Aër nitrosus dephlogisticatus* nach Priestley) bekannt ist. Man erhält es, wenn verschiedene Metalle, z. B. Eisen und Zink, in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst werden. Auch erhält man es, wenn salpetersaures Ammonium in einer Retorte erhitzt wird. Dieses Gas unterscheidet sich von dem salpeterhalbsauren Gas hauptsächlich dadurch, daß es mit Sauerstoffgas keine rothe Dämpfe giebt, und sein Umfang nicht vermindert wird. Ein Thier kann nicht darinn leben, aber ein Licht brennt darin mit verstärkter Flamme; angezündete Kohle, Phosphor und Schwefel verlöschen darinn, Vermuthlich bewirkt der in dem Lichte vorhandene Wasserstoff, wegen seiner nahen Verwandtschaft zum Sauerstoff, diese Verbrennung. Das Verlöschen des Phosphors und anderer brennenden Körper in demselben beweist seine Verschiedenheit von der atmosphärischen Luft; auch giebt es nicht wie diese mit der Salpeterluft vermischte rothe Dämpfe. Doch kann es durch den elektrischen Funken wirklich in atmosphärische Luft ungeändert werden. Vom Wasser wird nach und nach eingesogen.

Die Salpetersäure kann nach Cavendish unmittelbar durch eine Vermischung von 7 Theilen Sauerstoffgas mit 3 Theilen Salpeterstoffgas erhalten werden, wenn durch dieses Gemisch der elektrische Funke geleitet wird. In wie fern hier die Elektrizität die Verbindung beider Stoffe befördert, ist nicht leicht zu entscheiden. Auch erhält man durch einen Versuch, welchen Milner zuerst angegeben hat, unvollkommene Salpetersäure, oft aber auch nur sal-

peterhalbsaures Gas, und oxydulirtes Salpeterstoffgas, wenn ätzendes Ammonium (21) über glühenden Braunstein geleitet wird. Das Ammonium besteht aus Wasserstoff und Salpeterstoff. Der Sauerstoff des Braunsteins verbindet sich mit dem Salpeterstoff zu Salpetersäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Die Salpetersäure ist im Feuer leicht zerstörbar, wie schon die Entwicklung des Sauerstoffgases, bei der oben beschriebenen Destillation, beweiset. Man kann sich von der Entweichung des Sauerstoffgases überzeugen, wenn man an die Öffnung des zwischen der Vorlage und der Retorte befindlichen Röhrchens einen bloß glimmenden Holzspan bringt, welcher sich sogleich entzündet. Auch ist noch Sauerstoffgas in der Vorlage vorhanden, wenn die Salpetersäure bereits ausgegossen ist, von deren Gegenwart man sich überzeugt, indem man einen langen glimmenden Holzspan hinein hält, welcher sich entzünden muß. Die Säure kann aber völlig durch größere Hitze zerstört werden, wenn man den Salpeter selbst, oder ein anderes salpetersaures Neutralsalz, in einer beschlagenen Retorte der Glühhitze aussetzt. Der Sauerstoff und der Salpeterstoff haben eine nähere Verwandtschaft zu dem Wärmestoffe, als sie unter einander selbst haben; beide verbinden sich also mit demselben, wodurch Sauerstoffgas und Salpeterstoffgas erzeugt wird; diese entweichen, und das Kali oder die Erde, mit welcher die Säure vorher verbunden war, bleiben in der Retorte zurück.

Der Salpeter, wenn er auch mehreremale durch Auflösen und Krystallisiren gereinigt ist, hat doch immer noch einen kleinen Rückhalt an Kochsalz. Dieses wird bei der Bereitung der Salpetersäure durch die hinzu gesetzte Schwefelsäure ebenfalls zersetzt, wobei Salzsäure frey wird, die mit der Salpetersäure zugleich herüber geht. Dieser salzsaure Gehalt der Sal-

petersäure kann aber bei einigen pharmaceutischen Arbeiten, z. B. bei den verschiedenen Quecksilberpräparaten und der Bereitung des Silberätzsteins (42), sehr nachtheilig werden, besonders da diese Säure hier nicht als unvollkommene, sondern als oxydirte Salzsäure (32) vorhanden ist. Man kann sie weg-schaffen, wenn man die unreine vorher wenigstens mit zwei Theilen Wasser verdünnte Salpetersäure so lange mit einer Auflösung des salpetersauren Silbers (42) versetzt, als noch ein weißer flockiger Niederschlag entsteht: man läßt den Niederschlag sich vollkommen setzen, und gießt die überstehende klare Säure ab, welche nun den Namen gefällte Salpetersäure (*Acidum nitricum praecipitatum*) führt. In diesem Zustande können sie zwar die Gold- und Silberarbeiter als rein brauchen, auch kann sie so zur Bereitung des Höllesteins angewendet werden. Da aber nicht nur bei der Fällung einige Tropfen Silberauflösung zu viel zugesetzt werden können, sondern auch die concentrirte Säure selbst einen Theil des salzsauren Silbers aufgelöst erhält, so ist eine nochmalige Rectification derselben nothwendig, ehe sie als eine völlige reine Salpetersäure (*Acidum nitricum depuratum*) angewendet werden kann.

Das Silber hat eine sehr nahe Verwandtschaft zur Salzsäure; wird daher salpetersaures Silber, in eine mit Salzsäure verunreinigte Salpetersäure gebracht, so verbindet sich die Salzsäure mit dem Silberoxyd zu salzsaurem Silber (Hornsilber, *Luna cernea*), welches völlig unauflöslich ist, und fällt damit zu Boden, die überstehende Flüssigkeit wird also die reine Salpetersäure enthalten, wenn die Silberauflösung nicht im Überschufs zugesetzt worden ist; jedoch ist auch das salzsaure Silber in der Salpetersäure merklich auflösbar. Die Methode, sich

das metallische Silber aus dem salzsauren Silber wieder zu verschaffen, findet man unter dem Artikel Silberätzstein (*Argentum nitric. fusum*) ausführlich angezeigt.

Dafs diese Methode, die Salpetersäure von der Salzsäure zu reinigen, ziemlich kostbar ist, wird niemand läugnen. Es geht dabei eine Menge Salpetersäure bei der Auflösung des Silbers, und Kohlen zur Abscheidung desselben von der Salzsäure verloren, des Zeitverlustes nicht zu gedenken.

Der berühmte französische Chemiker *Vauquelin* schlägt daher eine andere Methode vor, die Salpetersäure nicht nur von der ihr beygemischten Salzsäure zu reinigen, sondern mit dieser zugleich die Schwefelsäure wegzuschaffen, mit welcher die Salpetersäure dann verunreinigt ist, wenn die Schwefelsäure bei der Destillation der Salpetersäure im Uebermaafs angewendet wurde *). Nach ihm soll man etwas Bleygläse mit der unreinen Salpetersäure 24 Stunden digeriren, und hierauf die Salpetersäure aus einer Retorte rectificiren. So weit wir jetzt die Verwandtschaften der Körper kennen, müßte hier die Salzsäure in der Salpetersäure mit dem Bleyoxyd das schwer auflöbliche salzsaure Bleyoxyd (*Hornbley*) bilden, und die Schwefelsäure muß ebenfalls mit dem Bleyoxyd schwefelsaures Bley constituiren, wodurch beide Säuren aus der Salpetersäure weggeschafft, und diese völlig rein überdestillirt werden könnte. Dies ist auch mit der Schwefelsäure der Fall, welche wirklich ausgeschieden wird, aber nach Herrn *Lichtenbergs* **) Erfahrung läßt sich die Salzsäure keinesweges durch dieses Mittel abscheiden. Er erhielt, bei der Rectification der Sal-

*) Allgemeines Journal der Chemie von A. N. Schéerer, Bd. 3. Heft 16. S. 417.

**) Berliuer Jahrbuch der Pharmacie. 1800.

petersäure, im Rückstande salpetersaures Bleyoxyd, und die Salzsäure gieng mit der Salpetersäure zugleich über. Ich glaube, dieses dadurch erklären zu können, daß, da in der Salpetersäure nicht Salzsäure, sondern oxydirte Salzsäure (32), vorhanden ist, diese nicht vermögend ist, sich mit dem schon sehr vollkommen oxydirten Bleyoxyd zu verbinden, und wäre auch unvollkommenes Bleyoxyd vorhanden, so würde der Sauerstoff der oxydirten Salzsäure es vollkommen oxydiren und die hierdurch entstandene unvollkommene Salzsäure würde durch den Sauerstoff der Salpetersäure sogleich wieder in oxydirte Salzsäure verwandelt werden; es würde also hier derselbe Fall Statt finden (Doch erhält man reine Salpetersäure, wenn die Vorlage gegen Ende der Destillation gewechselt wird: denn das letztere Destillat (beiläufig $\frac{1}{3}$) ist von Salzsäure schon frei; wahrscheinlich bloß wegen der größeren Elasticität der Salzsäure. Dann aber würde auch blosses Abziehen helfen.) Herr Lichtenberg schlägt noch vor, den zur Destillation der Säure bestimmten Salpeter vorher im Wasser aufzulösen, und so lange eine Auflösung des salpetersauren Silbers zuzusetzen, als noch ein Niederschlag erfolgt. Es wird sich hier das Silberoxyd mit der im Salpeter vorhandenen Salzsäure verbinden, und als schwer auflösliches salzaures Silberoxyd niederfallen, welches durchs Filtrum abgeschieden werden kann. Der Salpeter wird hierdurch von aller Salzsäure befreyt, und folglich wird die daraus erhaltene Salpetersäure völlig rein seyn, wenn man die Schwefelsäure nicht im Übermaß anwendet. Sollte die Salpetersäure indess wirklich schwefelsäurehaltig seyn, so darf man nur so lange salpetersaure Baryterden-Auflösung zusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, und hierauf die Säure noch einmal überdestilliren.

Die Proben auf die Reinheit der Salpetersäure sehe man am Ende der folgenden Nummer.

System. Handbuch der gesammten Chemie von G. A. C. Gren, Theil I. §. 646 — 743.

System. Grundriss der allg. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Auflage, 2ter Band. S. 107—152.

30) *Acidum nitricum tenue*, Spiritus Nitri acidus, seu vulgaris, Aqua fortis. (Verdünnte Salpetersäure, Salpetergeist, Scheidewasser.)

Die Bereitung ist ganz der vorigen ähnlich, nur daß die Säure mit Wasser verdünnt erhalten wird. Man überschütte in einer Retorte 2 Theile reinen Salpeter mit 4 Theilen Schwefelsäure, welche vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Um die vielleicht im Halse hängen gebliebene Schwefelsäure abzuspülen, schütte man noch einen Theil Wasser nach, welches so geschehen muß, daß es alle Theile des Halses bespüle, um die anhängende Schwefelsäure wegzubringen. Die Retorte bringt man in ein Sandbad; und versicht sie mit einer Vorlage, welche ebenfalls noch vier Theile destillirtes Wasser enthält, so daß also gleiche Theile Salpeter und Wasser vorhanden sind. Die Fugen zwischen Vorlage und Retorte werden auf die schon beschriebene Art luftdicht lutirt (29), wobei man nicht, wie bei der Destillation der rauchenden Säure nöthig hat, eine Luftröhre anzubringen, indem hier, wie gezeigt werden soll, kein Sauerstoffgas entweicht. Man faugt die Destillation bei schwachem Feuer an, und unterhält dies immer gleichförmig, so, daß die Flüssigkeit mäfsig aufwallt. Man destillirt alles bis zur Trock-

über, wobei am Ende das Feuer etwas verstärkt werden kann. Die übergangene Säure hat man auf die schon beschriebene Art (29) noch zu reinigen, wenn sie Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten sollte.

Wird bei der Destillation der Salpetersäure, wie in der erstern Vorschrift (29) kein Wasser zugesetzt, so erleidet, wie schon erwähnt ist, ein Theil der ausgeschiedenen Salpetersäure eine Zersetzung durch die Hitze, wodurch Sauerstoffgas frey wird, und ein Theil der vollkommenen Salpetersäure in unvollkommene verwandelt wird. Wird Wasser zugesetzt, so findet die Zersetzung nicht Statt, sondern alle Salpetersäure wird im vollkommenen Zustande erhalten, wobei kein Sauerstoffgas entweichen kann; das Wasser hat nämlich eine so große Verwandtschaft zur Wärme, daß es dieselbe verschluckt, und hierdurch deren Einwirkung auf die Salpetersäure verhindert. Die Destillation kann daher auch in festverschlossenen Gefäßen unternommen werden, ohne die Läsion des Lutums oder der Gefäße selbst befürchten zu müssen, weil hier keine Gasentwicklung Statt findet. Eine reine Salpetersäure darf mit der Silberauflösung keine Trübung, noch weniger aber einen beträchtlichen Niederschlag, hervorbringen, weil sie in diesem Fall Salzsäure enthält. Am besten findet man dieses durch eine Auflösung des schwefelsauren Silbers*); denn da die salpetersaure Silberauflösung auch durch Schwefelsäure zersetzt wird, so könnte dieß den unerfahrenen Arbeiter zu falschen Schlüssen verleiten, ob zwar wohl beide Nieder-

*) Es wird bereitet, indem man in einer reinen concentrirten Auflösung des Silbers in Salpetersäure solange reine Schwefelsäure tröpfelt, als noch ein Niederschlag sich zeigt. Der haltene Niederschlag wird durchs Filtriren abgesondert, ^m etwas kalten destillirten Wasser abgespült und hierauf ⁱⁿ ^h demdestillirten Wasser aufgelöst.

schläge sich in ihrem Aeußern schon sehr von einander unterscheiden. Das schwefelsaure Silber fällt in etwas durchsichtigen Körnern, welche durch die Lupe deutlich krystallinische Struktur zeigen, und im Wasser zwar schwer, aber doch weit leichter auflöslich sind, als das salzsaure Silber. Das salzsaure Silber fällt in weissen undurchsichtigen käsichten Flocken, und ist völlig unauflöslich. Beide Niederschläge werden zwar durch das Sonnenlicht schwarz gefärbt, doch das salzsaure Silber weit eher und stärker, als das schwefelsaure Silber.

Sollte Schwefelsäure vorhanden seyn, so entdeckt man diese durch salpetersaure Schwererde oder Baryterde, welche einen unauflöslichen Niederschlag hervor bringt. Es vereinigt sich nämlich die Schwefelsäure mit der Baryterde zu der fast ganz unauflöslichen schwefelsauren Baryterde (Schwerspath).

System. Handbuch der ges. Chemie von F. A. C. Gren, Th. 1. §. 646—742.

System. Grundriss der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Auflage 2ter Band, S. 111.

31) Acidum muriaticum, Acidum Salis communis, Spiritus Salis. (Salzsäure, Gemeine Salzsäure.)

Man bringe 6 Theile Kochsalz in eine geräumige Retorte, und übergieße sie mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit eben so vielem Wasser verdünnt worden ist. Es wird eine geräumige Vorlage, in welche noch zwey Theile destillirtes Wasser vorgeschlaⁿ sind, an die Retorte fest angeküttet, wozu manⁱⁿ besten

ein mit Wasser zum Teig gemachtes Gemenge von gleichen Theilen Sand, oder gestossenen Schmelztiegelscherben, und Bolus (oder auch einen Kitt aus fettem Thon und frischen Pferdeäpfeln. *H.*) anwendet; über den Kitt lege man noch einen Leinwandstreifen, welcher blofs mit in Wasser eingerührtem Bolus bestrichen ist, worauf man denselben noch mit Bindfaden umschnürt. Wenn das Lutum völlig trocken ist, wird die Destillation mit sehr gelinder Feuerung angefangen; die Feuerung darf nie so weit verstärkt werden, dafs die in der Retorte befindliche Flüssigkeit stark kocht, sondern sie muß nur schwach aufwallen; verfehlt man diesen Punkt der Feuerung nie, so wird die Destillation auch glücklich beendigt werden können, da hingegen bey zu starker Feuerung, wegen der sich häufig entwickelnden elastischen salzsauren Dämpfe, entweder eine Läsion des Lutums, oder wenn dieses zu fest ist, das Zerspringen der Vorlage oder der Retorte zu befürchten ist. Besonders darf die Hitze gegen das Ende der Destillation, wo nur noch wenige Flüssigkeit in der Retorte vorhanden ist, nicht unvorsichtig verstärkt werden. Die Flüssigkeit, welche sich unter dem schon halb trocknen Salze hervordrängt, findet Widerstand; es zeigt sich jederzeit ein Spritzen, welches, bey zu starkem Feuer, mit hörbaren Stößen begleitet ist, wodurch die Retorte, der starken Erschütterung wegen, mehrtheils zerspringt. Findet dieses Spritzen nicht mehr Statt, so kann das Feuer bis zur völligen Trockenheit des Rückstandes noch sehr verstärkt werden, ohne das Zerspringen der Gefäße befürchten zu müssen. (Man kann das Stossen durch (nach Thenard) vor der Operation zugesetzten sehr wenigen Sand völlig hindern.) Überhaupt hat man bei allen dergleichen Destillationen, besonders im Grofsen, sehr auf die Beschaffenheit der Retorte Rücksicht zu nehmen. Sie darf im Bauche nicht zu stark im Glase seyn, und

noch weniger so ungleich, daß unten am Boden oder oben in der Wölbung das Glas dicker ist, als an andern Stellen; dieß ist ein Hauptfehler, welcher am häufigsten Statt findet. Das Edukt dieser Arbeit ist Salzsäure, und der Rückstand in der Retorte ist schwefelsaures Natrium (Glaubersalz). Sie hat in diesem noch unreinen Zustande einen eigenen safranähnlichen Geruch und eine gelbe Farbe. Wird bei ihrer Destillation die Schwefelsäure nur mit vier Fünftheilen ihres eigenen Gewichts Wasser gemischt, und kein Wasser vorgeschlagen, so erhält man die rauchende Salzsäure oder den rauchenden Salzgeist (*Acidum muriaticum fumans, Spiritus Salis fumans Glauberi*), welcher sich von der erstern Säure bloß durch eine stärkere Concentration unterscheidet; sie besitzt alle Eigenschaften der schwächern Salzsäure, nur daß sie sehr stark graue, den Lungen sehr nachtheilige Dämpfe ausstößt. Bei der Destillation dieser Säure hat man sich besonders im Anfange vor übereilter Feuerung zu hüten, weil die elastischen Dämpfe von dem wenigen vorhandenen Wasser nicht so leicht eingeschluckt werden. Doch muß gegen Ende der Destillation das Feuer allmählich verstärkt und bis zum Rothglühen des Kapellenbodens gebracht werden. Man thut wohl, wenn man die Vorlage, so wohl bei der Destillation der rauchenden als der gewöhnlichen Salzsäure, mit nassen Tüchern umschlägt, und diese von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser befeuchtet. Man hat hierdurch den Vortheil, daß die übergehenden elastischen salzsauren Dämpfe sich leichter verdichten. Um durch das von den Tüchern ablaufende Wasser den Fußboden nicht zu verunreinigen, kann man die Vorlage in eine halb mit Wasser gefüllte Schüssel legen, wodurch der Zweck der Abkühlung noch mehr befördert wird.

Das Kochsalz besteht aus Salzsäure und Natrum. Die Schwefelsäure hat eine nähere Verwandtschaft zum Natrum, als die Salzsäure; sie verbindet sich also damit, wodurch schwefelsaures Natrum (Glaubersalz) entsteht, und die Salzsäure ausgeschieden wird. Sie erscheint aber in ihrem wasserfreyen Zustande nicht tropfbar flüssig, sondern gasförmig. Dieses salzsaure Gas wird aber vom Wasser sehr begierig eingeschluckt, und daher erhält man eine tropfbar flüssige Säure, wenn man bei ihrer Bereitung entweder, zu Zersetzung des Kochsalzes nöthigen, Schwefelsäure Wasser zusetzt, oder in der Vorlage Wasser vorschlägt. Die Salzsäure, welche man aus dem gewöhnlichen vorher nicht gereinigten Kochsalze erhält, ist niemals rein, sondern immer eisenhaltig, woher auch ihre gelbe Farbe rührt. Man reinigt sie hiervon am besten, wenn man ihr solange blausaures Alkali*)

*) Das blausaure Alkali besteht aus Kali oder Natrum mit einer eigenthümlichen Säure, welche den Natrum Blausäure oder Berlinerblausäure fuhr, verbunden. Man erhält es, wenn ein feuerbeständiges Alkali mit getrocknetem Blute, oder andern thierischen Abgangen, geglüht wird. Doch erhält man auf diese Art das Alkali niemals völlig mit der Säure gesättigt, weil ein Theil derselben vom Feuer wieder zerstört wird. Will man sich daher dieses Salz im Zustande der vollkommenen Neutralisation verschaffen, wie es als Reagens angewendet werden muß, so ist die gewöhnliche Vorschrift zu seiner Bereitung folgende: Man bringe in reine Aetzlauge (56) (ob sie atzendes Kali oder Natrum enthält, ist eineley) so lange fein zerriebenes Berlinerblau, bis der letzte Theil des hineingetragenen Pulvers seine blaue Farbe unverändert behält. Man koche entweder jetzt die Flüssigkeit in einem zinnernen Kessel auf, oder digerire sie einige Stunden, ohne das Gefäß zu verschließen, in starker Wärme. Hierauf sondert man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen gelben Eisenoxyd und der Thonerde durch das Filtrum ab. Die filtrirte gelbe Flüssigkeit ist nun eine ge-

(*Alkali borussicum seu prussicum*) zusetzt, als noch ein blauer Niederschlag sich zeigt, und sie hierauf bei mäßiger Wärme rectificirt; die Blausäure hat eine so nahe Verwandtschaft zu den mehresten Metalloxyden, daß sie dieselben aus allen ihren sauren Auf-

sättigte Verbindung des Alkali's mit der Blausäure, und stellt das verlangte Reagens dar. Das kaufliche Berlinerblau besteht aus Blausäure, Eisenoxyd und Thonerde. Das Alkali verbindet sich nun mit der Blausäure, wodurch das Eisenoxyd und die Thonerde ausgeschieden werden. Da aber die ätzenden Alkalien vermögend sind, die Thonerde aufzulösen, so nehmen sie einen Theil derselben in sich auf. Hierdurch wird nun nicht nur das Blutlaugensalz verunreinigt, sondern auch die Filtration der Lauge, wegen ihrer gallertartigen Beschaffenheit, die von der Thonerde herrührt, sehr erschwert. Um diesen Unannehmlichkeiten auszuweichen, würde ich vorschlagen, das feyn geriebene Berlinerblau erst mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zu digeriren. Diese Säuren zerstören die Verbindung der Blausäure mit dem Eisen nicht, aber sie lösen die in dem kauflichen Berlinerblau vorhandene Thonerde auf. Hat man die Digestion 6 bis 8 Stunden fortgesetzt, so gieße man die überstehende Flüssigkeit, welche nun die Thonerde in der Säure aufgelöst enthält, von dem Bodensatze ab, und letzteren wasche man so oft mit Wasser aus, bis dieses völlig geschmacklos wieder abläuft. Dieser Bodensatz, welcher reines blausaures Eisen ist, wird jetzt eine weit dunklere Farbe besitzen. Behandelt man ihn nun auf die vorbeschriebene Art mit ätzenden Alkalien, so wird sich bloßes Eisenoxyd ausscheiden, von welchem die Flüssigkeit sehr bequem durch das Filtrum abzuschneiden ist. Letztere wird bloß eine reine Verbindung der Blausäure mit dem Alkali seyn, und keine aufgelöste Thonerde enthalten. Das Blutlaugensalz ist zwar krystallisirbar, doch kann als Reagens gleich die filtrirte Flüssigkeit unter dem Namen Blutlauge angewandt werden. (Uebrigens gewinnt man das blausaure Kali auch dann frey von Thonerde, wenn die Extraction des Berlinerblaus mit mildem Kali oder Natron veranstaltet wird. H.)

Auflösungen durch doppelte Wahlverwandschaft niederschlägt. Sie verbindet sich hier mit dem Eisenoxyd der Salzsäure, wodurch das vorher mit ihr verbundene Alkali frey wird, und mit der Salzsäure in Verbindung tritt. Freye Blausäure ist nicht vermögend, die Metalle aus ihren sauren Auflösungen zu fällen; sie muß jederzeit mit einem Alkali, oder einer Erde, neutralisirt seyn. Im Fall bey der Destillation etwas zu viel Schwefelsäure angewendet worden, und durch dieselbe die Salzsäure verunreinigt wäre, so kann man sie davon völlig befreyen, wenn man sie, nachdem der Eisengehalt aus ihr durch Blutlaugensalz niedergeschlagen worden ist, (welcher nicht erst abgedondert zu werden braucht) über den zwölften Theil ihres Gewichts Kochsalz rectificirt, wobei sich die in ihr enthaltene Schwefelsäure mit dem Natrum des Kochsalzes verbindet, wodurch die Salzäure aus demselben frey wird, und mit der vorher bereiteten Säure zugleich übergeht. Da aber dieser Antheil der neu ausgeschiedenen Säure ebenfalls wieder eisenhaltig ist, und nun die vorher gereinigte Säure von neuem verunreinigen würde, so ist es nothwendig, das zur Reirigung der Säure bestimmte Kochsalz vorher im Wasser aufzulösen, die Auflösung zu filtriren, und nun durch Blutlaugensalz allen Eisengehalt aus derselben niederzuschlagen. Die so gereinigte Auflösung wird in einem zinnernen oder irdenen Gefäfs zur Trockne evaporirt, und das rückständige eisenfreie Kochsalz kann nun sicher zur Reinigung der Salzäure angewendet werden. (Gewöhnliche Salzäure wird durch Destillation über Kochsalz und blausaures Kali von der anhängenden Schwefelsäure und Eisen gereinigt).

Die so gereinigte Säure erscheint nicht mehr gelb, sondern wasserhell, auch bemerkt man den in ihrem unreinen Zustande ihr eigenthümlichen Saffran ähnlichen Geruch nicht mehr; ob dieser von Eisen her

rührt? ich will es hier nicht entscheiden. Nach Herrn Hofapotheker Meyer kann man ihr diesen Geruch auch benehmen, wenn man die unreine Säure in eine Retorte bringt, und den vierten Theil des Ganzen herüber destillirt; die übrige Säure bleibt in der Retorte geruchlos zurück *)

Die Bestandtheile der Salzsäure sind uns jetzt noch völlig unbekannt. Alle Säuren, welche bis jetzt zerlegt worden sind, enthalten Sauerstoff, welcher mit einer brennbaren, aber säuerungsfähigen, Basis gebunden ist. Per Analogiam schliesen wir nun, daß die Salzsäure ebenfalls Sauerstoff enthalte, allein mit welcher Basis derselbe gebunden sey, ist uns bis jetzt noch völlig unbekannt. Herr Girtanner**) (und ganz neuerlich auch Herr Pachiari, ein Italienischer Chemiker — H.) behauptet zwar, daß dieselbe den Wasserstoff zur säuerungsfähigen Grundlage habe, allein bei den vielen Versuchen, welche er über diesen Gegenstand angestellt hat, war die Gegenwart des Wassers nie sorgfältig vermieden, das erhaltene Wasserstoffgas konnte daher durch die Zerlegung des Wassers entstanden seyn; überdem lehren die Versuche anderer, bei welchen das salzsaure Gas in möglichst starker Trockenheit angewendet

*) Es ist merkwürdig, daß die völlig gelbe Salzsäure oft bei der Prüfung keine Spur von Eisenoxyd erkennen laßt. Es kann daher die gelbe Farbe und der saffranartige Geruch dieser Säure wenigstens nicht immer vom beigemischten Eisenoxyd abgeleitet werden. Dagegen habe ich zuweilen offenbar Spuren von oxydierter Salzsäure darin gefunden, welcher sie die gelbe Farbe, so wie den stinkenden Geruch, zu verdanken scheint. Dieses scheint auch mit Meyers Erfahrung überein zu stimmen, welcher zuerst bewiesen hat, daß das gelbe und stinkende Wesen bei der Destillation jener Säure zuerst verflüchtigt wird. H.

**) Dessen Grundriß der anstrophlogistischen Chemie. 1800.

wurde, daß die Salzsäure selbst keine Zerlegung erlitten hat. Indefs hat Hr. Girtanner doch die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand gelenkt, und schwerlich wird uns, bei dem unermüdeten Eifer des jetzigen chemischen Publikums, die Kenntniß der Bestandtheile dieser Säure so lange vorenthalten werden, als wir sie bereits haben entbehren müssen.

Die Reinheit der Salzsäure wird dargethan durch salzsäure Baryterde, welche keinen Niederschlag in ihr hervorbringen darf. Entsteht ein Niederschlag, so ist sie mit Schwefelsäure verunreinigt.

2) Durch Blutlaugensalz, welches ebenfalls keinen Niederschlag in ihr hervorbringen darf. Doch muß bei dieser Prüfung die Säure mit einem Alkali neutralisirt werden, weil sonst das auch in der reinsten Blutlauge vorhandene Eisen einen Niederschlag bewirken würde. Übrigens spricht schon ihre reine wasserhelle Farbe und die Abwesenheit des safranähnlichen Geruchs für ihre Reinigkeit vom Eisen. Es giebt sehr viele pharmaceutische Operationen, wobei die Salzsäure, ohne erst von Eisen gereinigt zu seyn, angewendet werden kann. Da aber dasselbe doch nicht zu ihrer Existenz gehöret, so ist es nöthig, die Mittel zu kennen, durch welche es entdeckt werden kann.

Systematisches Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil. §. 743.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band, S. 44.

System. Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 2te Auflage 2ter Band. S. 155.

32) *Acidum muriaticum oxygenatum*, *Acidum muriaticum oxydatum*, *Acidum Salis dephlogisticatum* *). (Oxygenisirte oder oxygenirte Salzsäure, oxydirte Salzsäure, dephlogistisirte Salzsäure).

Dem Apotheker ist die Kenntnifs dieser Säure anentbehrlich, ob sie gleich jetzt noch wenig zum medizinischen Gebrauch angewendet wird. Doch bedienen sich schon einige Aertzte der mit ihr verbundenen Alkalien.

Vier Theile Braunstein werden mit 10 Theilen gewöhnlicher Salzsäure (31) in einer Tubulatretorte übergossen. Der Hals der Retorte muß sich entweder in eine krumm gebogene Röhre endigen, oder man bringt eine solche gläserne pneumatische Röhre mit ihm in luftdichte Verbindung, indem man die Fugen zwischen dem Hals der Retorte und der Röhre mit Leinwandstreifen, welche entweder mit gewöhnlichem Kleister oder mit Bolusteig bestrichen sind, umlegt, und mit Bindfaden fest umwindet. Die so eingerichtete leere Retorte wird in ein Sandbad gelegt, und der gekrümmte Theil der Röhre unter warmes Wasser geleitet. Der Braunstein wird zuerst durch den Tubus in die Retorte getragen, und hierauf die Salzsäure, worauf der Tubus sogleich wieder verschlossen werden muß. Es erfolgt schon in der Kälte ein starker Angriff, welcher durch sehr mäßige Wärme befördert werden kann. Auf die Mündung der unter Wasser geleiteten Röhren werden jetzt mit warmen Wasser gefüllte Bouteillen gestülpt. Es steigt ein zitrongelber Dunst in dieselben und treibt das Wasser heraus. So bald eine Bouteille gefüllt ist, muß, während dieselbe noch unter dem

*) Nach dem bereits veralteten phlogistischen Systeme.

Wasser zugepfropft worden ist, schon eine andere wieder auf die Röhre gestülpt seyn, damit kein Dunst sich in der atmosphärischen Luft verbreiten kann, welcher auf die Lungen und die Geruchsorgane sehr nachtheilig wirkt. Die Mischung in der Retorte bläht sich, besonders gegen das Ende der Operation, sehr auf, es muß daher mit der Feuerung sehr behutsam verfahren werden, um das Übersteigen zu verhüten. Wenn kein Dunst mehr übergeht, so ist die Arbeit beendet. Die Röhre muß dann, um das Übersteigen des Wassers in der Retorte zu verhüten, gleich aus dem Wasser genommen, und überhaupt die ganze Retorte in einen starken Luftzug gebracht werden, damit die sich allenfalls noch entwickelnden Dämpfe die Atmosphäre in einem verschlossenen Zimmer oder Laboratorio nicht verunreinigen können. Eine zweite wohlfeilere Bereitungsmethode ist nachstehende.

Man menge 3 Theile Kochsalz mit einem Theil gestossenen Braunstein, bringe das Gemeng in die Retorte und giesse durch den Tubus andert-halb Theile Schwefelsäure, welche vorher mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist; darauf wird der Tubus ebenfalls gleich wieder verschlossen, und die weitere Bearbeitung ist mit der obigen völlig gleich.

Bei beiden Verfahrensarten erhält man diese Säure in Dunstgehalt, da sie vom warmen Wasser nur wenig eingeschluckt wird. Will man sie in tropfbar flüssiger Gestalt haben, so wendet man bei der Bereitung kaltes Wasser an. Man läßt den Dunst nur ungefähr zwei Drittel des Raums der Bouteille einnehmen, so daß der dritte Theil noch mit Wasser gefüllt ist; man stopft nun die Bouteille zu, und schüttelt sie anhaltend, der Dunst wird vom Wasser eingesogen, und dieses stellt nun eine tropfbar flüssige, aber doch sehr verdünnte, Säure dar, weil das Wasser weit weniger von dem Dunst aufzunehmen im

Stande ist, als von dem gewöhnlichen salzsauren Gas (31). Man kann auch die Anschwängerung des Wassers mit diesem Dunst in dem Woulfischen Apparat *) verrichten.

- *) Ich nehme hier Gelegenheit, eine Beschreibung des Woulfischen Apparats zu liefern, dessen Anwendung bei diesen und ähnlichen Arbeiten sehr zu empfehlen ist. Man kann sich denselben aus zwei, drei, vier und mehrern Flaschen zusammen setzen. Die Flaschen sind mit der Flüssigkeit, welche mit dem zu entwickelnden Gas oder Dunst angeschwängert werden soll, halb angefüllt. Aus der ersten Flasche geht eine Röhre, deren unteres Ende bis auf den Boden der Flasche reicht, das obere ist nach Befinden der Umstände rechtwinklicht oder krumm gebogen, so daß es mit der Retorte oder dem Kolben, aus welcher dies Gas entwickelt werden soll, in luftdichte Verbindung gebracht werden kann. Diese Flasche hat noch eine zweite zweischenklichte Röhre, deren kurzer Schenkel, welcher im innern Raume der Flasche sich befindet, nicht unter die Flüssigkeit reichen, sondern einige Zeile von derselben abstehen muß. Der zweite längere Schenkel dieser Röhre wird mit einer zweiten Flasche in Verbindung gebracht, in welcher derselbe wieder beinahe den Boden berührt; in diese Flasche geht ebenfalls wieder der kürzere Theil einer zweischenklichten Röhre, deren langer Schenkel wieder mit einer dritten Flasche in Verbindung steht, und so können, nach Gefallen, noch mehrere Flaschen luftdicht verbunden werden. Das entwickelte Gas, oder die dunstförmige Flüssigkeit, ist nun genöthigt, durch die vorgeschlagene Flüssigkeit zu gehen, von welcher sie eingesogen wird. Was in der ersten Flasche nicht eingesogen wird, geht durch den kurzen Schenkel, welcher über der Flüssigkeit sich befindet, in die zweite Flasche über, und was hier noch nicht eingesogen wurde, nimmt die in der dritten, vierten und fünften Flasche vorhandene Flüssigkeit auf, so daß bei einer hinlanglichen Anzahl Flaschen endlich alles absorbiert wird. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so entsteht, weil das in den Flaschen und der Retorte vorhandene endlich auch eingesogen wird, ein luftleerer Raum, und nun muß das Lutum, welches die erste Röhre mit der Entbindungsgerath-

Die vollkommenen Metalloxyde werden von den vollkommen mit Sauerstoff gesättigten Säuren nicht aufgelöst, und findet ja eine Auflösung Statt, so nimmt die Säure doch nur einen geringen Theil des Metalloxyds in sich auf. Die unvollkommenen Säuren, das heißt solche, die nicht völlig mit Sauerstoff gesättigt sind, lösen die Metalloxyde sehr leicht auf. Dies ist der Fall hier. Der Braunstein ist ein vollkommenes Metalloxyd. Die Salzsäure aber ist fähig, noch einen Antheil Sauerstoff in sich aufzunehmen, wodurch oxydirte Salzsäure oder mit Sauerstoff übersetzte Salzsäure entsteht. Der seines Sauerstoffs zum Theil entledigte Braunstein löst sich nun in der Salzsäure auf, die entstandene oxydirte Salzsäure aber kann mit ihm, weil derselbe zu vollkommen oxydirt ist, keine Verbindung eingehen. Die Producte dieser Operation sind also salzsaurer Braunstein und oxydirter salzsaurer Dunst.

schaft verbindet, sogleich durchschnitten und losgemacht werden, damit die äußere atmosphärische Luft den leeren Raum ausfüllen, und das Gleichgewicht herstellen kann, Geschieht dieses nicht, so drückt die äußere Luft auf die Flüssigkeit des letzten Glases, diese steigt in das zweite über, und so wird endlich alle Flüssigkeit bis in die ersten Flaschen und die Retorte zurückgedrängt, wobei noch obendrein, in einigen Fällen, ein für den Arbeiter gefährliches Zerspringen der Retorte zu befürchten ist, auf jeden Fall aber doch die ganze Arbeit durch ihre Beendigung vereitelt wird. Selbst das Zerschneiden und Losmachen des Lutums, an der mit der Entbindungsgeräthschaft verbundenen Röhre, kann oft nicht geschwind genug geschehen. Man entgeht aber allen diesen, wenn man zwischen der Retorte und der ersten Flasche eine leere Flasche anbringt, deren Röhren zwar wie die der übrigen Flaschen beschaffen sind, welche aber noch eine dritte gerade ausgehende Röhre hat, die nach Befinden verschlossen und geöffnet werden kann. Ist die Arbeit beendigt, so braucht man bloß diese Röhre zu öffnen, durch welche die äußere Luft in die Retorte, und durch die Röhren auch in die Flaschen des Apparats eindringen kann.

Die zweite Bereitungsart, welche wohlfeiler ist, da die Darstellung der Salzsäure und die Erzeugung der oxydirten Salzsäure bei einer Arbeit geschieht, ist aus dem bereits über die Ausscheidung der Salzsäure aus dem Kochsalz gesagten leicht zu erklären. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Natrum des Kochsalzes zu Glaubersalz, und hierdurch wird die Salzsäure frey, ein Theil derselben entzieht dem Braunstein einen Theil Sauerstoff, hierdurch entsteht oxydirte Salzsäure, welche entweicht; der eines Theils seines Sauerstoffs beraubte Braunstein löst sich nun in der übrigen Salzsäure auf. Die Produkte dieser Operation werden also seyn: schwefelsaures Natrum (Glaubersalz), oxydirte Salzsäure, und salzsaures Braunsteinoxid; ist aber die Schwefelsäure im Überflusse zugesetzt worden, so wird auch schwefelsaures Braunsteinoxid vorhanden seyn.

Nicht nur der Braunstein, sondern auch andere vollkommene Metalloxyde, z. B. *Minium*, rothes Quecksilberoxyd (6) und mehrere, liefern, wenn sie mit Salzsäure behandelt werden, oxydirte Salzsäure. Die Aetiologie ist ganz der bereits gegebenen gleich, auch das so genannte Königswasser oder Goldscheidewasser besteht aus dieser Säure. Wird nämlich Salzsäure mit Salpetersäure vermischt, so entzieht die Salzsäure der Salpetersäure (29) einen Theil ihres Sauerstoffs, und es entsteht oxydirte Salzsäure; die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure bleibt als unvollkommene Säure mit in der Flüssigkeit vorhanden. Ist die Salpetersäure im Übermaße zur Salzsäure gesetzt worden, so bleibt ein Theil derselben auch im vollkommenen Zustande in der Flüssigkeit, und dann besteht das Königswasser aus oxydirter Salzsäure, vollkommener und unvollkommener Salpetersäure.

Die oxydirte Salzsäure besitzt sehr auffallende Eigenschaften: auf die beschriebene Art dargestellt, erscheint sie als Dunst, welcher sich aber schon bei einer Temperatur von 5 Grad über dem Gefrierpunkt der Reaumur'schen Scale verdichtet, und in concreter Gestalt in zitrongelber Krystallisation erscheint. Ob sie ebenfalls in völlig wasserfreyem Zustande in concreter Gestalt erscheinen kann, darüber sind mir noch keine Versuche bekannt. Für die Lungen ist dieser Dunst ein gefährliches Gift: er reizt dieselben schrecklich, es entsteht heftiges anhaltendes Husten mit Engbrüstigkeit, welches oft mit Blutspeyen vergesellschaftet ist, und wird derselbe zu wiederholten malen in großer Menge eingeathmet, so kann er eine vollkommene Lungensucht bewirken. Auf die Geruchsorgane wirkt er ebenfalls auffallend, indem er heftigen Schnupfen und Verstopfung hervorbringt. Die merkwürdigste Eigenschaft dieser Säure ist, daß sie in kurzer Zeit alle Pflanzenfarben zerstört, welche durch keinen jetzt bekannten chemischen Handgriff wieder herzustellen sind. Einige grüne Blätter, Blumen u. s. w. in diesen Dunst gebracht, verlieren in Zeit von einer Minute ihre Farbe und erscheinen weiß. Nur mit einigen Früchten, z. B. mit Aepfeln, wollte mir dies nicht vollkommen gelingen. Diese Eigenschaft die Pflanzenfarben zu zerstören, macht sie daher in technischer Hinsicht schon wichtig, indem sie zum Bleichen der leinenen Zeuge und mehrerer andern Dinge mit Vortheil angewendet werden kann. Die thierischen Theile färbt sie gelb. Mehrere Metalle z. B. Spießglanzmetall, Wismuth u. s. w., entzünden sich, wenn sie in diesen Dunst gebracht werden, mit schönem dunkelrothen Lichte; im Rückstande finden sich salzsaure Metall oxyde. Völlig trockne Kohle, so wie auch Phosphor entzünden sich in diesem Dunst ebenfalls von selbst.

Alle diese Erscheinungen gründen sich darauf, daß die Salzsäure sehr geneigt ist, einen Theil ihres Sauerstoffs an andere Körper abzusetzen, und wieder in den Zustand der gewöhnlichen Salzsäure überzugehen. Alle Pflanzenfarben, so wie überhaupt alle Stoffe des Gewächsreichs, haben den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in ihrer Grundmischung, und nur das sehr verschiedene abgeänderte Verhältniß, in welchem diese Stoffe vorhanden sind, bringt die große Menge der mannigfaltigen Produkte des Gewächsreichs hervor. Tritt nun ein Theil Sauerstoff der oxydirten Salzsäure mit den Grundstoffen der Pflanzenpigmente in Verbindung, so wird natürlich das Verhältniß derselben abgeändert, wodurch zugleich die Brechung der Lichtstrahlen modificirt wird, und folglich die vorigen Farben nicht mehr als solche erscheinen können. Zugleich werden diese Stoffe im Wasser, in Alkalien und alkalischen Erden mehr auflösbar, und können daher durch zweckmäßige Behandlung völlig von dem gebleichten Zeuge weggeschafft werden. Die Entzündung einiger Metalle in diesem Dunst entsteht ebenfalls aus dem Bestreben der oxydirten Salzsäure, einen Theil ihres Sauerstoffs abzusetzen. Die Metalle entziehen ihr denselben, und oxydiren sich schnell. Der Wärmestoff wird dabei aus dem salzsauren Dunst, und der Lichtstoff aus dem Metall entbunden, und constituiren nun, wegen der Schnelligkeit der Oxydation des Metalls, sichtbares Feuer. Die oxydirte Salzsäure ist hierdurch in gemeine Salzsäure ungeändert worden, und diese verbindet sich nun mit den entstandenen Metalloxyden; das Produkt dieser Verbrennung ist also salzsaures Metalloxyd. Bei der Verbrennung der Kohle in diesem Dunst entsteht aus dem nämlichen Grunde Kohlensäure und gemeine Salzsäure, sowie die Verbrennung des Phosphors Phosphorsäure und Salzsäure liefert.

System. Handbuch der ges. Chemie von F. A. C. Gren, Theil I. S. 820.

D. S. F. Hermbstädt's system. Grundriss der allgem. Experimentalchemie 2te Auflage, 2ter Band. S. 175. etc.

33) Acidum boracicum, Acidum Boracis, Sal sedativum Hombergi. (Boraxsäure, Hombergs Sedativ-Salz).

Man löse zwei Theile Borax in sieben Theilen Wasser auf, und setze jetzt so lange mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit merklich sauer schmeckt. Nachdem dieselbe abgekühlt ist, scheidet sich ein weißes glänzendes Salz in etwas biegsamen schuppichten Krystallen aus, welches die Boraxsäure ist. Man dampfe die Flüssigkeit so lange ab, als sich noch etwas von dem Salze ausscheidet. Man wasche das ausgeschiedene Salz so lange mit kaltem Wasser ab, bis dieses geschmacklos abläuft, und trockne es.

Der Borax ist eine Verbindung der ihm eigenthümlichen Säure mit Natron, in welcher Verbindung das Natron jedoch die Oberhand hat, und nicht völlig mit Säure gesättigt ist. Das Salz reagirt daher alkalisch. Wir erhalten den rohen Borax aus Tibet in Persien, wo er in einigen Seen gefunden wird, unter dem Namen Tinkal oder Tinkar. In diesem natürlichen Salze ist das Natrium völlig mit Boraxsäure gesättigt. Erst bei der Reinigung desselben wird Natrium im Überschuss zugesetzt, wodurch das Salz in dem Zustande erhalten wird, in welchem es uns unter dem Namen Borax bekannt ist. Es krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit zwei schmalen und vier breitem Seitenflächen, und dreiseitigen pyramidalischen Endspitzen. Die Boraxsäure hat eine sehr schwache Verwandtschaft zum Natrium, und

kann daher fast durch jede Säure davon getrennt werden. Gewöhnlich wendet man hierzu die Schwefelsäure an. Ihre Säure äußert sich durch den Geschmack fast gar nicht, allein sie neutralisirt die Alkalien und Erden, wie jede andere Säure, und röthet die Lackmustinktur. Sie ist schwer auflöslich im Wasser, und erfordert 20 Theile kaltes, von kochendem aber nur 2 $\frac{1}{2}$ Theil. Im Weingeist ist sie nur in geringer Menge auflöslich, und diese Auflösung brennt mit einer schönen grünen Flamme; Im Feuer schmilzt sie mit Verlust der Hälfte ihres Gewichts, zu einem durchsichtigen farbenlosen Glase, welches sich mit Wasser wieder auflösen, und in Krystallen darstellen läßt. Die Bestandtheile dieser Säure kennen wir noch nicht, und schließsen nur analogisch, daß sie aus einer säuerungsfähigen uns jetzt noch unbekanntem Basis und dem Sauerstoff besteht. Als Arzneymittel ist sie jetzt fast ganz aus der Mode gekommen. Bei verschiedenen chemischen und technischen Arbeiten ist sie als Fluß beförderndes Mittel anwendbar.

34) Acetum destillatum. (Destillirter Essig.)

Auch der beste rohe Essig ist mit vielen fremdartigen, nachher ausführlich zu erwähnenden, Stoffen gemischt, von welchen er am besten durch eine Destillation befreuet werden kann.

Eine geräumige gläserne Retorte wird, dreiviertel ihres Inhalts, mit rohem Essig gefüllt, ins Sandbad gelegt, mit einer Vorlage versehen, und die Destillation angefangen. Die erste übergehende Flüssigkeit ist von sehr angenehmen durchdringenden Geruch; es ist eine wahre mit Wasser verdünnte versüßte Essigsäure (89), und entsteht aus der Essig-

säure und dem dem rohen Essig zufällig beigemischten, durch die Essiggährung nicht zersetzten, Weingeist. Es folgt hierauf eine wässerichte Flüssigkeit, welche etwa den 10ten Theil des angewendeten rohen Essigs beträgt, und äußerst wenig sauer schmeckt; sie besteht fast aus bloßem Wasser, welches eher als die etwas feuerbeständigere Essigsäure übergegangen ist, und weggegossen werden kann. Nach und nach wird die übergehende Flüssigkeit merklich saurer, und ist als eine mit vielem Wasser verdünnte Essigsäure zu betrachten. Je länger die Destillation fortgesetzt wird, desto stärker und saurer wird die übergehende Flüssigkeit, und muß nun, um einen gleichförmigen destillirten Essig zu erhalten, mit der vorher übergegangenen schwächern vermischt werden. Die Destillation wird fortgesetzt, bis ungefähr der achte Theil des angewandten Essigs noch in der Retorte rückständig ist, und die übergehende Säure einen brenzlichen Geruch zeigt. Es ist nothwendig, besonders gegen das Ende der Destillation, sehr behutsam mit dem Feuer umzugehen, weil man durch zu starkes Feuer den Zeitpunkt, wo der Essig brenzlich überzugehen anfängt, weit früher herbeiführt, und hierdurch den stärksten und besten Theil des Destillats verliert. Der Rückstand in der Retorte ist eine schwarze dickliche Flüssigkeit, von unangenehmen brenzlichen Geruch, und sehr sauren Geschmack; sie führt den Namen *Sapa Aceti*.

Die Destillation des Essigs aus gläsernen Gefäßen, ist freilich am mehresten zu empfehlen, weil man dadurch vor jeder Verunreinigung des Destillats gesichert ist. Indefs ist dieselbe für den Apotheker, welcher den destillirten Essig zu so vielen Präparaten braucht, äußerst beschwerlich, und fast gar nicht anwendbar, indem derselbe, um sich dreißig bis vierzig Quart destillirten Essig zu verschaffen, die Destillation wenigstens 6 bis 8 mal unternehmen

müßte, und diese Mühe, nebst den sehr beträchtlichen Kosten der verschwendeten Feuermaterialien, wird ihm nicht vergütet. Die neue Preussische Pharmacopoe erlaubt daher zur Destillation des Essigs sehr gut verzinnte Blasen und Helme, mit einer Kühlgeräthschaft aus reinem englischen Zinne, und in der That ist auch mit dieser Geräthschaft für die Verunreinigung des Essigs durch metallische Theile wenig zu fürchten.

Der rohe Essig besteht aus der Essigsäure mit vielen wässerichten Theilen, wozu noch Schleim, Extractivstoff, zuweilen unzersetzter Weingeist und Zuckerstoff, Weinstein, Weinsteinsäure, Kleesäure, Aepfelsäure u. dgl. zu rechnen sind. Um ihn von allen diesen fremden Stoffen zu befreuen, kennen wir bis jetzt keinen andern Weg, als die Destillation; die Essigsäure ist flüchtig, und geht daher in Verbindung mit dem Wasser über. War etwas unzersetzter Weingeist zugegen, so wird dieser, als die flüchtigste Flüssigkeit, in Verbindung mit etwas Essigsäure und wässerichten Theilen, zuerst übergehen. Gegen Ende der Destillation erleiden die dem Essig beygemischten verbrennlichen Stoffe durch die Hitze eine Zersetzung, es wird brenzliches Öl erzeugt; dieses geht in Verbindung mit der Essigsäure über, und verunreinigt dieselbe. Dieses zu verhüten, soll man nach Stahl *) die Destillation unterbrechen, dem Rückstande in der Blase Wasser zusetzen, und von neuem destilliren, wodurch freilich das Brenzlichtwerden des Destillats zum Theil verhindert, allein auch ein sehr wässerichter und schwacher destillirter Essig erhalten wird. Weit vorzüglicher ist die vom Herrn Prof. Lovitz vorgeschlagene Methode**), nach welcher dem rohen Essig $\frac{1}{5}$ seines

*) Man sehe Pharmacol. von F. A. C. Gren, 2. Th. pag. 21.

**) Man sehe Hahnemanns Apothekerlexicon.

Gewichts ausgeglühete gepulverte Kohlen zugesetzt werden. Man hat durch diesen kostenlosen Zusatz den Vortheil, den Essig zwar nicht ganz bis zur Trockne, aber doch bis auf einen sehr geringen Rückstand abdestilliren zu können, ohne das Destillat brenzlich zu erhalten; doch ist auch hier gegen das Ende der Destillation behutsame, aber auch nicht zu schwache, Feuerung zu empfehlen. Die zuletzt übergehende Essigsäure ist, wegen ihrer grössern Feuerbeständigkeit als die des Wassers, weit stärker und concentrirter; sie bleibt aber bei der gewöhnlichen Destillation größtentheils mit dem Rückstande im Destillirgefäße vermischt zurück, und geht deshalb verloren*), weil sie mit zu vielen brenzlichen Theilen verunreinigt, und daher gar nicht brauchbar ist. Bei der *Lo vit z i s c h e n* Methode wird dieselbe weit später mit brenzlichen Theilen verunreinigt, und kann daher fast größtentheils mit übergetrieben werden. In wie fern die Kohle hier das Brenzlichwerden des Destillats verhindert, ist noch nicht entschieden, wir kennen bloß ihre Eigenschaft, verschiedene gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben, und ihnen verschiedene fremdartige Gerüche zu benehmen, allein die Ursache dieser Wirkung ist bis jetzt noch unbekannt, so mannigfaltige Erklärungen auch darüber vorhanden sind.

*) Ich habe diesen Rückstand, mit Natron gesättigt, mit dem größten Nutzen zur Bereitung des Essigäthers (29) anwenden sehen. Der Aether war vortreflich, und ohne allen unangenehmen brenzlichen Geruch. Am besten gelang es, wenn die schmutzige Lauge des essigsäuren Natrons vorher mit etwas Kohlenpulver gekocht, filtrirt, und zur möglichsten Trockenheit gebracht, und die Schwefelsäure in etwas grössern, als dem gewöhnlichen Verhältnisse angewendet wurde. Ich habe diese Arbeit nach Herrn *Klingers* Methode, selbst wiederholt, und sie ist mir recht gut gelungen, nur muß der Aether wie gewöhnlich rectificirt werden.

Die Güte eines destillirten Essigs hängt zum Theil mit von der Reinheit desselben in seinem rohen Zustande ab. Die Essigbrauer pflegen nemlich denselben, mit verschiedenen scharfen zum Theil flüchtigen, zum Theil feuerbeständigen Stoffen, eine größere Schärfe zu geben; sind diese Stoffe flüchtig, so wird auch der destillirte Essig damit verunreinigt seyn, welches schwer zu entdecken ist. Ich nehme aber hier Gelegenheit, die von Hermbstädt *) angegebene Prüfungsmittel des rohen Essigs in möglichster Kürze zu erwähnen.

Zur Entdeckung der Schwefelsäure, mit welcher der Essig oft verfälscht ist, dient die salpetersaure Baryterde **). Sie zeigt den geringsten schwefelsauren Gehalt an: indem sich die Baryterde mit der Schwefelsäure zu einem weissen höchst unauflöslichen Niederschlag verbindet.

Das essigsäure Bley (55) macht einen Niederschlag auch in dem besten Weinessig, indem weinsteinsaures Bley entsteht. Ob der Niederschlag schwefelsaures oder weinsteinsaures Bley ist, entscheidet ein Zusatz von reiner Salpetersäure (11); das weinsteinsaure Bley wird dadurch aufgelöst, das schwefelsaure Bley aber bleibt unauflöst zurück. Ist der Essig mit ätzenden Pflanzenstoffen, z. B. Capsicum annuum, Anthemis Pyrethrum u. s. w. verfälscht, so findet man dieses, indem man die Oberlippe des Mundes mit dem zu prüfenden Essig, die Unterlippe aber mit einem vorhandenen sehr reinen Essig bestreicht. Wenn nach einigen Minuten beide Lippen trocken sind, so zeigt sich an der mit verfälschtem Essig bestrichenen ein Brennen

*) Man sehe Berl. Jahrbuch der Pharmacie 1798.

***) Sie wird mittelst der Salpetersäure, wie die essigsäure Baryterde (S. 6 Anmerkung) bereitet; sie ist leicht krystallisirbar.

nen, welches an der mit reinem Essig bestrichenen nicht bemerkbar ist. Zweitens findet man diese Verfälschung, wenn man etwas von dem zu prüfenden Essig zur Extractconsistenz verdunstet; war er mit ätzenden Stoffen geschärft, so hat der Rückstand einen brennenden Geschmack. Sollte für den Weinessig ein wohlfeileres Bier- oder Obstessig substituirt worden seyn, so findet man dieß durch Verdunsten des Essigs zur Trockne, und Verbrennung des Rückstandes. Zeigt dieser verbrannte Rückstand durchs Auslaugen einigen Kaligehalt, so war es Weinessig, ist dies aber nicht der Fall, so war es Bier- oder Obstessig. Der Weinessig enthält nämlich Weinstein, welcher durch das Verbrennen zersetzt wird, und Kali zurückläßt. Bier- und Obstessig können zwar Aepfel- und Weinstein säure (39) enthalten, aber keinen Weinstein; folglich können sie auch kein Kali durch diese Behandlung liefern. Der destillirte Essig kann sehr rein seyn, obgleich von weniger Stärke, wenn er auch aus einem verfälschten rohen Essig bereitet wurde. Seine Fehler bestehen mehrentheils in zu großer Schwäche, und brenzlichem Geruch; dieß zeigt Geschmack und Geruch. Ein Gehalt an Kupfer, welcher dadurch entsteht, wenn die Destillation in schlecht verzinneten, oder wohl gar kupfernen Blasen unternommen wird, entdeckt sich durch Zusatz von kaustischem Salmiakgeist (61), welcher eine blaue Farbe hervorbringt. Das Ammonium schlägt nämlich das Kupferoxyd aus dem Essig nieder, wird es aber im Überschufs zugesetzt, so löst es den entstandenen Niederschlag wieder auf, und färbt die Flüssigkeit blau. Hierdurch kann der allergeringste Kupfergehalt ausgemittelt werden, und es ist wohl die nöthigste Probe, welche man mit dem destillirten Essig vorzunehmen hat. Schwefelsäure wird er schwerlich enthalten, auch wenn der rohe Essig damit verfälscht gewesen wäre, da diese weit feuerbeständiger, als

die Essigsäure ist. Indefs laßt sich dieselbe, wie schon erwähnt ist, durch essigsäures Blei sehr leicht finden, wobei ein entstehender Niederschlag nicht erst mit Salpetersäure zu behandeln ist, indem in dem destillirten Essig keine Weinsteinsäure vorhanden seyn kann.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb.
S. 275.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1ten Theils
2te Abth.

35) Acetum concentratum, Acetum destillatum concentratum, Spiritus Aceti. (Concentrirter Essig, Essiggeist.)

Die neue preussische Pharmacopoe liefert hierzu eine Vorschrift, welche vor allen andern den Vorzug verdient, da der auf diese Art bereitete concentrirte Essig, man mag zu seiner Bereitung starken oder schwachen Essig anwenden, immer eine bestimmte Stärke erhalten muß.

Ein Pfund trocknes kohlen-säures Kali (65) wird mit destillirtem Essig (34) völlig gesättigt; die erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt, bis zu vierzig Unzen abgedampft, in eine Retorte gebracht, und hierauf zwölf Unzen concentrirte Schwefelsäure (25), welche vorher mit acht Unzen Wasser verdünnt worden ist, zugesetzt. Hierauf wird der Hals der Retorte, von der anhängenden Schwefelsäure dadurch befreiet, daß noch vier Unzen destillirtes Wasser so in die Retorte gegossen werden, daß sie die Seitenwände des Halses zugleich mit abspülen. Die Retorte wird ins Sandbad gebracht, mit einer geräumigen Vorlage versehen, und die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt.

Ein auf diese Art bereiteter concentrirter Essig ist, in so fern als er zum medicinischen Gebrauch bestimmt ist, und hier der Arzt eine immer gleich concentrirte Säure verlangen kann, allen andern vorzuziehen. Ein Pfund Kali erfordert zu seiner Sättigung eine bestimmte Menge concentrirter Essigsäure, und wird dasselbe nur in seinem gewöhnlichen trocknen Zustande angewendet, wie es in jeder Officin seyn muß, so wird es auch immer nur eine und die nemliche Menge Säure in sich aufnehmen. Gesetzt, ein Pfund Kali carb. siccum brauche zu seiner Sättigung 12 Unzen der allerconcentrirtesten, völlig wasserfreyen Essigsäure (welches bloß willkührlich angenommen ist), so wird es, wenn dasselbe mit destillirtem Essig gesättigt wird, nicht immer gleiche Quantitäten desselben zu seiner Sättigung brauchen, sondern es wird die nöthige Menge des destillirten Essigs mit seiner Stärke in genauem Verhältniß stehen. Es ist daher, die Mühe des längern Evaporirens abgerechnet, ganz gleichgültig, ob der Apotheker zur Sättigung seines Kali einen schwachen oder starken destillirten Essig anwendet, da er immer eine Menge annehmen muß, in welcher die angenommenen zwölf Unzen der stärksten Essigsäure vorhanden sind: ob diese nun in 10 oder in 50 Quart enthalten sind, hat auf das Präparat keinen Einfluß, da die gesättigte Lauge bis zu 40 Unzen evaporirt werden muß.

Die Essigsäure hat eine nähere Verwandtschaft zum Kali, als die Kohlensäure, welche vorher mit ihm verbunden ist; sie verbindet sich daher mit dem Kali und treibt die Kohlensäure aus, welche unter Aufbrausen entweicht. Die Lauge enthält nach völliger Sättigung essigsäures Kali. Wird nun diese Lauge, nachdem sie bis zu vierzig Unzen evaporirt ist, mit verdünnter concentrirter Schwefelsäure übergossen, so verbindet sich die

Schwefelsäure, welche die Essigsäure, in ihrer Verwandtschaft zu den Alkalien, weit übertrifft, mit dem Kali, wodurch die Essigsäure ausgeschieden wird. Diese läßt sich, wegen ihrer beträchtlichen Flüchtigkeit, mit den Wasserdämpfen zugleich überdestilliren, und stellt nun eine mit Wasser verdünnte Essigsäure dar. Der Rückstand in der Retorte ist schwefelsaures Kali. Es sind bei dieser Arbeit gewisse Vortheile zu beobachten, welche, wenn es dem Arbeiter um eine reine, nicht brenzliche Säure zu thun ist, in folgenden bestehen.

Man muß sich wohl hüten, das Feuer gegen das Ende der Destillation nicht zu sehr zu verstärken. Es ist leicht möglich, daß einige Drachmen essigsaurer Kali, welche der Zersetzung durch Schwefelsäure *) entgangen sind, mit dem schwefelsauren Kali zurück bleiben; wird nun zu Ende der Destillation die Hitze zu sehr verstärkt, so wird die mit dem Kali gebundene Essigsäure zersetzt; es entsteht brenzlichtes Öhl, welches das im Kolben befindliche Destillat verunreinigen und brenzlicht machen würde. Dieses zu verhüten, thut man wohl, wenn fast alles übergegangen, und der Rückstand in der Retorte schon ziemlich trocken ist, mit einer neuen zu vertauschen, wo nun, im Fall ja etwas brenzlichtes Öhl übergehen

*) Die Vorschrift der neuen pr. Pharm. ist zwar so eingerichtet, daß alles essigsaurer Kali zersetzt werden muß. Da aber die Schwefelsäure auch nicht im Ueberschuß zugesetzt werden darf, und auch die sehr concentrirte aus verschiedenen Fabriken verschiedene Grade der Stärke haben kann, so ist es leicht möglich, daß bey der genauesten Arbeit, entweder ein unbedeutendes Plus oder Minus der Schwefelsäure Statt finden kann, wo dann im letztern Fall ein kleiner Theil des essigsaurer Kali's unzersetzt bleiben wird. Dieses zu verhüten, hatte auch das spec. Gewicht der Schwefelsäure vorgeschrieben werden müssen, welches aber dem ungeübten Arbeiter Schwierigkeiten verursachen könnte.

hülte, doch das schon erhaltene Destillat vor Verunreinigung gesichert ist. Doch ist eine so starke Hitze auch gegen das Ende nicht einmal nöthig.

(Man kann indessen so wohl die Bildung der brenzlichen Essigsäure, als auch die Erzeugung einer schwefelichen Säure, welche oft Statt findet, dadurch verhüten, daß man der mit destillirtem Essig neutralisirten Flüssigkeit von einem Pfunde Kali, 8 Unzen fein zerriebnen Braunstein vor der Destillation zusetzt, welcher, durch seinen Gehalt an Sauerstoff, die Bildung der schwefelichen Säure verhütet, und so allemal eine reine Essigsäure in die Vorlage übergehen läßt. H.)

Eine andere Methode, die Essigsäure ziemlich concentrirt zu erhalten, besteht darin, daß man den destillirten Essig einer starken Frostkälte aussetzt; dies geschieht am besten in flachen irdenen Geschirren von Fayence, Steingut, oder Porcellan. Es wird hierbei das Wasser coagulirt oder in Eis verwandelt, da hingegen die Säure einen weit stärkern Grad der Kälte auszuhalten im Stande ist, ehe sie in einen starren oder concreten Zustand übergeht. Man setzt den destillirten Essig in leicht bedeckten irdenen Geschirren der Kälte aus; hat sich eine ziemliche Eiskruste gebildet, so durchstößt man diese, läßt die unter derselben befindliche Flüssigkeit in ein andres Gefäß ablaufen, und stellt sie von neuem der Einwirkung der Kälte aus, wo man denn wie vorher verfährt, und diese Arbeit so lange fortsetzt, bis sich keine feste compacte Eiskruste mehr bildet. Diese Methode ist für den Chemiker, welcher bloß eine etwas verstärkte Essigsäure wünscht, ohne gerade den Concentrationspunkt derselben genau zu wissen, recht gut anwendbar. Aber nicht so für den Apotheker; denn es ist nicht möglich bey dieser Arbeit, ohne weitläufige hydrostatische Abwiegungen, den Grad der Concentration dieser Säure zu erfahren;

noch weniger aber derselben eine sich immer gleich bleibende Stärke zu verschaffen. Übrigens geht auch zuletzt, wo sich das Eis nur sehr locker und musartig zeigt, eine große Menge demselben anhängende Essigsäure verloren. Es ist daher die erstere von der preussischen Pharmacopoe vorgeschriebene Methode dieser letztern sehr vorzuziehen.

Die Güte der concentrirten Essigsäure besteht hauptsächlich darin, daß sie keinen brandigen Geruch hat, welcher, wie schon oben bemerkt ist, von einem zu starken Feuer gegen Ende der Destillation herrührt. Man kann ihr diesen Geruch, wenn er zu auffallend seyn sollte, durch eine Rectification über den zosten Theil ihres Gewichts ausgeglühete gepulverte Kohlen benehmen. Sie muß einen starken durchdringenden Geruch und Geschmack besitzen, und durch die Auflösung des essigsauren Bleyes, oder des essigsauren Baryts*), (so wie des

*) Es ist dem Apotheker nicht nur Pflicht, die officinellen chemischen Praeparate gut zu verfertigen, sondern auch sich diejenigen gegenwirkenden Mittel (Reagentia) zu bereiten, durch welche er die Güte seiner Praeparate erforschen kann. Ich werde daher in vorkommenden Fällen, wo nicht officinelle chemische Praeparate zur Erforschung der Güte der Arzneymittel angewandt werden müssen, die Bereitung derselben in so kurz und deutlich als möglich gefassten Noten beyfügen, und darauf hindeuten. Die essigsaure Baryterde wird bereitet, indem man die zur Bereitung der salzsauren Baryterde (22) nöthige kohlensaure Baryterde in concentrirter Essigsäure auflöst, und die Auflösung filtrirt: sie ist nicht leicht krystallisirbar, doch laßt sie sich, nach Buchholz, krystallisiren, wenn man die hinlänglich abgedunstete Lauge der freiwilligen Verdunstung an der Sonnenwärme überlaßt. (S. Journal der Pharmacie von D. J. B. Tromsdorff, 1ter Band, 2tes Stück, S. 77. ff.) Doch ist dies als Reagens entbehrlich, und man braucht sich bloß die Auflösung zu bereiten.

schwefelsauren Silbers II.) keine Trübung erleiden. Im erstern Fall ist sie mit Schwefelsäure verunreinigt, von welcher man sie am besten dadurch reinigt, daß man ihr so lange eine Auflösung der essigsäuren Baryterde zusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; sie wird hierauf von neuem einer Destillation bis zur Trockne unterworfen, und ist jetzt zum medicinischen Gebrauch anwendbar. Herr D. Leonhardi schlägt vor, die mit Schwefelsäure verunreinigte Essigsäure über reine Thonerde zu rectificiren, mit welcher die Schwefelsäure sich verbindet, die Essigsäure aber nicht. Siehe Macquers chem. Wörterbuch, 2ter Theil, S. 111. (Im zweyten Fall ist sie mit Salzsäure verunreinigt, welche gemeiniglich aus dem Kali vorzüglich dann abzustammen pflegt, wenn solches aus Potasche bereitet war. Von der beygemengten Salzsäure kann die Essigsäure nur durch essigsäures Silber befreyt werden; wobei das Silberoxyd sich mit der Salzsäure verbindet, und als salzsaures Silber unauflöslich zu Boden fällt, die reine Essigsäure hingegen durch den Weg der Destillation abgeschieden werden kann. H.)

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, 1800.

36) *Acidum aceticum, Acetum concentratissimum, Spiritus Aceti concentratissimus, Acetum Vini radicum, Alcohol aceti, Acetum radicale.* (Essigalkohol, reine Essigsäure, radicaler Essig.)

Ich wähle unter den mannigfaltigen Vorschriften zur Bereitung dieser Säure nur die vorzüglichsten aus. Ein Theil trocknes essigsäures Kali (66) wird in einer gläsernen Retorte mit einem halben Theil

concentrirter Schwefelsäure (25) übergossen, welches, um den Hals der Retorte nicht mit Schwefelsäure zu verunreinigen, am besten so geschieht, daßs man die Schwefelsäure durch eine gläserne Röhre, welche bis in die Wölbung der Retorte reicht, einträgt. Es wird eine trockene Vorlage genau anlutirt, und die Destillation bei anfangs mäßigem, gegen das Ende verstärkten Feuer unternommen. Die auf diese Art erhaltene Essigsäure ist sehr concentrirt, von äußerst durchdringendem Geruch und Geschmack. Mehrentheils aber ist sie mit unvollkommener Schwefelsäure (schwefelichter Säure) verunreinigt, wovon sie, nach Hermbstädt*), durch nochmalige Rectification über den 8ten Theil ihres Gewichts Braunstein gereinigt werden kann. Westendorf**) schlägt zur Bereitung dieser Säure, statt des essigsauren Kali's, das krystallisirte essigsaure Natron (73) vor. Trocknes und an der Luft zerfallenes würde hier den Vorzug verdienen, indem es weniger wässerichte Theile enthält.

Völlig trockner weißer Bleyzucker (55), mit der Hälfte concentrirter Schwefelsäure übergossen, liefert ebenfalls eine sehr starke Essigsäure, welche indess doch auf keinen Fall zum innerlichen Gebrauch zu empfehlen ist, da dieselbe meinen Erfahrungen zufolge, auch bei der größten Sorgfalt, bei ihrer Bereitung, bleyhaltig ist.***).

*) Man sehe dessen Experimentalpharm. 2te Aufl. 3ter Band. 1208.

**) Jo. Christoph Westendorf Diss. de optima acetum concentratum ejusdemque naphtham conficiendi ratione, Götting. 1772. 4.

***) Ich habe aber dadurch eine vortreffliche und chemisch reine Essigsäure erhalten, daßs ich in eine Auflösung des Bleyzuckers so lange Natrum carb. (72) goß, bis diese schwach prädominirte; die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne evaporirt, von neuem mit Wasser aufgelöst und

Die älteste Methode sich eine sehr concentrirte Essigsäure zu verschaffen, bestand darin, daß man krystallisirten Grünspan *) in einer Retorte mit Vorlage der Glühhitze aussetzte. Die Essigsäure wird durch die Hitze von dem Kupferoxyd losgerissen, und geht in die Vorlage über; sie ist jederzeit kupferhaltig, und deshalb gar nicht zum innerlichen Gebrauch anwendbar; sie führt den Namen *Acetum radicale*, *Spiritus aeruginis*, *Spiritus Veneris*.

Die allerconcentrirteste Essigsäure wird nach der Vorschrift der neuen preuß. Pharmacopoe erhalten. Zwölf Theile schwefelsaures Kali (*Tartarus vitriolatus*) werden mit sechs Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt worden ist, übergossen, die Mischung wird bis zur Trockne evaporirt, und hierauf eine Zeit lang einer etwas stärkeren Hitze ausgesetzt, um alle noch anhängende Feuchtigkeit zu

filtrirt, wobei sich auf dem Filter jederzeit etwas rückständiger Bleykalk fand. Die filtrirte Flüssigkeit gab auch mit den empfindlichsten Reagentien keinen Bleygehalt zu erkennen; ich sättigte das wenig prädominirende Natrium noch mit destillirtem Essig, dampfte die Flüssigkeit bis zur Trockne ab; das trockne essigsäure Natrium wurde noch einige Wochen in Trockenofen gestellt, um es zur möglichsten Trockne zu bringen, und jetzt mit der Hälfte seines Gewichts sehr concentrirter Schwefelsäure destillirt. Ich erhielt wie schon erwähnt eine äußerst concentrirte völlig reine Essigsäure, welche bei weitem nicht so hoch zu stehen kam, als wenn ich zu Bereitung des essigsäuren Natrons den destillirten Essig angewendet hatte.

*) Dieses unter den Namen *Flores aeruginis* officinelle Kupfersalz besteht aus Essigsäure und Kupferoxyd. Es kann in den Apotheken nicht wohl selbst bereitet werden, indem die Krystallisation desselben nur im Großen gut gelingt. Die berühmtesten Fabriken, wo dieses Salz nebst dem Grünspan bereitet wird, sind in Montpellier.

verjagen. Die völlig trockene Salzmasse wird in einem steinernen Mörser sehr fein zerrieben, mit neun Theilen an der Luft zerfallenen völlig trocknen essigsäuren Natrum innig gemengt, und in einer Retorte, welche mit einer festlutirten Vorlage versehen ist, bei mäßig starkem Feuer einer Destillation unterworfen. Durch dieses Verfahren erhält man eine von aller Wässrigkeit freye Essigsäure. Es ist hier ebenfalls nothwendig, gegen das Ende der Destillation, die Vorlage zu wechseln (35), um, wenn ja etwas unzersetztes essigsäures Natrum vorhanden seyn sollte, welches durch die gegen Ende der Destillation besonders zu verstärkende Hitze zersetzt werden, und empyreumatisches Oehl erzeugen könnte, das vorher übergegangene Destillat nicht mit der hierdurch brenzlicht werdenden Säure zu verunreinigen.

Bei der ersten Methode, nach welcher diese Säure aus dem essigsäuren Kali durch Schwefelsäure ausgetrieben werden soll, verbindet sich die Schwefelsäure wegen ihrer nähern Verwandtschaft zu den Alkalien mit dem Kali, wodurch die Essigsäure ausgeschieden, und durch die Hitze übergetrieben wird. Bei den mehresten Destillationen der Essigsäure, wo concentrirte Schwefelsäure und essigsäure Alkalien angewendet werden, erzeugt sich zuweilen unvollkommene Schwefelsäure (schwefelichte Säure), wobei jederzeit der Rückstand in der Retorte von bräunlicher oder gelblicher Farbe sich finden wird. Die Essigsäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; sie ist aber nach den neuern Entdeckungen fähig, noch einen Antheil Sauerstoff in sich aufzunehmen, wodurch zugleich etwas Kohlenstoff ausgeschieden wird. Ist nun zufällig etwas überschüssige Schwefelsäure vorhanden, so entzieht die Essigsäure derselben einen Theil ihres Sauerstoffs, und die Schwefelsäure wird unvollkommen; in diesem Zustande ist sie weit flüchtiger, und geht daher mit der

Essigsäure zugleich über; der durch den Zutritt des Sauerstoffs aus der Essigsäure abgeschiedene Kohlenstoff färbt den Rückstand in der Retorte, welcher, wie schon erwähnt, schwefelsaures Kali ist, etwas dunkler. Doch ist die bräunliche Farbe des Rückstandes kein Beweis für die Verunreinigung der Essigsäure mit unvollkommener Schwefelsäure; sie kann auch gerade aus der entgegengesetzten Ursache entstehen. Ist nemlich zu wenig Schwefelsäure vorhanden, folglich etwas essigsäures Alkali unzersezt geblieben, so wird dieses gegen Ende der Destillation durch die Hitze zersetzt. Die in ihm enthaltene Essigsäure wird zerlegt; es bildet sich kohlen-saures Gas, Wasser, brenzlichtes Öl (65), brenzlichte Säure und ein Theil Kohlenstoff wird ausgeschieden, welcher dem Rückstande eine braune Farbe ertheilt; das brenzlichte Öl und die brenzlichte Essigsäure aber gehen mit der reinen Essigsäure zugleich über, und ertheilen ihr den brandigen Geruch. Diesen beiden Fehlern kann nur durch eine Rectification der Säure über den achten Theil ihres Gewichts Braunstein abgeholfen werden. Der Braunstein ist nemlich ein vollkommenes natürliches Metalloxyd, welches den Sauerstoff fast im Übermaafs enthält. Dieses vollkommene Metalloxyd kann sich in vollkommener (das heisst, völlig mit Sauerstoff gesättigter) Säure nicht auflösen; daher geht auch die Essigsäure keine Verbindung mit demselben ein; enthält sie aber unvollkommene Schwefelsäure (schwefelichte Säure), so entzieht diese dem Braunstein einen Antheil Sauerstoff, sie wird dadurch zur vollkommenen Säure, der Braunstein aber, welcher hierdurch einen Theil seines Sauerstoffs verloren hat, ist nun fähig, mit derselben in Verbindung zu treten, es entsteht schwefelsaurer Braunstein, welcher in der Retorte zurückbleibt, und die Essigsäure geht rein herüber. Hat hingegen die Essigsäure einen brandigen Geruch,

so ist eben dieses Verbesserungsmittel anzuwenden. Der Geruch rührt von dem in ihr enthaltenen braudigen Öhl her, welches aus Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa Sauerstoff besteht. Dieses Öhl wird durch den Braunstein zerlegt, indem der Kohlenstoff desselben dem Braunstein einen Antheil seines Sauerstoffs entzieht, und Kohlensäure bildet; der Wasserstoff verbindet sich ebenfalls mit Sauerstoff, und es entsteht Wasser: die Essigsäure geht daher rein herüber, und die Kohlensäure entweicht in Gasgestalt.

Alles hier gesagte findet so wohl bei der Destillation der Essigsäure, aus dem essigsäuren Kali, als aus dem essigsäuren Natrium Statt, nur mit dem Unterschiede, daß im letztern Fall der Rückstand in der Retorte schwefelsaures Natrium oder Glaubersalz ist.

Bei der Destillation der Essigsäure, aus dem essigsäuren Kupfer, kann keine Verunreinigung mit Schwefelsäure Statt finden, weil keine vorhanden ist, wohl aber ist die Säure jederzeit kupferhaltig. Einen überzeugenden Beweis, daß die Essigsäure wirklich fähig ist, noch einen Antheil Sauerstoff in sich aufzunehmen, wodurch Kohlenstoff aus ihr abgeschieden wird, liefert diese Operation, denn der Rückstand in der Retorte ist fast ganz metallisches Kupfer. Da aber in dem essigsäuren Kupfer das Kupfer nicht metallisch, sondern mit Sauerstoff verbunden, als Oxyd vorhanden ist, so scheint hieraus zu folgen, daß die Essigsäure dem Kupferoxyd den Sauerstoff entzogen habe, wodurch ein Theil Kohlenstoff aus ihm abgeschieden wurde; welcher sich auch jederzeit im Rückstande in der Retorte findet.

Die Herren Adet und P é r é s *) schienen durch Versuche dargethan zu haben, daß die Essigsäure

*) Man sehe allgem. Journal der Chemie von A. N. Scherer 2ten Bandes 2tes Heft.

keine Modification ihrer Bestandtheile ohne eine völlige Zersetzung zu erleiden fähig sey. Sie erklärten sich die Erscheinungen bei der Destillation der Essigsäure aus dem essigsäuren Kupfer dadurch, daß ein Theil der Essigsäure wirklich zerlegt werde, wo sich nun der ausgeschiedene Kohlen- und Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kupfers zu Kohlensäure und Wasser verbinde, wodurch natürlich das Kupfer, da es seines Sauerstoffs fast ganz beraubt werde, sich dem metallischen Zustande nähern, oder ganz metallisch erscheinen müsse, allein Chaptal **) hat durch sehr entscheidende Versuche bewiesen, daß die gewöhnliche Essigsäure, welche er essigte Säure nennt, wirklich fähig sey, eine grössere Menge Sauerstoff in sich aufzunehmen, und hierdurch in einen Zustand versetzt zu werden, in welchem sie sich in mancher Hinsicht von der gewöhnlichen im Essig enthaltenen Säure unterscheidet. Indem sie aber hier mehr Sauerstoff aufnimmt, scheidet sich zugleich ein großer Theil Kohlenstoff aus ihr ab, welcher sich jederzeit in dem Rückstande findet. Da aber bei allen bisher erklärten Methoden, die Essigsäure zu erhalten, die Gegenwart des Wassers nie ganz verhindert werden kann, indem auch die allerconcentrirteste Schwefelsäure noch Wasser enthält, so ist zur Darstellung einer so viel als möglich wasserfreyen Essigsäure, die in der neuen preuss. Pharmacopoe gegebene Vorschrift am mehresten zu empfehlen.

Der Vortheil besteht darin, daß man dadurch die Schwefelsäure von allen ihr anhängenden Wassertheilen befreyen kann. Das schwefelsaure Kali ist fähig, sich mit der Schwefelsäure im Ueberschuss zu verbinden, woraus ein sehr leicht im Wasser auflösliches Salz entsteht. Dieses Salz läßt seine überschüssige Säure auch bei einer Hitze, welche nahe

**) Man sehe eben daselbst 12tes Heft.

ans Rothglühen gränzt, nicht fähren, ob es gleich dadurch von aller anhängenden Feuchtigkeit befreyet werden kann. Mengt man nun dieses durch starke Hitze getrocknete Salz mit völlig trockenem essigsäuren Natrum, so verbindet sich die überschüssige Säure desselben mit den Natron, es entsteht Glaubersalz, und die Essigsäure wird, da sie hier keine Wäsrigkeit findet, im möglichst concentrirtesten Zustande ausgeschieden. Der Rückstand in der Retorte ist begreiflich bloß neutralisirtes schwefelsaures Kali (Tartarus vitriolatus) und schwefelsaures Natrum (Glaubersalz). Alles bereits über die Destillation und Reinigung der Essigsäure gesagte ist auch auf die hier zu erhaltende Säure anwendbar.

Die Proben auf die Güte der Essigsäure sind so mannigfaltig, als ihre Verunreinigung vielfach möglich ist.

Sie darf keinen brandigen Geruch und Geschmaack haben; beides äufsert sich von selbst.

Auf Schwefelsäure kann sie durch essigsäure Baryterde (1. Anmerk.), (auf Salzsäure aber durch schwefelsaures Silber H.) wie schon bei dem concentrirten Essig erwähnt worden, geprüft werden.

Ob sie kupferhaltig ist, im Fall sie ein gewissenloser Arbeiter aus krystallisirtem Grünspan destillirt hätte, zeigt der wässerichte kaustische Salmiakgeist (21). Einen Bleygehalt, im Fall sie aus Bleyzucker destillirt wäre, verräth am zuverlässigsten die Hahnemannsche Weinprobe (27). Der in derselben vorhandene Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) hat nemlich eine große Verwandtschaft zum Bley. Er entzieht dasselbe der Essigsäure und bildet damit Schwefelwasserstoff haltiges (hydrothionsaures) Bley, welches als ein brauner Niederschlag erscheint.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1ten Theils
1te Abtheil.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800, 2ter Th. S. 21.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil.

27) *Acidum oxalicum*, *Acidum Salis acetosellae*,
seu Acetosae. *Acidum Sacchari*.
(Kleesäure, Sauerkleesäure, Zu-
kersäure.)

Zwar ist diese Säure bis jetzt für sich nicht officinell, wohl aber mit Kali verbunden, unter dem Namen Sauerkleesalz (*Oxalium, Salacetosellae*), in welchem Zustande wir sie durch die Krystallisation aus einigen Pflanzensäften erhalten. Die Säure prädominirt in diesem Salze, wie die Weinstein-säure (39) im Weinstein. Da diese Säure als Reagens gebraucht wird, so ist die Kenntniß ihrer Bereitung dem Apotheker nothwendig. Und ich gehe sie besonders deshalb hier etwas weitläufig durch, weil ich oft genöthigt seyn werde, auf die Erscheinungen bei ihrer Bereitung durch die Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure hinzuweisen. Aus dem Sauerkleesalze kann die Säure abgeschieden werden, wenn man dasselbe vorher völlig mit Kali oder Ammonium neutralisirt, und hierauf so viel von einer Auflösung des essigsäuren Bleyes (55) oder der essigsäuren Baryterde (35) zusetzt, als sich noch ein Niederschlag zeigt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und hierauf der Niederschlag einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag ist nun entweder kleesaures Bleyoxyd oder kleesaure Baryterde; aus dieser muß die Kleesäure durch Schwefelsäure geschieden werden. Um hierbey das richtige Verhältniß der

Schwefelsäure zu treffen, weil ein Überschufs derselben die Kleesäure verunreinigt, sind folgende Vorarbeiten nöthig.

Man löse 100 Gr. essigsäures Bley (Bleyzucker 55) in destillirtem Wasser auf; hierauf wiege man eine beliebige Menge Schwefelsäure genau ab, und verdünne sie mit 2 Theilen Wasser. Man tröpfele jetzt von dieser Säure, deren ganzes Gewicht man genau kennt, so lange in die Auflösung des essigsäuren Bleyes, als noch ein Niederschlag erfolgt. Man wiege die übrige Säure wieder, und das fehlende Gewicht derselben zeigt die Menge der Schwefelsäure an, welche zur Zersetzung der 100 Gran des essigsäuren Bleyes erforderlich war; bemerkt man sich nun das Gewicht des zur Zersetzung des klee-säuren Kali's erforderlichen essigsäuren Bleyes ebenfalls, so wird sich sehr leicht berechnen lassen, wie viel Schwefelsäure das entstandene klee-säure Bleyoxyd zu seiner Zersetzung erfordert, und man thut wohl, einige Gran Säure weniger anzuwenden, um vor aller Verunreinigung der zu erhaltenden Sauerklee-säure gesichert zu seyn. Diese nemlichen Vorarbeiten sind auch bei der Zersetzung des klee-säuren Kali's durch salpetersäure Baryterde nothwendig.

Die Kleesäure hat eine sehr nahe Verwandtschaft zum Bleyoxyd und zur Baryterde; sie entzieht daher den mehresten Säuren diese Stoffe und verbindet sich damit zu einem schwer auflöselichen Niederschlag; die hierdurch frey gewordene Säure wird nun durch das Kali, mit welchem die Kleesäure vorher verbunden war, neutralisirt, und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Der in beiden Fällen entstandene Niederschlag ist aber durch Schwefelsäure zersetzbar: die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Bleyoxyd zu schwefelsäurem Bley, welches ebenfalls sehr schwer auf-

auflöslich ist, oder im Fall die Kleesäure durch Baryterde aus dem Kleesalze abgeschieden war, verbindet sich die Schwefelsäure mit der Baryterde, zu der noch weit unauf löslicheren schwefelsauren Baryterde (schwefelsaurer Baryt, Schwerspath); in beiden Fällen wird die Kleesäure ausgeschieden, und bleibt in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher sie durch langsames Abdampfen in Krystallform erhalten werden kann.

Bei der zweiten Methode, sich die Kleesäure zu verschaffen, ist dieselbe nicht wie im vorigen Falle ein Edukt*), sondern ein Produkt der Operation; die mehrentheils Pflanzenstoffe, auch einige thierische, liefern, wenn sie mit Salpetersäure behandelt werden, Sauerkleesäure.

Einen Theil Zucker, arabisches Gummi,**) oder irgend einen andern Pflanzenkörper, übergießt man mit 8 Theilen verdünnter Salpetersäure (30) in einem Kolben, und stelle denselben in ein erwärmtes Sandbad; hat man Zucker angewendet, so wird sich derselbe völlig klar auflösen, und es entwickelt sich nitroses Gas und Kohlensaures Gas, wo-

*) Edukt nennen wir einen Körper, welchen wir durch Hülfe chemischer Verwandtschaften aus einem Gemisch mehrerer abscheiden, ohne denselben durch unsere Kunst zu erzeugen: wir scheiden z. B. die in dem Kleesalz schon fertig liegende Kleesäure ab. Ein Produkt ist hingegen ein Körper, welcher aus den bei der chemischen Operation angewendeten Materialien erst erzeugt wird. Wir bringen einen Körper hervor, welcher vorher in keinen zu dessen Darstellung angewendeten Materialien schon fertig vorhanden war. Die Kleesäure ist weder im Zucker noch in der Salpetersäure enthalten. Durch Einwirkung dieser beiden Stoffe auf einander entsteht dieselbe erst.

***) Allerdings liefert auch das arabische Gummi bei jener Behandlung Kleesäure; man gewinnt dabey aber auch zugleich Milchzuckersäure, die unstreitig gleichfalls erst erzeugt wird. H.

bei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Man unterhält so lange eine sehr mäfsige Wärme, als noch Luftblasen in der Flüssigkeit aufsteigen. Man evaporirt nun die Flüssigkeit, bis zur schwachen Syrupsconsistenz, und stellt sie zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Die Sauerkleesäure krystallisirt in dünnen vierseitigen Säulen mit abwechselnd breiten und schmalen Seitenflächen, durch zwei Endflächen zugespitzt; oft bildet sie auch rhomboidalische Tafeln. Die Flüssigkeit wird, so lange sie noch Krystallisationsfähigkeit zeigt, evaporirt. Der nicht krystallisirbare Rückstand enthält Aepfelsäure und Essigsäure. Die Verschiedenheit der Pflanzensstoffe beruht auf den verschiedenen Verhältnissen, in welchen der Kohlenstoff, der Wasserstoff und der Sauerstoff in denselben vorhanden sind. Holz, Zucker, alle Pflanzensäuren, Öhl, Harze u. s. w. werden durch den Zusammentritt dieser Stoffe gebildet. In den vegetabilischen Säuren hat der Sauerstoff jederzeit die Oberhand, und die größere oder geringere Menge des vorhandenen Sauerstoffs, so wie die Modification des Verhältnisses von Kohlen- und Wasserstoff, liefert uns wieder eine große Anzahl in ihren Eigenschaften sehr verschiedener Säuren.

Wenn wir Zucker mit Salpetersäure behandeln, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs dieser Säure mit einem Theil des Kohlenstoffs im Zucker, es entsteht Kohlenensäure, welche entweicht. Ein anderer Theil des Sauerstoffs tritt zu dem noch übrigen Kohlen- und Wasserstoff, und verbindet sich mit ihnen in einem Verhältnifs, welches Sauerkleesäure hervor bringt. Ein beträchtlicher Theil des Kohlen- und Wasserstoffs aber nimmt eine ziemlich große Menge Sauerstoff in sich auf, woraus die Essigsäure entsteht. Die vorhandene Aepfelsäure entsteht aus einer Verbindung des Kohlenstoffs und des

Wasserstoffs, mit einer noch geringern Menge von Sauerstoff, als in der Kleesäure vorhanden ist.

Die Salpetersäure, welche ihres Sauerstoffs bei der Bildung dieser Säure zum Theil beraubt wird, entweicht als salpeterhalbsaures Gas (nitroses Gas), daher die rothen Dämpfe (29). Es scheint paradox, daß Theile eines und desselben Körpers, die mit einem andern in gleichförmige Berührung gebracht worden, eine ungleiche Einwirkung desselben erleiden sollen. Warum kann sich hier ein Theil Kohlen- und Wasserstoff mit dem Sauerstoff vollkommen sättigen, und Essigsäure bilden? warum kann der andere Theil des Kohlen- und Wasserstoffs, weniger Sauerstoff aufnehmen, und Sauerklee-äure bilden? und wie kann sich endlich ein sehr beträchtlicher Theil des Kohlen- und Wasserstoffs mit so wenig Sauerstoff verbunden erhalten, daß Aepfel-äure entsteht, da doch mehr Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist? Ich erkläre mir dies aus dem Bestreben der Körper nur in gewissen Verhältnissen, mit einander in Verbindung zu treten, und dann bei der Verbindung mit andern Körpern ebenfalls ein bestimmtes Verhältniß zu befolgen. Schwerlich ist die Existenz des Körpers in der Natur möglich, welcher entstehen müßte, wenn der Kohlenstoff und Wasserstoff, in dem Verhältniß wie sie im Zucker vorhanden sind, völlig mit Sauerstoff gesättigt würden. Wir würden ihn ja sonst bei der Operation erhalten. Beide Stoffe müssen daher, ehe sie mit Sauerstoff in Verbindung gehen können, ihre gegenseitigen Verhältnisse ändern, und diese modificirten Verhältnisse verhalten sich auch in so fern different, als sie vermögend ist, größere oder kleinere Quantitäten Sauerstoff in sich aufzunehmen. Das paradoxe verliert sich daher, wenn man bedenkt, daß auf dem ungleichen Verbindungsvermögen, dieser quantitativ verschiedenen

Stoffe, die Verbindungsmöglichkeit des Sauerstoffs mit demselben beruht.

Die, die Sauerkleesäure charakterisirende, Eigenschaft ist, daß sie in der Verwandtschaft zur Kalkerde allen Säuren, auch der Schwefelsäure vorsteht. Sie ist daher mit Nutzen als Reagens auf diese Erde anzuwenden, da sie mit derselben einen schwer auflöslichen Niederschlag bildet.

Die durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhaltene Sauerkleesäure ist mehrentheils sehr rein, und kann höchstens etwas anhängende Aepfelsäure, Essigsäure, oder Salpetersäure enthalten, welche durch Abspülen der Krystalle, mit sehr wenig kaltem Wasser und Trocknen zwischen Löschpapier, wegzubringen sind. Die aus dem Kleesalz ausgeschiedene Säure hingegen enthält mehrentheils Schwefelsäure, und diese zeigt sich am besten durch Zusatz von salpetersaurer Baryterde. Ein Niederschlag wird hier auf jeden Fall entstehen, da auch die Sauerkleesäure einen schwer auflöslichen Niederschlag mit der Baryterde bildet; dieser läßt sich aber durch etwas zugesetzte Salpetersäure oder Salzsäure wieder auflösen, da hingegen der durch vorhandene Schwefelsäure bewirkte Niederschlag unauflöslich bleibt.

System. Handbuch der ges. Chemie von F. A. C. Gren,
Th. 2. §. 1081 — 1105.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band,
S. 13.

System. Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D.
S. F. Hermbstädt, 2te Auflage 2ter Band.



38) *Acidum citricum crystallisatum.* (Kry-
stallisirte Zitronensäure.)

Diese Säure wird zwar bis jetzt für sich noch nicht angewendet, sondern jederzeit der sie enthaltende Zitronensaft. Sie fängt aber jetzt an, besonders in Frankreich gebräuchlich zu werden, und da man bereits in Deutschland das zitronensaure Kali anwendet; so halte ich es nicht für überflüssig, hier etwas über die Zitronensäure in reinem Zustande heizubringen.

Man erhält die krySTALLisirte Zitronensäure, wenn man den ausgepressten Saft der Zitronen, welcher aus Zitronensäure, Aepfelsäure, wässerrichten und schleimichten Theilen besteht, einige Tage ruhig stehen läßt, wodurch sich der Schleim zum Theil absondert. Man bringt den durchgeseihten Saft in einem gläsernen Kolben im Sandbade zum Kochen, und sättigt ihn mit Kalkerde, wozu am besten gestossene Austerschalen angewendet werden können. Es entsteht zitronensaure Kalkerde, welche im Wasser schwer auflöslich ist, und sich daher zu Boden setzt. Man gieße die oben stehende Flüssigkeit ab, wasche den Niederschlag rein aus, bis er keinen Geschmack mehr zeigt, und völlig weiß ist. Man trockne ihn gelinde und übergieße denselben nur mit der Hälfte seines Gewichts, concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit sechs Theilen Wasser verdünnt worden, und stelle ihn in gelinde Wärme. Man gieße hierauf die überstehende Flüssigkeit, welche jetzt die Zitronensäure enthält, von dem Niederschlag, welcher schwefelsaure Kalkerde (Gyps) ist, ab, evaporire sie langsam, wobei sich noch ein Antheil schwefelsaure Kalkerde ausscheidet, und wenn die Evaporation bis zur Syrupsdicke gediehen ist, setze man sie zum Kry-

stallisiren an einen kühlen Ort, wo dann die Zitronensäure anschießt. Die Krystalle sind nach Dizé's Bestimmung *) rhomboidalische Prismen, deren Flächen sich unter einander in Winkeln von ohngefähr 60 Grad neigen, und welche an beiden Enden in vierseitigen Spitzen ausgehen, deren Seiten die körperlichen Winkel durchschneiden.

Dizé, welcher Versuche im Großen anzustellen Gelegenheit hatte, fand, daß 100 Pfund von Schleim befreyer Zitronensaft, 6 Pfund und 4 Unzen kohlen-saure Kalkerde zur Sättigung erforderten, und daß 100 Pfunde jenes Saftes 6 Pfund und 4 Unzen reine Zitronensäure liefern.

Der Zitronensaft enthält, wie schon erwähnt ist, zwei eigenthümliche Säuren, die Zitronen- und Aepfelsäure. Beide werden durch den Zusatz von Kalkerde geschieden. Die Aepfelsäure bildet mit der Kalkerde ein leicht auflösliches Salz, welches folglich in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Die zitronensaure Kalkerde ist hingegen sehr schwer auflöslich, und senkt sich in der Flüssigkeit zu Boden. Die Schwefelsäure hat eine nähere Verwandtschaft zur Kalkerde als die Zitronensäure; sie wird daher mit der Kalkerde Gyps bilden, und die nun frey gewordene Zitronensäure, welche zu ihrer Auflösung kaum gleiche Theile Wasser erfordert, wird sich in der überstehenden Flüssigkeit auflösen. Da aber der Gyps auch, wenn gleich nur in geringer Menge, im Wasser auflöslich ist, so wird die Flüssigkeit auch etwas aufgelöseten Gyps enthalten; dieser kann nun durch langsame Evaporation ausgeschieden werden. Dizé fand, daß die Zitronensäure wiederholter Auflösungen und Krystallisationen bedürfe, ehe sie im völlig reinen Zustande erscheinen könne.

*) Allgem Journ. der Chemie von A. N. Scheerer, B. 2. Heft. 12.

Herr D. Richter hat eine andere Methode, diese Säure zu erhalten, angegeben. Der Zitronensaft wird mit Kali gesättigt, die neutralisirte Flüssigkeit filtrirt, und ihr so lange eine Auflösung des essigsauren Bleyes (55) zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag, welcher zitronensaures Bley ist, wird nun mit verdünnter Schwefelsäure digerirt. Es entsteht hierbey schwefelsaures Bley, welches unauflöslich zu Boden fällt, und die überstehende Flüssigkeit enthält eine aus dem Bleyoxyd abgeschiedene Zitronensäure; sie wird filtrirt, durch Evaporation zur Syrupsdicke gebracht, und mit Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure zur Krystallisation hingestellt. Ein geschickter Arbeiter kann allerdings auf diesem Wege, durch öfters wiederholte Auflösung und Krystallisation eine sehr reine Zitronensäure erhalten. Ob aber diese Methode in Apotheken anzuwenden ist, wo, im Fall man sich einst noch der Zitronensäure bedienen sollte, dieselbe zum innerlichen Gebrauch bestimmt ist? dieß beantworte ich mit Nein. Sie kann auf diesem Wege reiner dargestellt werden, durch zweckmäßige Behandlung. Wird sie aber, wie zu erwarten steht, nicht von jedem pharmaceutischen, oft unerfahrenen, Arbeiter rein dargestellt, dann ist sie offenbar vergiftet; nicht so bei der Ausscheidung durch Kalkerde. Diese Säure findet sich nicht allein in den Zitronen, sondern auch in mehreren andern bei uns einheimischen Früchten. Z. B. in den Stachelbeeren (*Ribes grossularia*), in den Johannisbeeren (*Ribes rubrum*), in den Himbeeren (*Rubus idaeus*) und mehreren andern Fruchtsäften. Sie hat eine nahe Verwandtschaft zum Bleyoxyd; wird daher essigsaures Bley und zitronensaures Kali zusammengebracht, so verbindet sich die Zitronensäure mit dem Bleyoxyd zu einem fast ganz unauflöslichen Niederschlag, und die frey gewordene Es-

essigsäure verbindet sich nun mit dem Kali zu dem sehr leicht auflöselichen essigsäuren Kali. Die Verwandtschaftsgröße der Schwefelsäure zum Bleyoxyd überwiegt die der Zitronensäure, sie verbindet sich also mit demselben, wodurch die letztere ausgeschieden wird, und durch Krystallisation dargestellt werden kann. Mit den Alkalien und der Talk- (55) und Baryterde (82) bildet die Zitronensäure ziemlich leicht auflöseliche Salze, vorzüglich dann, wenn die Säure vorwaltet. Sie unterscheidet sich daher von der Weinsteinsäure (59) beträchtlich, und Hermbstädt empfiehlt den Gebrauch derselben, statt der Weinsteinsäure, mit Magnesia (Talkerde) verbunden, besonders deshalb, weil sie mit dieser Erde nicht wie die Weinsteinsäure ein unauflöseliches Salz bildet, sondern ein sehr leicht auflöseliches laxirendes Salz. Von der Kleesäure (57) unterscheidet sie sich hauptsächlich dadurch, daß ihre Verbindung mit Kalkerde zersetzbar durch Schwefelsäure ist, hingegen die der kleesäuren Kalkerde nicht. Ihre Krystalle sind luftbeständig, von sehr angenehmen sauren Geschmack, und gelber Farbe, welche noch von den anhängenden Schleimtheilen herrührt. Sie werden durch öfteres Auflösen, durch Kochung mit Kohlenpulver, Filtration und Krystallisation völlig weiß.

(Die Kostbarkeit des Zitronensaftes, welche durch seinen Transport aus Spanien und Italien sehr erhöht wird, hat einige französische Chemiker zu folgendem sinnreichen Mittel veranlaßt. Man läßt in Spanien und Italien den Zitronensaft durch Kreide absorbiren, die absorbirte Masse trocknen, und indem sie als zitronensäurer Kalk versendet wird, erspart man die Transportkosten für die unnütze Wasserigkeit, welche doch nichts taugt. Auf solchem Wege könnte man sich die Zitronensäure viel wohl-

feiler zubereiten, als es aus dem zitronensauren Kalk möglich ist. II.)

Grundriss der Experimentalpharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 2te Aufl. 3ter Theil, 1802.

Systematisches Handbuch der Chemie von F. A. C. Grensoter Theil.

39) *Acidum tartaricum*; *Acidum Tartari*, *Sal essentielle Tartari*. (Weinsteinsäure, wesentliches saures Weinstein Salz.)

In einem zinnernen Kessel koche man 2 Theile gestossene, und von allen gelben Farbetheilen befreiete Kreide mit 8 bis 10 Theilen ihres Gewichts Wasser, eine halbe Stunde lang. Statt der Kreide kann man auch noch vortheilhafter gepülverte Austerschalen anwenden, welche eben so behandelt werden. Man giesse das Wasser ab, und wasche den Bodensatz noch einige Male mit kaltem Wasser aus. Dieses abgeschlämnte Kreiden- oder Austerschalenpulver wird mit 6 Theilen seines Gewichts Wasser übergossen, und in dem zinnernen Kessel zum Kochen gebracht. Man trägt nun fein gepülverten gereinigten Weinstein (*Crystallus Tartari*) in kleinen Portionen von etwa 2 bis 3 Unzen, um das zu starke Aufschäumen zu vermeiden, hinzu, und setzt diese so lange fort, bis eine neue hinzugesetzte kleine Portion kein Aufbrausen mehr bewirkt. Auf 2 Theile Kreide werden gewöhnlich 7 Theile gereinigter Weinstein erfordert. In der Flüssigkeit ist ein sehr schwer auflöslicher Bodensatz entstanden, welcher aus Kalkerde und Weinsteinsäure besteht; er führt den Namen weinsteinsäure Kalkerde, Weinsteinselenit (*Calx tartarica*). Die überstehende Flüssigkeit enthält eine neutralisirte Ver-

bindung des Kali mit der Weinstensäure, oder das weinsteinsäure Kali (67) (*Kalita tartaricum*). Man gießt die Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, und kocht sie, nachdem sie filtrirt worden, bis zur Trockne ein, wo sie denn das noch zu beschreibende weinsteinsäure Kali liefert. Die weinsteinsäure Kalkerde wird sehr oft mit kaltem Wasser ausgewaschen; wegen ihrer Schwere sinkt sie sehr leicht zu Boden, wodurch dieses Abwaschen erleichtert wird. Es muß so oft wiederholt werden, bis das abgegoßene Wasser völlig geschmacklos ist. Nach dem Abgießen der ersten Lauge zeigt sich auf der Oberfläche des Bodensatzes ein schmutziger Überzug, welcher leichter als der Bodensatz selbst ist; man kann ihn daher auch sehr bequem durch bloßes Abpülen von dem weissen Bodensatze absondern, und dies ist nothwendig, wenn man eine reine weisse Weinstensäure erhalten will. Man bringe jetzt diese von allen fremdartigen Salztheilen gereinigte weinsteinsäure Kalkerde, je nach dem man sie in größerer oder geringerer Quantität bereitet hat, entweder in einen geräumigen gläsernen Kolben, oder in einen großen irdenen unglasurten Topf, worin sie mit 4 bis 6 Theilen Wasser gemischt wird. Hierauf setze man so viel concentrirte Schwefelsäure zu, als man vorher Kreide oder Austerschalpulver angewendet hat. Die hierbei entstehende Erhitzung wirkt zur Zersetzung der weinsteinsäuren Kalkerde mit, und es ist dann bloß nöthig, die Mischung 24 bis 30 Stunden, an einem warmen Ort, unter öfteren Umrühren stehen zu lassen. Allenfalls kann man sie auch im Sandbade digeriren, aber es ist hierbei fast beständiges Umrühren nothwendig, weil bei einer Hitze, welche den Kochpunkt des Wassers erreicht, der die Flüssigkeit verdickende Niederschlag leicht ein so starkes Spritzen bewirkt, daß das Gefäß springen kann. Will man die Mi-

sung also digeriren, so muß dieses bei gelinder Wärme und öfteren Umrühren geschehen. Man bringe nach dieser Zeit die dickliche Flüssigkeit auf ein leinenes Colatorium; den nach dem Abfließen der Flüssigkeit auf dem Colatorio zurückbleibenden Niederschlag, welcher jetzt schwefelsaure Kalkerde (Gyps) ist, bringe man in einen dichten leinenen Beutel, und press diesen zwischen zwei reinlichen hölzernen Brettern sehr stark. Die so wohl vom Colatorio abgelaufene Flüssigkeit, als diejenige welche hier durch Auspressen erhalten worden ist, enthält die Weinstein säure. Der im Beutel rückständige Gyps, welchem noch viel Säure anhängt, wird von neuem mit etwas kaltem Wasser angerührt, auf das Colatorium gebracht, und hierauf wieder ausgepresst. Die erhaltene Flüssigkeit enthält die dem Gyps vorher noch angehangene Weinstein säure; sie wird zur ersten gegossen, und alles durch Fließpapier filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird in gläsernen oder porzellanenen Gefäßen langsam evaporirt. Es scheidet sich eine Menge kleiner, spiefsichter, schwer auflöslicher Krystalle aus, welche schwefelsaure Kalkerde sind, die sich in der großen Menge von Flüssigkeit aufgelöst erhielt. Man sondert sie durch öfteres Abgießen der Flüssigkeit ab, und nachdem diese bis zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft ist, wird sie an einem kaltem Ort zur Krystallisation der Weinstein säure hingestellt. Die Krystalle sind mehrentheils sechsseitige Tafeln, deren zwei gegenüber stehende Seitenflächen verlängert sind. Will man sie in ihrer vollkommensten Schönheit erhalten, so ist es nothwendig, die Lauge der freywilligen Verdunstung in einem geheitzten Zimmer, oder an der Sonnenwärme zu überlassen; bei übereilter Evaporation erhält man nur kleine undeutliche Krystalle. Auch leidet die Säure bei einer Hitze, welche die des kochenden Wassers übersteigt, selbst eine Zersetzung,

besonders wenn die Lauge schon einen ziemlichen Grad der Concentration hat; sie erscheint dann nicht mehr schön weiß, sondern gelb. Die Entfärbung einer solchen Lauge und weitere Reinigung der Weinsteinsäure sehe man weiter unten.

Die Aetiologie dieser Operation ist folgende: Der gereinigte Weinstein oder die Weinsteinkrystalle bestehen aus Weinsteinsäure und Kali. Doch ist das Kali mit Säure übersättigt, daher rührt auch der saure Geschmack dieses Salzes. Es ist merkwürdig, daß die Weinsteinsäure einen so großen Hang hat, sich mit dem Kali im Überschuss zu verbinden, und dieses allen andern Säuren zu entziehen, da sie hingegen, völlig mit Kali gesättigt, nicht nur ein weit auflöslicheres Salz bildet, sondern aus diesem Salze, durch jede Säure, derjenige Antheil Kali abgeschieden werden kann, der das Verhältniß, welches die Weinsteinsäure in der Verbindung mit Kali als Weinstein befolgt, überschreitet. Derjenige Antheil von Säure, welcher im Weinstein in Überschuss vorhanden ist, kann aber durch Alkalien und Erden völlig neutralisirt werden. In einigen Fällen entsteht hierdurch ein dreifaches Salz, welches aus Weinsteinsäure, dem schon in Weinsteinsäure vorhandenen Kali, und in dem dritten noch hinzugekommenen alkalischen Stoffe besteht. Hier aber bilden sich zwei von einander abgesonderte Salze. Die Kalkerde nimmt nämlich die in dem Weinstein überschüssige Säure in sich auf, wodurch die Kohlensäure frey wird, und unter Aufschäumen entweicht. Findet also beim Zusatz des Weinsteins das Aufbrausen nicht mehr Statt, so ist dies ein Beweis, daß alle vorhandene Kalkerde bereits gesättigt ist; man muß daher gegen das Ende der Arbeit den Weinstein nur in sehr kleinen Portionen eintragen, und nicht eher eine neue Quantität zusetzen, bevor nicht das durch die vorhergehende Portion bewirkte Aufbrausen nachgela-

sen hat, um nicht zu viel von der Kalkerde unzersetzt gebliebenen Weinstein in die Mischung zu bringen, welcher wegen seiner Schwerauflöslichkeit zum Theil mit der entstandenen weinsteinsäuren Kalkerde zugleich niederfällt, und von dieser durch Auslaugen mit kaltem Wasser nicht leicht weggeschafft werden kann. Wollte man sie hingegen, um diesen ihren beigemischten Weinstein wegzubringen, mit vielem heißen Wasser auswaschen, so wird dieses auch einen nicht unbeträchtlichen Theil weinsteinsäurer Kalkerde mit auflösen, welche dadurch verloren geht. Das zweite Salz, welches bei dieser Arbeit gebildet wird, ist das völlig neutralisirte weinsteinsäure Kali (67) (*Kali tartaricum*). Die Kalkerde, wenn sie mit Kohlensäure verbunden ist, kann nämlich nur den im Weinstein vorhandenen prädominirenden Antheil von Säure in sich aufnehmen. Wird dieser hinweggenommen, so muß natürlich eine neutrale Verbindung des Kali's mit der Weinsteinsäure zurück bleiben. Die Kalkerde hat zwar, wie nachher gezeigt werden soll, eine stärkere Verwandtschaft zur Weinsteinsäure, als das Kali, und wenn sie im reinen von Kohlensäure freien Zustande angewendet wird, so entzieht sie auch in der That dem Kali alle Säure, und dieses bleibt im ätzenden Zustande zurück. Allein hier wird die starke Anziehung der Kalkerde zur Weinsteinsäure dadurch gemindert, daß jene Kohlensäure enthält. Die Verwandtschaft des Kali zur Weinsteinsäure ist eben so groß, als die Verwandtschaft der Kohlensäure zur Kalkerde; beide Verwandtschaftskräfte sind also in Ruhe, und es kann keine gegenseitige Zersetzung Statt finden. Das neutralisirte weinsteinsäure Kali ist im Wasser weit auflöslicher als der Weinstein selbst. Es bleibt daher in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann, nachdem diese filtrirt, und bis zur Trockne evaporirt worden ist, sehr gut benutzt werden.

Wird die weinsteinsäure Kalkerde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so zeigt diese zur Kalkerde eine nähere Verwandtschaft, als die Weinsteinsäure; sie wird daher mit derselben schwefelsäure Kalkerde bilden, wodurch die Weinsteinsäure ausgeschieden wird. Letztere ist im Wasser leicht auflöslich, jeue sehr schwer. Die überstehende Flüssigkeit wird also die Weinsteinsäure enthalten und der unaufgelöste Bodensatz wird sich als schwefelsäure Kalkerde charakterisiren. Sie ist zwar sehr schwer auflöslich in Wasser, indess nimmt dieses doch den vier- bis fünfhundertsten Theil seines Gewichts von derselben auf. Die Flüssigkeit wird also nicht blofs reine Weinsteinsäure, sondern auch etwas schwefelsäure Kalkerde oder Gyps aufgelöst enthalten. Der Gyps bildet überhaupt bei dieser Arbeit einen ziemlich lockern Niederschlag, welcher, wenn man auch den größten Theil der Flüssigkeit durchs Colatorium abgeschieden hat, dennoch eine beträchtliche Menge Wässrigkeit, folglich auch viel Weinsteinsäure, zurück hält. Will man diese durch öfteres Auswaschen mit Wasser davon bringen, so wird man nicht nur eine sehr große Menge Gyps mit auflösen, sondern man hat auch wegen der zu starken Verdünnung der Lauge eine längere Evaporation nöthig. Dieser zu entgehen, ist es wahrhaftig von dem größten Vortheil, den rückständigen abgelaufenen Gyps noch recht stark auszupressen; die größte Menge der Feuchtigkeit, folglich auch der Weinsteinsäure, wird hierdurch erhalten, und man hat nunmehr nur nöthig, die dem Gyps allenfalls noch anhängende Säure mit wenigem Wasser auszuwaschen, wobei durch nochmaliges Auspressen fast alle Säure erhalten wird, und der Gyps ziemlich geschmacklos zurück bleibt. Man braucht auch bei Anwendung dieses Handgriffs gleich im Anfange bei der Zersetzung der weinsteinsäuren Kalkerde durch Schwefelsäure die Mischung nicht sehr

stark zu verdünnen, weil durch das starke Auspressen des Gypses gewiss weit mehr Säure hinweg geschafft werden kann, als wenn die Hälfte Wasser mehr zugesetzt, und dieses durch bloßes Abfließen von dem Bodensatz wieder geschieden wird. Daß aber diese Auspressung schlechterdings nicht in einer metallenen Presse geschehen kann, versteht sich von selbst. Den mit dem nassen Gyps gefüllten Sack zwischen zwei reine Bretter gelegt, und das obere stark beschwert, ist die beste Methode.

Die Evaporation der filtrirten Flüssigkeit muß, wie schon bemerkt ist, so langsam als möglich geschehen. Im Anfange, wenn die Flüssigkeit noch ziemlich stark verdünnt ist, hat dies nicht so viel auf sich; allein gegen das Ende, wo die Menge der Weinsteinssäure, im Verhältniß zur gegenwärtigen Flüssigkeit, immer mehr zunimmt, ist auch die Flüssigkeit fähig, eine höhere Temperatur als die des kochenden Wassers anzunehmen *); wird aber diese Temperatur

*) Das Wasser kann in offenen Gefäßen auch bei der stärksten äußeren Hitze keine höhere Temperatur als 80° R. annehmen, dann verwandelt es sich in Dämpfe. Viele Körper hingegen können, wenn sie mit dem Wasser verbunden sind, eine weit höhere Temperatur annehmen. Ein kochender Zuckersaft, eine kochende concentrirte Salzlauge, ein kochender Extract zeigen eine weit höhere Temperatur als 80° R. Sind diese Körper aber durch eine größere Hitze als 80° zersetzbar, so werden sie auch nach beendigtem Kochen in verändertem Zustande erscheinen. Ein durch starkes Kochen zur erforderlichen Consistenz gebrachter Extract wird brandig seyn. Der Extractivstoff, welcher eine größere Hitze aufzunehmen im Stande war, erlitt zugleich durch diese eine Zersetzung, d. h., das Verhältniß seiner Bestandtheile gegen einander wurde modificirt, wobei er natürlich nicht mehr der Körper bleiben kann, welcher er vorher war. (Man sehe 37 und 41 die Aetiologie der Darstellung der Sauerklee- und Bernsteinsäure.)

überschritten, so erleidet die Weinsteinssäure zum Theil schon eine Zersetzung. Ihre Bestandtheile, welche der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind, treten in anderen Verhältnissen zusammen; es erzeugt sich aus einem Theil des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, Essigsäure und Aepfelsäure, und die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an. Bei dieser Evaporation scheidet sich nun der aufgelöst erhaltene Gyps, wegen der Wässrigkeitsverminderung, in zarten nadelförmigen Krystallen aus, und kann daher größten Theils abgeschieden werden. Doch sind hauptsächlich die ersten Krystallisationen der Säure auch mit Gypskrystallen gemengt. Man befreyet sie davon, wenn man alle erhaltene Krystalle von neuem in sehr wenigem Wasser auflöst, wo dann der Gyps unaufgelöst zurück bleibt. Ist die Schwefelsäure bei der Zersetzung der weinsteinsäuren Kalkerde im Übermaß angewendet worden, so wird auch die Flüssigkeit diese überschüssige Säure enthalten, welche bei der Krystallisation der Weinsteinssäure zwar nicht in die Krystalle selbst mit übergeht, sich aber nicht nur äußerlich an dieselben hängt, sondern auch bei der Evaporation der Flüssigkeit eine Zersetzung der Weinsteinssäure bewirkt. Bemerket man daher in der von Gyps abgeschiedenen Flüssigkeit, durch die nachher zu erwähnenden Reagentien, einen Überschuss an Schwefelsäure, so kann man diese völlig wegschaffen, wenn man die ganze Flüssigkeit von neuem mit etwas weinsteinsäurer Kalkerde einige Stunden digerirt; die überschüssige Schwefelsäure geht hier ebenfalls mit der Kalkerde in Verbindung, und die ausgeschiedene Weinsteinssäure geht mit in die Flüssigkeit über. Die krystallisirte Weinsteinssäure muß eigentlich völlig weiß seyn, allein die letztern Krystallisationen erscheinen immer von dunklerer Farbe. Dieses zu verhindern, empfiehlt Herr Lowitz das Kochen der

Lauge mit gut ausgeglühetem Kohlenpulver, wovon er auf 50 Pfund des zur Darstellung der Säure angewendeten Weinstein 8 bis 10 Unzen nimmt. Die Lauge wird bis zum Krystallisationspunkt damit gekocht, filtrirt, und soll nun völlig weiße und reine Krystallisationen liefern. Einige empfehlen, zur Entfärbung der braun gewordenen Lauge bei der weitem Evaporation, einen kleinen Zusatz von Salpetersäure; diese bewirkt auch wirklich eine Entfärbung, indem der Sauerstoff derselben die Verbindung desjenigen Antheils von Kohlen- und Wasserstoff völlig zerstört, welcher der Flüssigkeit die Farbe ertheilt, wodurch Wasser und Kohlensäure entsteht; letztere entweicht mit dem entstandenen salpeterhalbsauren Gas (29).

Der Sauerstoff der Salpetersäure wirkt aber auch zugleich mit auf die unzersetzte Weinsteinssäure, und verwandelt sie zum Theil in Aepfel- und Essigsäure. Herr Wiegleb glaubte, die Ursache der Färbung der Lauge in dem Eisen zu finden, welches fast jederzeit im oxydirten Zustande der Kreide beygemengt ist, und schlägt daher zur Zersetzung des Weinstein die Austerschalen vor, die zwar kein Eisen, aber doch sehr viel schleimige Theile enthalten, welche ebenfalls zur Färbung der Flüssigkeit beitragen können; um diese abzusondern, ist das schon erwähnte Auskochen des Pulvers mit Wasser, vor dem Zusatz des Weinstein, nothwendig. Befolgt man dieses und übereilt dann die Evaporation der Lauge nicht, so erhält man auch in der That, ohne alle hier erwähnte Zusätze, eine recht schöne Weinsteinssäure.

Es ist bereits bemerkt worden, daß die ätzende Kalkerde fähig ist, den Weinstein vollkommen zu zersetzen. Hierauf gründet sich Herrn Black's Methode, nach welcher man ätzenden Kalk mit gepulvertem Weinstein kocht, wo er die Kalkerde allo Weinsteinssäure in sich nimmt, und das Kali in ätzen-

dem Zustande zurück bleibt. Diese Methode wäre sehr vortheilhaft, wenn sie nicht so viele Schwierigkeiten hätte. Setzt man nämlich zu wenig gebrannten Kalk zu, so wird nicht aller Weinstein zersetzt; ein Überschuss desselben hingegen würde mit der entstandenen weinsteinsäuren Kalkerde zugleich niederfallen, und die zur Zersetzung der letztern angewendete Schwefelsäure würde zum Theil mit der freyen Kalkerde in Verbindung treten, wodurch ein Theil der weinsteinsäuren Kalkerde unzersetzt bleiben müßte. Herr D. Hahne mann*) giebt hierzu als schickliches Verhältniß zwei Theile gebrannten Kalk zu sieben Theilen Weinstein an; nach Bergmans Erfahrung hingegen sollen vierzehn Theile gebrannter Kalk auf hundert Theile Weinstein das richtige Verhältniß seyn. Diese widersprechenden Resultate machen natürlich die Arbeit unsicher, und das richtige Verhältniß müßte erst durch Versuche ausgemittelt werden. Die übrige Bearbeitung ist ganz der vorigen gleich; nur müßte das Verhältniß der anzuwendenden Schwefelsäure ebenfalls erst noch genau bestimmt werden.

Noch eine andere Bereitungsart hat Hr. Schiller angegeben. Nach ihm wird ein Pfund Weinstein in sechs Pfund Wasser aufgelöst, und hierzu vier Unzen concentrirte Schwefelsäure unter stetem Umrühren zugesetzt. Es krystallisirt sich, nachdem die Lauge erkaltet ist, schwefelsaures Kali (*Kali sulphuricum*) heraus; die Lauge wird nun evaporirt, wo sich dann der größte Theil des entstandenen schwefelsäuren Kali's durch die Krystallisation ausscheidet. Die nachfolgenden Krystallisationen liefern Weinsteinsäure, welche aber noch mit dem ersten Salze verunreinigt ist; man kann sie davon größten

*) Man sehe dessen Apotheker-Lexicon, 2ten Theils 2te Abth. S. 413.

Theils reinigen, wenn man sie von neuem in wenigem kalten Wasser auflöst, wo dann das schwefelsaure Kali, wegen der Schwerauflöslichkeit zurück bleibt. Die auf diese Art erhaltene krystallisirte Säure ist mehrentheils von gelber Farbe; auch bleibt ein beträchtlicher Theil der Lauge zurück, welche nicht krystallisirbar ist.

Es ist oben bemerkt worden, daß die Weinstein-säure ein sehr starkes Bestreben zeigt, sich mit dem Kalr in den Zustand des Weinstains zu versetzen, daß sie dasselbe, allen andern Säuren entzieht. Bringt man in eine concentrirte Auflösung des schwefelsauren Kali's etwas Weinsteinsäure, so entzieht diese der Schwefelsäure einen Theil des Kali's, und verbindet sich damit zu Weinstein. Bei der eben beschriebenen Arbeit aber findet der umgekehrte Fall Statt, denn hier entzieht die Schwefelsäure der Weinsteinsäure das Kali und verbindet sich damit zu schwefelsaurem Kali, die Weinsteinsäure hingegen wird ausgeschieden. Diese scheinbare Verwandtschaftsanomalie läßt sich meines Erachtens dadurch erklären, daß hier der Weinstein sich völlig aufgelöst im Wasser befindet, wodurch der Schwefelsäure eine stärkere Einwirkung auf das Kali verstattet ist, welches vielleicht noch mehr durch die bei dieser Mischung nöthige Wärme der Flüssigkeit befördert wird, da hingegen, wenn die Schwefelsäure vorher mit Kali neutralisirt war, und Weinsteinsäure hinzu gesetzt wird, diese Mischung kalt geschehen muß, weil der Weinstein, wenn er sich wirklich in dieser Temperatur zu bilden im Stande wäre, ebenfalls aufgelöst bleiben müßte, aber so scheidet sich der entstandene schwer auflösliche Weinstein aus, wodurch der Schwefelsäure die Macht benommen wird, auf das unaufgelöste Salz zu wirken. Übrigens ist doch diese Methode, die Weinsteinsäure durch Schwefelsäure abzuscheiden, nicht jedem gelungen; ich habe sie noch nicht ver-

sucht. Es finden sich aber auch hierbei aufser der Verunreinigung der Säure mit schwefelsaurem Kali noch mehrere Unannehmlichkeiten. Wird die Schwefelsäure bei der Zersetzung im Überschufs angewendet, so wirkt der überschüssige Theil auf die Weinsteinensäure selbst. Ein Theil Sauerstoff der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Kohlen- und Wasserstoff der Weinsteinensäure, und verwandelt sie zum Theil in Essig- und Aepfelsäure; die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Schwefelsäure entweicht nun als schwefelichtsaures Gas. Durch diese Zersetzung der Weinsteinensäure tritt auch ein Antheil Kohlen- und Wasserstoff in einem Verhältnifs zusammen, welches eine gelbe, und gegen das Ende der Evaporation eine braune Farbe hervor bringt. Die erhaltenen Krystalle sind nicht nur gelb, sondern es hängt ihnen auch etwas Aepfelsäure an, welche die Feuchtigkeit der Luft an sich zieht, wodurch die Krystalle selbst feucht werden. Da die Weinsteinensäure in Fabriken wegen der Wohlfeilheit mehrentheils nach dieser Methode ausgeschieden wird, so erhalten wir sie aus den Händen der Fabrikanten auch größtentheils gelb und feucht. Diese Saure zu verbessern, und sie von der anklebenden Aepfel- und Essigsäure zu befreyen, hat Hermbstädt *) ein Mittel angegeben, welches darin besteht, dafs man die zerriebene Säure mit 4 Theilen ihres Gewichtes Alkohol (86) übergießt, und diesen 48 Stunden unter öfterm Umschütteln darüber stehen läßt. Der Weingeist nimmt die Aepfel- und Essigsäure in sich auf, und die Weinsteinensäure bleibt im reinen Zustande zurück. Durch die Destillation kann der Alkohol wieder von der Aepfelsäure geschieden werden. Aber nicht nur bei der Schillerschen

*) Man sehe Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1798. S. 100, bis 102.

Methode, sondern auch bei jeder andern kann die Weinsteinssäure durch Aepfelsäure verunreinigt seyn, wenn nämlich zur Zersetzung der weinsteinsäuren Kalkerde die Schwefelsäure im Ueberschuß angewendet, und, um die Lauge zu entfärben, bey der Evaporation Salpetersäure zugesetzt worden ist. In beiden Fällen entsteht, wie sich aus dem schon gesagten ergibt, Aepfel- und Essigsäure, und hier kann die Säure ebenfalls durch Übergießen mit Alkohol gereinigt werden. *)

Die Weinsteinssäure bildet mit der Kalkerde und Talkerde (*Magnesia*) sehr schwer auflösliche Verbindungen. Es ist daher sehr zweckwidrig, den gereinigten Weinstein oder auch die Weinsteinssäure in Verbindung mit diesen Erden zu verordnen; die Zitronensäure (38) bildet mit Talkerde (Bittererde) ein leicht auflösliches Salz, und würde die Stelle der Weinsteinssäure in diesem Fall sehr vortheilhaft vertreten.

Die Krystalle einer reinen Weinsteinssäure sind völlig weiß und trocken; sie erleiden an der Luft keine Veränderung. Ist sie feucht, so beweist dies die Verunreinigung mit Aepfelsäure, und dann ist auch auf vorhandene Schwefelsäure zu schließen, wiewohl diese Aepfelsäure auch durch die Entfärbung der Lauge mit Salpetersäure entstanden seyn kann. In diesem Fall zeigt die besonders in Fabriken ver-

*) Um alle Weinsteinssäure aus dem Weinstein auszuschneiden, ist es am rathsamsten, den Weinstein völlig mit Kali zu sättigen, dann aber zur gesättigten Lösung desselben so lange salzsaure Kalkerde zu setzen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Hier gewinnt man weinsteinsäuren Kalk und salzsaures Kali, welches letztere gelöst bleibt. Der ausgewaschne Niederschlag vom weinsteinsäuren Kalk kann nun getrocknet, und mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure zerlegt werden. Auf diesem Wege gewinnt man aus jedem Pfunde Weinstein 10 Unzen krystallisirte Säure. H.

ertigte Säure einen oft sehr merklichen Geruch nach Salpetersäure, welche ihr noch unzersetzt anhängt. Hauptsächlich findet sich diese bei der englischen. Die Gegenwart der Schwefelsäure findet man durch Zusatz von etwas essigsäurem Bley, welches einen Niederschlag hervor bringen muß, der sich durch zugesetzte Salpetersäure völlig wieder auflösen läßt. Bleibt hingegen etwas unaufgelöst zurück, so beweiset dies die Gegenwart der Schwefelsäure. Die Weinstein säure entzieht hier der Essigsäure den Bleykalk, und bildet das schwer auflösliche weinsteinsäure Bley, welches jedoch in Salpetersäure leicht auflöslich ist; die Schwefelsäure hingegen bildet mit dem Bleykalk einen Niederschlag, welcher durch Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Dieser Niederschlag rührt aber nicht immer von der im freyen Zustande gegenwärtigen Schwefelsäure her, sondern sie ist oft mit Kalkerde verbunden als Gyps vorhanden. Ob dies der Fall sey, zeigt sich, wenn man in eine kleine Quantität der aufgelösten Säure etwas aufgelöste Sauerklee säure (37) bringt; diese entzieht der Schwefelsäure die Kalkerde, und bildet mit ihr einen Niederschlag (*Calx oxalica*).

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1794. 2ter Theil
§. 1020 — 1025.

Pharmacologie von eben demselben 1800. 2ten Theils, 2ter
Band. S. 8.

System Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D.
S. F. Hermbstädt, 2te Auflage 2ter Band.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. P. A.
Göttling, 1779. S. 268.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc.
von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil.



40) *Acidum benzoicum*, *Acidum Benzoës*,
Sal benzoinus, Flores Benzoës. (Benzoe-
säure, Benzoëssalz, Benzoësblu-
men.)

Diese Säure kann aus dem Harze der Benzoës erhalten werden

- 1) durch trockne Destillation,
- 2) durch Auskochen mit Wasser, oder verschie-
denen alkalischen Substanzen.

Durch die Destillation erhält man dieses Salz, wenn man eine beliebige Menge gutes Benzoe-
harz in einer mit Vorlage versehenen Retorte einer trocknen Destillation, bei anfangs mäßigem, nach und nach verstärktem Feuer, unterwirft. Es zeigen sich im Anfange weiße Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte und dem obern Theil der Vorlage zu einer concreten gelben krystallinischen Masse verdicken; auf diese folgt eine wässerichte Flüssigkeit von saurem Geschmack nebst empyreumatischem Öhl; zugleich setzt sich im Halse der Retorte eine braungelbe wachsähnliche Substanz an. Die Destillation wird beendigt, wenn keine übersteigende Dämpfe mehr bemerklich sind. Die zuerst angeflogene krystallinische Masse, und die wachsähnliche Substanz ist die verlangte Benzoësäure, welche mit vielem empyreumatischem Öhl verunreinigt ist, und daher durch Auflösung, Filtration und Krystallisation gereinigt werden muß. Herr Dollfuß*) erhielt auf diese Art aus einem Pfunde Benzoeharz neun Quentchen Säure. Dafs man bey einem zweckmäßigen Verfahren beinahe das Duplum erhält, soll nachher gezeigt werden. Übrigens ist

*) Dessen pharm. chem. Erfahrungen, Leipzig 1769.

diese Methode die älteste und dabei am wenigsten zu empfehlen.

Auf ähnliche Art gewinnt man diese Säure, wenn man eine beliebige Menge gutes Benzoeharz, in einem irdenen Topf, oder auch in einem kleinen eisernen Geschirr, einer im Anfang mäßigen, nach und nach aber verstärkten, Hitze aussetzt. Man verfertigt sich dazu eine Tute, am besten von weißem Fließpapier, welche ~~ein~~ Fuß hoch, oben spitzig zuläuft, deren unterer Rand aber an dem Rande des Gefäßes befestigt wird, doch so, daß die Tute, während der Arbeit, ohne viele Mühe mit einer neuen verwechselt werden kann. Wird nun das Gefäß, worin das Benzoeharz enthalten ist, im Sandbade erhitzt, so verflüchtigt sich die Säure aus dem Harze, und setzt sich in der papiernen Tute an; nach einiger Zeit entwickelt sich aber auch etwas empyreumatisches Öl, welches zwar größtentheils von dem Papier eingesogen wird; indess doch auch zum Theil an dem sublimierten Salze hängen bleibt. Man thut wohl, sich einige dergleichen papierne Tuten zu verfertigen, um sie während der Arbeit wechseln zu können, da das zuletzt aufsteigende Salz mehr mit empyreumatischen Öltheilen verunreinigt ist, als das erstere. Man erhält bei dieser Arbeit ebenfalls nur 8 bis 10 Drachmen Benzoesäure, welche zwar besonders im Anfange in schönen weißen langspießigten Krystallen erscheint, die aber doch mit der Zeit durch das ihnen anhängende empyreumatische Öl gelb werden.

Die besten Methoden, sich eine reine Benzoesäure und in gehöriger Menge zu verschaffen, sind folgende.

Man koche einen Theil gutes gepulvertes Benzoeharz mit wenigstens zwanzig bis fünf und zwanzig Theilen reinem Flußwasser, unter beständigem Umrühren, in einem zinnernen Kessel einige Stunden lang. Hierauf filtrire man die noch kochend heiße

Flüssigkeit durch Leinenzeug, welches mit grauem Fließpapier belegt ist, noch besser aber durch weißen Filz, weil hiermit die Filtrirung weit schneller von Statten geht. Die filtrirte Flüssigkeit dampfe man zum KrySTALLisationspunkt ab, und setze sie zum KrySTALLISIREN an einen kühlen Ort. Die Säure krySTALLISIRT, wenn die Evaporation nicht übereilt wurde, in schönen ausgezeichneten nadelförmigen KrySTALLEN. Die Evaporation mit der abgegossenen Lauge wird bis zur gänzlichen Ausscheidung der Säure durch die KrySTALLISATION fortgesetzt.

Noch vorzüglicher ist die in der neuen Preuss. Pharmacopoe angegebene, vom Hrn. Prof. Götting und Gren zuerst vorgeschlagene, Auskochung des Harzes mit Alkalien. Ein Theil krySTALLISIRTES Natron und drei Theile gepulvertes Benzoe-harz werden mit acht Theilen gemeinen Wasser eine halbe Stunde lang im zinnernen Kessel unter beständigem Umrühren gekocht, und durchgeseiht. Das rückständige Benzoe-harz wird von neuem mit vier Theilen seines Gewichts Wasser übergossen, eine Zeit lang mit gekocht, die hierauf durchgeseihete Flüssigkeit zur ersten Lauge gebracht, und nun alle vorhandene Flüssigkeit bis auf den achten Theil evaporirt. Die evaporirte und erkaltete Flüssigkeit wird so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis alle Natron gesättigt ist, und durch mehreren Zusatz der Säure kein Niederschlag mehr entsteht. Um gewiss zu seyn, daß alle Benzoesäure ausgeschieden ist, thut man wohl, so lange Schwefelsäure zuzusetzen, bis die Lauge einen merklich sauren Geschmack erhält. Bei dieser Arbeit erhält man einen schmutzig gelblich grauen Niederschlag, welcher aus Benzoesäure und einigen Harztheilen besteht. Er wird von dem letztern befreit, wenn man ihn von neuem in kochendem Wasser auflöst, die kochend heisse Flüssigkeit durch feine Leinwand und noch besser durch wollenes

Zeug seiher, (bey der Filtration durch Papier geht zu viel verloren,) und zur Krystallisation befördert, die erhaltenen nadelförmigen Krystalle aber mit kaltem Wasser abspült und trocknet. Das auf diese Art bereitete Salz erscheint ziemlich weiß, jedoch hängen ihm immer noch einige Harztheilchen an, wovon es nur durch wiederholte Sublimation gereinigt werden kann. Übrigens ist dieses bei Anwendung der Säure im medizinischen Gebrauch nicht nothwendig, da die wenigen Harztheile die Wirkung dieses Salzes im geringsten nicht ändern.

Eine der vorigen ähnliche Gewinnungsart dieser Säure hat Scheele angegeben. Man kocht sechzehn Theile gepulvertes Benzoeharz, mit eben so viel Kalkmilch, welche aus vier Theilen gebrannten Kalk und zwölf Theilen Wasser bereitet worden, unter beständigem Umrühren in einem zinnernen Kessel eine halbe Stunde lang; die Flüssigkeit wird noch heiß durch Löschpapier filtrirt und der Rückstand mit noch 32 Theilen Wasser eine Zeit lang gekocht, und filtrirt; beide filtrirte Flüssigkeiten werden zusammen gegossen, und durch Evaporation in die Enge gebracht. Nach dem Erkalten wird so lange Salzsäure *) hinzugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Auch hier kann die Säure bis zur merklichen Prädominanz zugesetzt werden. Der erhaltene Niederschlag muß ebenfalls durch neues Auflösen und Krystallisiren gereinigt werden. Man erhält durch diese und die vorherbeschriebene Auskochung durch ein Alkali mehrentheils vierzehn bis funfzehn Drachmen reine Benzoesäure. Will man das auf diese Art erhaltene Benzoesalz in seiner vollkommensten Schönheit haben, so wird man dazu gelan-

*) Schwefelsäure darf hier nicht angewendet werden, weil diese mit der Kalkerde den schwerauflöslichen Gyps bildet, welcher mit der Benzoesäure zugleich niedersinken würde.

gen, wenn man den durch Fällung mit Säuren erhaltenen Niederschlag, statt ihn durch Auflösung und Krystallisation zu reinigen, sublimirt, doch ist dabei merklicher Verlust. Scheele war der erste Erfinder der Bereitung der Benzoesäure durchs Auskochen. Hr. Prof. Göttling und Gren verbesserten sie in so fern, als sie zur Auskochung des Harzes die Alkalien vorschlugen.

Nach der von Hermbstädt vorgenommenen Zergliederung der Benzoesäure *) kann dieselbe in Essigsäure, Phosphorsäure und Kalkerde getrennet werden, wenn sie zu wiederholtenmalen mit Salpetersäure gekochet wird. Ihre entfernten Bestandtheile würden also Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Phosphor und Kalkerde seyn. Sie ist im Feuer flüchtig, und hieraus erklären sich die beiden zuerst angegebenen Gewinnungsmethoden derselben, aus dem Benzoesharze. Sie ist im Wasser zwar schwer auflöslich, und erfordert nach Gren 400 Theile kaltes Wasser, hingegen vom kochenden nur 24 Theile zu ihrer Auflösung. Wird daher das Benzocharz mit einer hinlänglichen Menge Wasser gekocht, so löst sich dessen Säure in dem Wasser auf, und das Harz bleibt unzerstört mit Beybehaltung seines angenehmen Geruchs zurück. Bey dieser Methode ist es hauptsächlich nöthig, die Auflösung der Säure im Wasser noch kochend heiß zu filtriren, da das Benzoesalz schon bei nur mäßiger Abkühlung herauskrystallisirt, und sonst in die Poren des Filtrums oder des Leinenzeugs festsetzt, wodurch nun nicht allein die Filtration erschwert wird, sondern auch ein großer Theil der Säure verloren geht; diese alle vom Filtro wegzubringen, wird eine große Menge kochend heißes Wasser erfordert, welches

*) Physikalisch chemische Versuche und Beobachtungen. 2ter Band. Berlin 1729. S. 197.

wegen der zu starken Verdünnung eine längere Evaporation nöthig macht. Herr Prof. Göttling schlägt zur Vermeidung dieser Unannehmlichkeiten die Filtration durch Filz vor, weil sie dann schneller von Statten geht.

Die Benzoesäure bildet mit Alkalien und Erden sehr leicht auflösliche Salze, ob sie gleich für sich selbst sehr schwer auflöslich ist. Hierauf beruht die Ausziehung derselben aus dem Benzoeharze mittelst der Alkalien und der Kalkerde. Kocht man erstens mit einer alkalischen Auflösung, so verbindet sich die Säure mit dem Alkali, es entsteht benzoesaures Alkali, welches leicht auflöslich ist, und das Harz bleibt zurück. Die Benzoesäure hat aber keine sehr große Verwandtschaft zu den Alkalien, und kann daher durch die mehresten Säuren aus dieser Verbindung gesetzt werden. Man wendet hierzu gewöhnlich die Schwefelsäure als die wohlfeilste an. Herr Prof. Göttling empfiehlt das Kali zur Auskochung des Harzes, da hingegen Prof. Gren das Natrum deshalb vorzieht, weil dasselbe mit der Schwefelsäure ein leicht auflöslicheres Salz (Glaubersalz) bildet, wodurch eine Verunreinigung der Säure mit dem entstandenen Neutralsalze völlig verhütet wird, und da das schwefelsaure Kali (*Tartarus vitriolatus*) sehr schwer auflöslich ist, so kann in der That, besonders wenn die Lauge sehr concentrirt worden ist, mit der Benzoesäure zugleich etwas schwefelsaures Kali niederfallen. Herrn Scheele's Methode ist mit dieser völlig übereinstimmend. Die Kalkerde verbindet sich mit der Benzoesäure; es entsteht ein im Wasser leicht auflösliches Salz, welches durch jede Säure, die mit der Kalkerde ein leicht auflösliches Salz bildet, zersetzt werden kann. Scheele wählte als die wohlfeilste die Salzsäure. Warum hier keine Schwefelsäure angewendet werden darf, ist bereits bei der Vorschrift zur Bereitung erörtert worden.

Die Säure, welche durch Sublimation oder Destillation aus dem Benzoeharze erhalten wird, hat den Geruch des Harzes; die durchs Auskochen erhaltene weniger. Bei der Sublimation wird das Harz völlig zerstört, und geht daher verloren; hingegen hat man bei der Auskochung desselben nicht nur den Vortheil, mehr Säure zu erhalten, sondern da das Harz seinen Geruch nicht verliert, kann es mit Nutzen noch zum Räucherpulver und zur Siegelackbereitung verwendet werden.

Es geht zwar der Säure an ihrer Güte und Wirksamkeit nichts ab, wenn dieselbe auch, indem sie durchs Auskochen erhalten ist, keine völlig reine weiße Farbe hat. Will man sie durch öfteres Auflösen, Filtriren und Krystallisiren, zur gehörigen ihr doch zukommenden Weiße bringen, so ist Verlust unvermeidlich. Da nun die gelbliche Farbe von jenen Harztheilen herrührt, welche sich in der Flüssigkeit schwimmend erhielten, und bei der Präcipitation mit der Säure zugleich niederfielen, so würde ich rathen, die alkalische Lauge, nachdem sie von dem Harz abgessen und filtrirt ist, nur erst mit so viel Säure zu versetzen, daß das überflüssige Alkali, welches in der Flüssigkeit noch vorhanden ist, neutralisirt wird; jedoch darf nicht zu viel Säure zugesetzt werden, weil sonst jetzt ganz zur unrichtigen Zeit ein Theil Benzoesäure ausgeschieden werden könnte. Ist das Alkali neutralisirt, so koche man die Lauge, mit einem Theil gepulverten ausgeglüheten Kohlen auf 16 Theile des angewendeten Harzes, in einem zinnernen Kessel eine Stunde lang. Man nehme die Flüssigkeit vom Feuer, lasse sie erkalten, sondern den größten Theil des Kohlenpulvers durch Abgießen der Flüssigkeit ab, und jetzt koche man dieselbe von neuem mit einem geschlagenen Eyweiß auf. Das Kohlenpulver befördert die Entfärbung der Säure, und durch das im Kochen gerinnende Eyweiß werden

nicht nur die noch in der Flüssigkeit herumschwimmende Koble, sondern auch die fein zertheilten Harztheilchen aus der Flüssigkeit weggeschafft, und man wird jetzt aus der klaren durchgeseihten Flüssigkeit, durch Zusatz einer Säure, einen völlig reinen weißen Niederschlag erhalten, welcher durch Auflösung nicht mehr gereinigt zu werden braucht; und wollte man die Säure ja in Krystallform haben, so kann dieses durch bloße Auflösung ohne Filtration geschehen, da durch das Aufkochen mit Eyweiß bereits alle heterogene Theile weggeschafft worden sind.

Die Benzoessäure findet sich nicht alleine im Benzoeharze, sondern auch im Storax, in der Vanille, im peruvianischen Balsam und in dem Balsam von Tolu. Scheele fand sie in dem Urin kleiner Kinder*), und Fourcroy und Vauquelin fanden sie in dem Urin mehrerer Gras fressenden Thiere**).

Die Güte der Benzoessäure zeigt sich durch die Reinheit ihrer Krystallen; hat man sie selbst bereitet, so ist bei Befolgung der schon erwähnten Handgriffe keine andere Verunreinigung zu befürchten, als die, welche etwa vom anhängenden empyreumatischen Öhl bei der durch Sublimation bereiteten, und von Harz bei der durchs Auskochen bereiteten Säure Statt finden könnte. Sollte man indess eine wahre Verfälschung derselben vermuthen, so ist die gänz-

*) Dessen sämmtliche Werke herausgegeben von D. S. F. Hermbstadt. B. 2. S. 150.

**) Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von D. A. N. Scherer Bd. 2. Heft 10.

(Auch im Urin von erwachsenen Menschen liegt die Benzoessäure so reichlich vorhanden, daß solche bei der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg in großen Quantitäten daraus abgedestillirt wird, und jene Saure ist in der That viel schöner und reiner, als die aus dem Benzoeharz geschiedene. H.)

liche Verflüchtigung in der Hitze, und das Verbrennen ohne Rückstand*), wenn sie an die Flamme gebracht wird, so wie die Auflösbarkeit derselben in Weingeist für ihre Reinheit entscheidend.

Göttlings Verbesserungen chem. pharm. Operationen 1787.

S. 1.

Systemat. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren Bd. 2.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorf, Bd. 1.

S. 162.

41) *Acidum succinicum*, *Acidum Succini*, *Sal Succini*, *Sal Succini volatile*. (Bernsteinsäure, Bernsteinsalz).

Eine beliebige Menge Bernsteinstücke, welche von allem beygemengten Holz so viel als möglich befreuet sind, bringe man entweder in eine gläserne oder irdene beschlagene Retorte, welche bis zwei Drittel damit angefüllt wird. Der Hals der Retorte, welcher am besten recht weit ist, wird mit einer Vorlage in luftdichte Verbindung gebracht; als Lutum ist ein Gemenge von weißem Bolus und etwas feinem Sand anwendbar. Ist es eine gläserne Retorte, so wird sie ins Sandbad gebracht; eine beschlagene irdene hingegen kann ins offene Feuer gelegt werden. Die Vorlage muß entweder tubulirt, und in dem Tubus eine unter Wasser geleitete Röhre eingekittet seyn, oder es läßt sich auch die Vorrichtung mit dem gekrümmten Glasröhrchen, wie ich sie bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure (29) angegeben habe, anwenden. Es wird im Anfange sehr schwaches Feuer gegeben, welches nur nach und

*) Apothekerlexicon von S. Hahnemann, 1ster Theil 1ste Abtheilung.

nach verstärkt werden darf. Der Bernstein kommt nach und nach zum Schmelzen; es geht eine gelbliche Feuchtigkeit mit wenig Öhl gemengt über, und in den obern Theilen der Vorlage zeigt sich ein gelber krystallinischer Anflug; auch entwickelt sich während der ganzen Operation kohlen-saures Gas, und Wasserstoffgas. Das Feuer wird nach und nach immer mehr verstärkt; der Bernstein kommt endlich, nachdem er vorher stark aufgeschäumt hat, in gleichförmigen Fluß; der krystallinische spielsige Anflug in der Vorlage, so wie in dem Retortenhalse, vermehrt sich beträchtlich; das Anfangs gelb übergehende Öhl nimmt eine rothbraune und endlich eine schwarze Farbe an, wobei die Consistenz desselben zunimmt. Das Feuer wird endlich bis zum Glühen des Kapellenboden, wenn eine gläserne Retorte angewendet worden ist, verstärkt; geschieht die Arbeit aber in einer irdenen, so wird der Boden derselben selbst zum Rothglühen gebracht. Zeigt sich bei dieser Hitze keine aus der Retorte strömende Flüssigkeit mehr, und wird die Vorlage nicht beträchtlich erwärmt, so ist die Arbeit beendigt. Man nimmt die Gerätschaft, wenn sie völlig erkaltet ist, auseinander, und sammelt das sublimirte saure Salz, welches die verlangte Bernsteinsäure in unreinem Zustande ist. Da das herüber gegangene Öhl leicht etwas von der Säure enthalten könnte, so gießt man etwas heißes Wasser zu der Flüssigkeit in der Vorlage, wodurch die Säure aufgelöst, und von dem über der wässerichten Flüssigkeit schwimmenden Öhl abgeschieden wird. Beide Flüssigkeiten trennt man nach dem Erkalten durch einen Scheidetrichter; die untere wässerichte enthält noch Bernsteinsäure aufgelöst; sie muß daher, nachdem sie vorher filtrirt worden, langsam evaporirt, und zur Krystallisation befördert werden. Alle auf diese Art erhaltene Säure,

so wohl die, welche bey der Destillation in concreter Gestalt erhalten wurde, als diese, welche erst aus der wässerichten Flüssigkeit durch die Krystallisation abgetrennt wurde, ist noch sehr mit empyreumatischen öhlichten Theilen verunreinigt, wovon sie auf sehr verschiedenen Wegen gereinigt werden kann. Ich führe deren hier drey der vorzüglichsten an.

Ein Theil der erhaltenen schmutzigen Bernsteinsäure wird in 12 Theilen destillirten warmen Wasser aufgelöst, und hierzu wird der achte Theil des Gewichts der Bernsteinsäure gut ausgebrannter gepülverter Kohle gesetzt. Die Flüssigkeit wird so lange gekocht, bis sie völlig farbenlos wird, hierauf filtrirt, die hell durchgelaufene Flüssigkeit durch Evaporation zur Krystallisationsfähigkeit gebracht, und an einen kühlen Ort zum Anschiefen hingestellt. Die nicht krystallisirte Lauge wird von neuem evaporirt, zur Krystallisation befördert, und dies so oft wiederholt, bis alle Bernsteinsäure ausgeschieden ist. Die Krystallen sind dreiseitige Säulen mit schief abgestutzten Endspitzen; Herr Prof. Lowitz erhielt rhomboidalische Tafeln. Die zweyte von Hermbstädt angegebene Reinigungsmethode besteht darin, daß man die unreine Bernsteinsäure in einer Retorte mit zwey Theilen verdünnter Salpetersäure übergießt, und diese überdestillirt. Es entwickelt sich dabey salpeterhalbsaures Gas, und die Bernsteinsäure bleibt völlig entfärbt in der Retorte zurück. Die Abstraction der Salpetersäure muß bei gelinder Wärme geschehen, weil sonst, bei unvorsichtiger Feuerung, gegen Ende der Destillation, ein Theil des Salzes selbst mit übergehen, und sich mit der Salpetersäure auflösen würde. Diese Methode, die Bernsteinsäure zu reinigen, ist die kürzeste und vortheilhafteste, weil dabei kein Verlust derselben, welcher bei der Reinigung durch die Sublimation, oder Filtra-

tion, doch immer Statt findet, zu befürchten ist. Verunreinigung durch Salpetersäure kann auch nicht Statt finden, wenn die Destillation bis zur Trockne fortgesetzt wird, da diese weit flüchtiger als die Bernsteinsäure ist.

Endlich läßt sich diese Säure auch sehr gut durch Sublimation reinigen, wenn man sie mit völlig kalkfreier Thonerde*) innig versetzt und so der Sublimation unterwirft. Die Thonerde entzieht der Säure ihre öhlichten Theile, und diese sublimirt sich in sehr reinem Zustande. Bey der Destillation des Bernsteins geht eine Modification seiner einfachen Bestandtheile vor. Diese sind, so weit wir sie jetzt kennen, der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es ist bereits bei der Betrachtung über die Sauerklee säure (37) bemerkt worden, daß es sehr schwer ist, die Ursachen aufzufinden, warum die einfachen Stoffe, in ein und derselben Mischung bei Einwirkung einer dritten Materie, ganz verschiedene Verbindungen in Rücksicht ihres Verhältnisses mit derselben eingehen. Dort ward die Modification durch den Sauerstoff der Salpetersäure, hier durch die Einwirkung der Wärme hervor gebracht. Eigentlich ist es bis jetzt ganz überflüssig, bestimmte Erklärungen über diese Erscheinungen geben zu wollen, da es doch nichts als bloße Vermathungen sind, deren Aufstellung selten nützt, oft aber schadet, und zu falschen Schlüssen veranlaßt. Nur dem praktischen Chemiker sind Hypothesen in so fern erlaubt,

*) Alle gewöhnliche Thonerde, der Bolus u. s. w., ist immer kalkhaltig, und die Kalkerde würde einen Theil der Säure verschlucken. Um sich eine reine hierzu brauchbare Thonerde zu verschaffen, schlage man sie aus einer Alaunauflösung durch Kali nieder. Die gefällte Erde wird ausgesüßt und in gelinder Wärme getrocknet. Durch das Trocknen bei starker Hitze wird sie zuweilen hornartig, und dann taugt sie zur Reinigung der Bernsteinsäure nicht.

als er dieselben sich allein selbst aufstellt, und sie durch eigene Versuche entweder zu bestätigen, oder zu berichtigen sucht. Die Erscheinungen, welche wir bei der trocknen Destillation der vegetabilischen und animalischen Stoffe haben, erfordern zu ihrer Erklärung eine Reihe der mühsamsten Versuche, welche wohl ein halbes Menschenleben beschäftigen können. Bis jetzt erklären wir sie durch Hypothesen. Facta, auf welche wir hier Verwandtschaftsgesetze gründen könnten, fehlen uns hierüber noch wahrhaftig ganz. Die Produkte der trocknen Destillation des Eernsteins sind: Wasser, Essigsäure (welche Scheele in dem Wasser fand), Kohlensäure, und gekohltes Wasserstoffgas; Öl, Bernsteinsäure, kohlichter Rückstand. Die Bestandtheile des Wassers sind Wasserstoff und Sauerstoff, die der Essigsäure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; das Öl und der kohlichte Rückstand haben eben diese Bestandtheile; die Kohlensäure besteht aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und das gekohlte Wasserstoffgas besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff durch Wärme, so wie die Kohlenäure, in den Gaszustand versetzt. Die Bestandtheile der Bernsteinsäure kennen wir zwar noch nicht ganz, die Erscheinungen bei ihrer Untersuchung lassen uns aber ebenfalls den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vermuthen. Wir haben also hier drei einfache Stoffe, welche vorher einen einzigen homogenen Körper, den Bernstein, bildeten, und durch die Einwirkung der Wärme sieben ganz von einander verschiedene Körper hervor brachten. Welchen Gesetzen der Anziehung sie dabei folgten, ist uns unbekannt; wir können bloß vermuthen, daß sie ihr gegenseitiges Verhältniß aufhoben, und hierdurch diese neuen Körper entstanden sind.

Die mehresten vegetabilischen Säuren werden durch die Salpetersäure verändert, die Bernsteinsäure

aber nicht, Daher ist die Salpetersäure auch zur Reinigung derselben anwendbar, indem ihr Sauerstoff bloß auf die der Bernsteinsäure anhängenden Öhltheilchen wirkt, mit dem Kohlenstoff derselben Kohlen-säure, mit dem Wasserstoff Wasser bildet; beide entweichen, der Theil der Salpetersäure, welcher eines Theils seines Sauerstoffs beraubt worden ist, entweicht als salpeterhalbsaures Gas (29) zugleich mit, und die unzersetzte Salpetersäure wird überdestillirt.

Die Bernsteinsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer auflöslich, und erfordert davon 24 bis 30 Theile, vom kochenden hingegen bedarf sie nur 3 Theile. Sie kann daher, indem man sie in kochendem Wasser auflöst, und erkalten läßt, sehr leicht zur Krystallform gebracht werden. Die Krystalle sind an der Luft beständig, ohne zu verwittern und zu zerfließen. Gewöhnlich wird diese Säure fabrikmäßig in großem bereitet, wo sie dann wegen ihrer Kostbarkeit (indem das Pfund Bernstein im Durchschnitt fünf bis sechs Quentchen Säure liefert) mancherlei Verfälschungen unterworfen ist. Eine der gewöhnlichsten ist der Zusatz von Weinsäure, oder oft wohl gar bloß diese mit etwas Bernstein-öhl angerieben, um ihr den Geruch und das Ansehen des unreinen Bernsteinsalzes zu geben. Übrigens kömmt sie auch mit Weinstein, Zucker, Küchensalz, Salmiak, Hirschhornsalz, Sauerkleesäure oder auch Schwefelsäure verfälscht vor. Zur Erforschung ihrer Reinheit dienen folgende Mittel.

Reine Bernsteinsäure verflüchtigt sich von einem über glühende Kohlen erhitzten silbernen Löffel gänzlich. Enthält sie Weinstein, Weinsäure oder Zucker, so bleibt eine schwammichte Kohle zurück, welche, im Fall Weinstein vorhanden war, Kali enthält. War aber Weinsäure oder Zucker ge-

genwärtig, so ist der Rückstand bloße Kohle. Ist Küchensalz vorhanden, so bleibet dieses ebenfalls im Löffel zurück. Der Salmiak entdekt sich, wenn die verdächtige Bernsteinsäure mit gebranntem Kalk, oder ätzendem Alkali, angerieben wird. Die Salzsäure des Salmiaks verbindet sich mit der Kalkerde, oder dem Alkali, wodurch das Ammonium frey wird, und sich durch den Geruch zu erkennen giebt.

Das Hirschhornsalz (78), wenn es im Überschuss vorhanden ist, giebt sich zu erkennen, wenn die Bernsteinsäure mit irgend einer andern Säure übergossen wird. Das freye Ammonium verbindet sich mit der Säure, und die Kohlensäure wird daraus entbunden und entweicht unter Aufbrausen, welches die Verfälschung beweiset. War aber die Bernsteinsäure nicht völlig damit gesättigt, oder war das Hirschhornsalz wenigstens nicht im Überschuss vorhanden, so kann man es ebenfalls durch Anreiben mit gebranntem Kalk finden, welcher sich mit der Bernsteinsäure verbindet, wodurch das Ammonium frey wird, und sich durch den Geruch zu erkennen giebt. Die Sauerkleesäure (37) zeigt sich, wenn etwas schwefelsaure Kalkerde (Gyps) in kochendem Wasser aufgelöst und filtrirt wird. Die reine Bernsteinsäure bringt darin keinen Niederschlag hervor, war aber Sauerkleesäure zugegen, so entsteht allmählich ein Niederschlag. Denn die Sauerkleesäure entzieht der Schwefelsäure die Kalkerde, und bildet mit dieser einen unauflöslichen Niederschlag.

Die Schwefelsäure entdeckt sich, wenn in eine Auflösung der Bernsteinsäure etwas essigsaures Bleey (55) gebracht wird. Die Bernsteinsäure bildet mit dem Bleeyoxyd einen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von Salpetersäure wieder aufgelöst wird. War aber Schwefelsäure vorhanden, so bildet diese das unauflösliche schwefelsaure Bleey, welches durch

Salpetersäure nicht aufgelöst wird. Ein bleibender Niederschlag bey'm Zusatz der Salpetersäure zeigt also Schwefelsäure an. Die reine Bernsteinsäure ist im Weingeist völlig auflöslich; ihre Güte kann daher auch auf diesem Wege, doch nicht mit völliger Gewissheit, bestimmt werden, denn der Zucker und die Schwefelsäure verbinden sich auch mit dem Weingeist.

Lehrbuch der Apothekerkunst von L. G. Hagen, 1792. Sect. 2. §. 332—334.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Göttling S. 263. 1729.

Herbstadt's Grundriß der allgem. Experimentalpharm. 1ter Theil, 2te Aufl.

Dessen Grundriß der allg. Experimentalchemie 2te Auflage, 2ter Band.

42) *Argentum nitricum fusum*, *Lapis infernalis*, *Causticum lunare*. (Silberätzstein, Höllenstein.)

Man löse völlig kupferfreyes Silber in gefällter Salpetersäure (29. 30) auf. Die Auflösung geht schon in der Kälte sehr lebhaft vor sich, und braucht daher nur durch wenig Wärme unterstützt zu werden. Es entwickeln sich während derselben häufige rothe Dämpfe. Es darf nach vollendeter Auflösung nicht zu viel freye Säure vorhanden seyn, weil diese bei der fernern Bearbeitung ungenützt verloren geht; man kann dies vermeiden, wenn man der Auflösung verhältnißmäsig weniger Säure zusetzt, als zur Auflösung des vorhandenen Silbers erforderlich ist; ist die angewendete Säure völlig mit Silberoxyd gesättigt, so wird die klare Auflösung von dem noch rückständigen unaufgelösten Silber abgossen, und nach der übrig gebliebenen Quantität des letztern, und der vorher angewende-

ten Menge Säure, läßt sich das Gewicht des noch zur Auflösung des Rückstandes erforderlichen ziemlich genau bestimmen, und sollte ja nicht alles aufgelöst werden, so setzt man noch etwas Säure in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die Auflösung völlig vollendet ist. Da die Salpetersäure von sehr verschiedenener Concentration seyn kann, so läßt sich kein bestimmtes Verhältniß angeben, und dieses muß jederzeit durch die Erfahrung gefunden werden. Doch kann man bei der ersten Arbeit ein bestimmtes Verhältniß der Säure zum Silber finden, welches nun bei künftigen Arbeiten, voraus gesetzt, daß die Säure immer von gleicher Stärke ist, befolgt werden kann. Die erhaltene gesättigte Auflösung ist, wenn ganz reines Silber angewendet wurde, farblos; war hingegen das Silber kupferhaltig, so erscheint sie mit mehr oder weniger blauer Farbe, je nachdem der Gehalt des Silbers an Kupfer beträchtlich war, oder nicht. Sie wird in einer gläsernen Schale bei gelinder Wärme abgeraucht, und hierauf an einem kühlen Ort zur Krystallisation befördert. Die erste Krystallisation liefert mehrentheils, auch wenn die Auflösung kupferhaltig war, reine salpetersaure Silberkrystalle, welche sich durch ihre Farbenlosigkeit und tafelförmige Gestalt auszeichnen. War das Silber ganz rein, und die Auflösung daher ungefarbt, so werden auch bei weiterer Abdampfung und Krystallisation die erhaltenen Krystalle eine völlig weiße Farbe bis auf den kleinsten Antheil behalten, da hingegen eine kupferhaltige Auflösung schon bei der zweiten Krystallisation grün gefärbte Krystalle liefert, und jede spätere Krystallisation zeigt schon durch ihre dunkelgrüne Farbe einen größern Kupfergehalt als die vorhergehende. Diese mit salpetersaurem Kupfer verunreinigten Krystallisationen sind aber zur Bereitung des Silberätzsteins nicht anwendbar; sollten die ersteren einen nicht unbeträchtlichen Kupfergehalt durch ihre Farbe

zeigen, so kann man sie mit etwas destillirtem Wasser abspülen, um das anhängende salpetersaure Kupfer wegzubringen; die stärker verunreinigten aber müssen nebst der noch rückständigen nicht krystallisirten Auflösung in destillirtem Wasser aufgelöst, und aus dieser Lösung das Silber in reinem Zustande auf die nachher anzugehende Art ausgeschieden werden.

Man bringt nun die völlig trockenen Krystalle des reinen salpetersauren Silberoxyds in einen Schmelztiegel, welcher, wenn man ökonomisch zu Werke gehen will, am besten aus reinem Silber besteht; da derselbe eine nicht beträchtliche Hitze auszuhalten hat, so kann er sehr dünn seyn. Gewöhnliche Schmelztiegel saugen zu viel von der Salzmasse ein, wobei beträchtlicher Verlust Statt findet; da hingegen porzellanene nicht nur ziemlich kostbar, sondern auch dem Zerspringen leicht unterworfen sind. Der Tiegel wird in einen kleinen Ofen gestellt, und anfänglich nur durch wenige glühende Kohlen erwärmet, bei deren Eintragen man sich zu hüten hat, daß Kohlenstückchen in den Tiegel kommen, so wie man überhaupt am besten thut, während der ganzen Arbeit keine schwarzen, sondern glühende, Kohlen nachzulegen, weil im erstern Fall durch das nicht seltene Zerprasseln derselben kleine Stückchen in den Tiegel geschleudert werden können, welches jederzeit eine Detonation, folglich eine Zersetzung des Silbersalpeters, nach sich zieht. Es ist eine mäfsige Hitze hinlänglich, den Silbersalpeter in Fluß zu bringen, d. h., denselben in der Hitze durch sein Krystallisationswasser flüssig zu machen; dieses verdampft in dieser Temperatur, und bewirkt dadurch ein starkes Aufschäumen der Masse, deshalb ist zu dieser Arbeit ein geräumiges Schmelzgefäß nöthig, welches das Übersteigen der schäumenden Masse nicht befürchten läßt. Dieses Aufschäumen wird durch fleißiges Umrühren der schmelzenden Masse gemäfsigt, doch darf

dieses mit keinem eisernen Spatel geschehen, sondern man bedient sich dazu eines starken silbernen Drahtes, oder auch eines Glasstäbchens, in dessen Ermangelung allenfalls auch ein neues Pfeifenrohr angewendet werden kann. Das Aufschäumen läßt endlich nach, und die Masse fließt ruhig wie schmelzendes Wachs; dieß ist der Zeitpunkt, wo sie abgenommen, und durch Abgießen in die jedem Apotheker bekannte Form in Gestalt kleiner Stangen gebracht werden muß. Vor dem Ausgießen streicht man die Form mit etwas Mandelöhl aus, um das gleichförmige Einfließen und leichtere Herausstoßen des Silberätzsteins nach dem Erkalten zu befördern. Der Zeitpunkt, in welchem die Masse ausgegossen werden muß, ist nicht zu verfehlen. Der kurze Zeitraum, in welchem die Masse aus dem zuletzt nur schwach schäumenden Fluß in den gleichförmigen ruhigen übergeht, wobei sich keine Blasen mehr zeigen, ist der sicherste; läßt man sie länger fließen, so wird ein Theil der zur Mischung des Silberätzsteins gehörigen Salpetersäure verjagt, und ein Theil des Silbers wird reducirt, da hingegen bei zu frühem Ausgießen durch die noch vorhandene Feuchtigkeit der Aetzstein nicht die ihm eigenthümliche aschgraue, sondern eine graulich weiße, Farbe bekommt. Zugleich wird dadurch das gleichförmige Einfließen in die Form gehindert, und man erhält dabei ungleichförmige Stangen, die zum Theil hohl sind. War der Silbersalpeter kupferhaltig, so zeigt der Aetzstein nach der größern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne Farbe.

Nach einigen Vorschriften hat man nicht nöthig, die Auflösung des Silbers in Salpetersäure krystallisiren zu lassen, sondern man evaporirt die Auflösung bis zur Trockne, und bringt die rückständige Masse auf die schon beschriebene Art in Fluß. Die Unannehmlichkeiten, welche die hier beim Schmelzen sich

entwickelnde freye Salpetersäure verursacht, abgerechnet, ist diese Methode auch nur bei der Auflösung eines völlig reinen Silbers anwendbar, weil man bei einer kupferhaltigen Silberauflösung durch die Evaporation bis zur Trockne alles Kupfer dabei behalten würde, welches bei der Krystallisation größten Theils zurück bleibt, da das Oxyd desselben mit der Salpetersäure ein sehr leicht auflösliches Salz bildet. Übrigens enthält die Silberauflösung fast immer etwas überschüssige Säure, und diese vermehrt beim Schmelzen des bis zur Trockne evaporirten Salzes durch ihre Entweichung nicht nur das Aufschäumen, sondern die durch sie gebildeten rothen salpetersauren Dämpfe sind auch den Lungen sehr nachtheilig. Hingegen schmelzen die völlig trockenen Silberalpeterkrystalle, welchen keine freye Säure anhängt, ohne daß dabei der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch Statt findet, wenn die Schmelzung über den bereits angegebenen Zeitpunkt fortgesetzt wird, wobei eine Zersetzung des salpetersauren Silbers Statt findet.

Der Silberätzstein ist ein von dem Krystallisationswasser befreytes salpetersaures Silberoxyd. Wenn man Silber in Salpetersäure auflöst, so tritt letztere einen Theil ihres Sauerstoffs an das metallische Silber ab, wodurch dieses oxydirt, und in der übrigen unzersetzten Salpetersäure auflöslich gemacht wird. Denn nicht oxydirte Metalle sind in Säuren unauflöslich. Daher wird auch das Silber in seinem metallischen Zustande von keiner andern Säure angegriffen weil aufer der Salpetersäure alle übrige Säuren eine nähere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff haben, als das Silber, es kann daher diesen Säuren keinen Sauerstoff entziehen, um sich in den Zustand eines Oxyds zu versetzen, als welches es erst in den Säuren auflöslich ist. Der Salpetersäure aber entzieht es einen Theil ihres Sauerstoffs, und diese wird dadurch zum

Theil zersetzt, und geht in den Zustand des salpeterhalbsauren Gases (29) über; da hingegen die unzersetzte Salpetersäure mit dem Silberoxyd den Silbersalpeter darstellt. Durch das Schmelzen dieses Salzes wird bloß die Entfernung des Krystallisationswassers bezweckt, welches entweicht, und eine völlig wasserfreye Verbindung von Salpetersäure und Silberoxyd zurück läßt. Es dürfen hierbei nicht, wie in den mehresten Beschreibungen dieser Arbeit behauptet wird, rothe Dämpfe entweichen. Entweichen dieselben noch während des Aufschäumens der fließenden Masse, so ist dies ein Beweis, daß dem Silbersalpeter noch freye Säure anhängt, welche hier durch die Wärme zum Theil zersetzt und als unvollkommene Salpetersäure verjagt wird. Entweichen dieselben aber nach dem Aufschäumen, wenn die Masse ruhig fließt, welches jederzeit Statt finden wird, wenn sie zu lange im Feuer bleibt, so ist dies ein Beweis, daß der trockne Silbersalpeter durch die Hitze schon eine Zersetzung erleidet. Alle salpetersauren Neutral- und Mittelsalze können, ohne zersetzt zu werden, keinen hohen Grad der Hitze vertragen, indem der Salpetersäure durch die einwirkende Wärme ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen wird, welcher gasförmig erscheint, die Salpetersäure aber, welche hierdurch in den Zustand des salpeterhalbsauren Gases versetzt wird, entweicht ebenfalls; dieses Gas aber tritt bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft mit dem Sauerstoff derselben in Verbindung, wodurch von neuem unvollkommene Salpetersäure entsteht, welche in rothen Dämpfen erscheint. Ist der Hitzgrad größer als hier bei der Schmelzung des Silbersalpeters, so entzieht der in größerer Menge vorhandene Wärmestoff der Salpetersäure allen Sauerstoff; der hierdurch frey gewordene Salpeterstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Wärmestoff, und es entweicht nicht wie im ersten Falle, salpeterhalbsaures Gas

und Sauerstoffgas, sondern da aller Sauerstoff die Gasform angenommen hat, Sauerstoffgas und Salpeterstoffgas. Es müßte nun bei der zuletzt fortgesetzten Schmelzung des Silbersalpeters, wenn wir analog nach andern salpetersauren Metallkalken schliessen wollten, in dem Schmelzgefäß reines Silberoxyd übrig bleiben, dieß ist aber nicht der Fall, sondern das Silber findet sich dann im metallischen Zustande. Das Silberoxyd hat nämlich mit dem Gold, Platin und Quecksilberoxyd (6) dieses gemein, daß es in hinlänglich hoher Temperatur eine Zersetzung erleidet: der Wärmestoff hat eine größere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff als das Silber; er entzieht daher demselben den Sauerstoff, welcher nun in Gasform entweicht, und das Silber im metallischen Zustande zurück läßt. Mit Ausnahme der hier bereits genannten, zeigen alle übrige Metalle die entgegengesetzte Eigenschaft, indem sie gerade in der stärksten Glühhitze den Sauerstoff am schnellsten in sich aufnehmen, und von diesem ohne Zusatz eines Reductionsmittels auch durch die stärkste Hitze nicht wieder getrennt werden können.

Warum das Einfallen von Kohle und Umrühren der schmelzenden Masse mit Eisen, Kupfer u. s. w. vermieden werden muß, ergibt sich aus der leichten Zersetzbarkeit der Salpetersäure. Die Kohle entzieht derselben ihren Sauerstoff unter Detonation, wodurch Kohlensäure und Salpeterstoffgas gebildet wird, welche beide entweichen; das hierdurch von einem Theil Salpetersäure getrennte Silberoxyd verliert seinen Sauerstoff durch die einwirkende Wärme, und erscheint als metallisches Silber. Etwas ähnliches findet beim Gebrauch des Eisens oder anderer leicht oxydirbarer Metalle Statt; sie entziehen ebenfalls der Salpetersäure einen Theil Sauerstoff, wodurch, wie aus dem bereits gesagten hervorgeht, die Verbindung des Sil-

bers mit der Salpetersäure ebenfalls zersetzt werden muß.

Oft hat der Apotheker nicht Gelegenheit, völlig reines Silber zu kaufen, wo ihn dann die Nothwendigkeit zwingt, mit Kupfer legirtes anzuwenden. Ich finde es deshalb nothwendig, einige der leichtesten Reinigungsmethoden des Silbers hier beizufügen.

Das salpetersaure Kupfer ist, wie schon erwähnt worden, wegen seiner leichten Auflöslichkeit im Wasser weit schwerer krystallisirbar als das salpetersaure Silber. Die ersten Anschüsse einer solchen kupferhaltigen Silberauflösung sind daher größtentheils reiner Silbersalpeter, das ihm anhängende salpetersaure Kupfer kann durch Abspülen mit wenig destillirtem Wasser weggeschafft werden. Übrigens wird auch ein sehr geringer Kupfergehalt der Krystalle die Güte des Silberätzsteins nicht sehr beeinträchtigen und ebenso wenig die schwarzgraue Farbe merklich verändern. Indessen gilt dies nur von dem ersten, höchstens zweiten, Anschuß einer solchen Auflösung, die künftigen sind mehrentheils sehr beträchtlich mit Kupfer verunreinigt; sie dürfen daher nicht gebraucht werden, und es bleibt jetzt nichts übrig, als das Silber aus der Auflösung rein abzuscheiden. Dies gelingt am besten durch hineingelegtes blankes Kupfer; dieses hat eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Silber, es entzieht daher dem Silber seinen Sauerstoff, oxydirt sich, und tritt nun mit der vorher mit dem Silberoxyd vereinigten Salpetersäure in Verbindung, wodurch salpetersaures Kupferoxyd entsteht. Das Silber, welches seines Sauerstoffs und der Säure beraubt wurde, erscheint nun in metallischer Gestalt. Es wird in äußerst feinen, dünnen, metallisch glänzenden Blättchen ausgeschieden, deren Zusammenhäufung dem Ganzen ein filzartiges Ansehen giebt. Die Ausscheidung des Silbers durch das Kupfer geschieht binnen 24 bis 48 Stunden vollkom-

men. Man gießt die Flüssigkeit, welche nun reines salpetersaures Kupfer enthält, behutsam ab, sondert hierauf das Silber von dem unaufgelösten Kupfer, und wäscht es, um alles anhängende aufgelöste Kupfer wegzubringen, einige Mal mit destillirtem Wasser aus. Dieses Silber ist nun völlig rein und löst sich wegen seiner feinen Zertheilung äußerst schnell in Salpetersäure auf. Hat man diese Abscheidung mit einer beträchtlichen Menge verunreinigter Silberauflösung vorgenommen, so kann man, um die mit dem Kupferoxyd verbundene Salpetersäure nicht zu verlieren, die Auflösung des salpetersauren Kupfers mit einer angemessenen Quantität Schwefelsäure einer Destillation unterwerfen, wobei sich die Schwefelsäure mit dem Kupferoxyd zu schwefelsaurem Kupfer verbindet, welches aus dem Rückstande der Destillation durch die Krystallisation hergestellt werden kann, die Salpetersäure hingegen wird frey, und destillirt über. Sie darf wegen ihrer möglichen Verunreinigung mit Kupfer, zu keinem andern Zweck, als bei Auflösung des Silbers zum Silberätzstein angewendet werden.

Vortheilhafter bleibt es aber doch immer, wenn man das Silber vor seiner Auflösung in Salpetersäure wenigstens größten Theils vom Kupfer befreyen kann. Man kann es völlig rein darstellen, wenn man dasselbe in Salpetersäure auflöst, dieser Auflösung so lange Salzsäure oder ein Salzsäure haltendes Neutralsalz zusetzt, als sich noch ein Niederschlag zeigt, diesen Niederschlag, welcher salzsaures Silberoxyd ist, mit zwei Theilen trocknen kohleusauren Kali oder Natrum mengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel bei starkem Feuer zum gleichförmigen Fluß bringt. Nach dem Erkalten findet sich ein reines Silberkorn unter dem Alkali, welches dem Silberoxyd die Salzsäure entzog, das nun, durch die Hitze seines Sauerstoffs beraubt, als völlig reines me-

tallisches Silber erscheint, denn das Kupferoxyd, welches zur Salpetersäure eine nähere Verwandtschaft als zur Salzsäure zeigt, blieb bei der Fällung in der Flüssigkeit aufgelöst. Wenn man aber hier die mehr als doppelte Menge Salpetersäure in Anrechnung bringt, welche auf diese Art zur Bereitung des Silberätzsteins erfordert wird, so wie den Aufwand an Kohlen zur Reduction des salzsauren Silbers, so kann sich diese Methode gewiß nicht als die vortheilhafteste rechtfertigen, und weit vortheilhafter ist die Reinigung des Silbers durch Salpeter, ob dasselbe gleich einen Rückhalt an Kupfer behält; dieser geringe Kupfergehalt aber läßt sich auf die schon beschriebene Art aus der nach mehreren reinen Krystallisationen des Silberalpeters rückständigen Flüssigkeit abscheiden. Übrigens ist diese Methode die leichteste und kürzeste, deren man sich bedienen kann.

Man strecke zu dieser Reinigung das Silber in dünne Platten, und bringe diese schichtweise mit einem Gemenge aus gleichen Theilen völlig trockenen, reinen salpeter- und kohlensauren Kali in einen Schmelztiegel, welcher nur bis zur Hälfte damit angefüllt werden darf. Auf 1 Theil Silbers kommen 2 Theile des Gemenges. Man nimmt hierauf einen Tiegel, in dessen Boden ein Loch gebohrt wird, und stülpt ihn umgekehrt auf die Öffnung des andern, so daß ein doppelter Conus gebildet wird, die Fugen zwischen beiden Tiegeln werden genau mit einem aus Sand und Bolus mit Wasser angerührten Teige verstrichen, und nur die in dem Boden des obern Tiegels befindliche Öffnung bleibt offen. Der Tiegel wird jetzt in einem Ofen langsam erhitzt, damit das bei den Salzen befindliche Wasser nicht zu schnell ausgedehnt wird, woraus eine Explosion entstehen könnte. Das Feuer wird allmählich bis zum starken Rothglühen des Tiegels verstärkt, und so eine Stunde lang unterhalten; nach Verlauf dieser Zeit wird zehn Mi-

nuten lang eine wo möglich noch stärkere Hitze gegeben, und hierauf wird der Tiegel im Ofen dem langsamen Erkalten überlassen. Bei dem Zerschlagen des Tiegels findet sich auf dem Boden desselben das zusammen geschmolzene Silber, welches größten Theils vom Kupfer befreyt ist, und zur Bereitung des Silberätzsteins recht gut anwendbar ist. Bei dieser Arbeit wird das im Silber'enthaltene Kupfer durch den Sauerstoff der im Salpeter enthaltenen Säure, welche, wie schon oben bemerkt, in der Hitze zersetzbar ist, oxydirt, das Kali des Salpeters wird frey, und löst das entstandene Kupferoxyd auf. Da aber die Menge des im Salpeter vordandenenen Kali's die völlige Auflösung des Kupferoxyds bewirken kann, so wird deshalb noch freyes Kali dem Salpeter beigemengt; diese Verbindung des Kalis mit dem Kupferoxyd findet sich, indem sie einen Theil der Kiesel- und Thonerde des Tiegels bei der Schmelzung in sich aufnahm, zu einer glasähnlichen an der Luft feuchtenden Masse geschmolzen, in welcher während des Flusses das Silber seiner Schwere wegen zu Boden sank. Daß bei dieser Operation das Silber nicht ebenfals im oxydirten Zustande wie das Kupfer erscheinen kann, erhellt schon aus seiner erwähnten Eigenschaft, den Sauerstoff in der Hitze fahren zu lassen. Die Eigenschaften eines gut bereiteten Silberätzsteins bestehen hauptsächlich in seiner schwarzgrauen, nicht ins Grüne, aber stark ins Weiße sich neigenden, Farbe, deren Ursachen bereits angegeben worden sind. Zweitens darf er an der Luft nicht feucht werden, weil dieses ebenfals auf einen Gehalt an salpetersaurem Kupfer hindeutet, indem dieses im Zustande seiner Trockenheit die Feuchtigkeit aus der Luft stark anziehet.

Der Silberätzstein zeigt im Bruche ein strahliges Gewebe, und löst sich vollkommen im Wasser auf;
dies

dieses wird aber nicht der Fall seyn, wenn derselbe der Einwirkung des Lichtes bloß gestellt worden ist, welches eine Reduction des Silbers auf eine bis jetzt noch nicht erklärbare Art zu bewirken scheint; es scheiden sich dann bei seiner Auflösung im Wasser schwarze Blättchen aus, die sich ganz wie metallisches Silber verhalten; er muß daher an einem dunklen Orte, und noch besser jede einzelne Stange in schwarzes Papier gewickelt, aufbewahrt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 205.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 1795. 3ter Theil. §. 2360.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 219.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil. 1808.

43) Hydrargyrum sulphuratum nigrum, Aethiops mineralis. (Geschwefeltes Quecksilber, mineralischer Mohr.)

Die neue preuss. Pharmacopoe schreibt die Verfertigung dieses Präparats durch Zusammenreiben des Schwefels mit Quecksilber vor.

Gleiche Theile reines Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen, welche mit wenig Wasser angefeuchtet worden sind, reibe man in einem steinernen oder gläsernen Mörser anhaltend zusammen. Die Masse wird erst grau, dann schwarz, und das Reiben wird so lange fortgesetzt, bis die kleinsten metallischen Quecksilberkugeln auch durch die Lupe nicht mehr bemerkbar sind; das schwarze sehr feine geschmacklose Pulver stellt das geschwefelte Quecksilber dar.

Eine zweite Bereitungsart besteht darin, daß man den Schwefel in einem irdenen unglasurten Gefäße bei sehr geringem Feuer in Fluß bringt. Hierauf setzt man eben so viel reines vorher in einem eisernen Löffel erwärmtes Quecksilber hinzu, und rührt die Masse mit einem starken Tobackspfeifenstiele unter einander. Man nimmt das Gefäß sehr bald vom Feuer, um wo möglich eine Selbstentzündung der Masse zu vermeiden; sollte diese aber doch Statt finden, so muß das Gefäß augenblicklich bedeckt werden, um den Zufluß der Luft zu verhindern. Sollte die Masse noch nicht die gehörige schwarze Farbe haben, so kann man sie, wenn sie erkaltet ist, von neuem über ganz gelindem Feuer schmelzen und unter einander rühren, wobei jedoch durch baldige Entfernung vom Feuer die Entzündung vermieden werden muß; die erkaltete schwarze Masse wird nun in einem steinernen Mörser zum feinsten Pulver gerieben. Es muß bei dieser Bereitung schlechterdings alles Eisen vermieden werden, und deshalb darf auch kein eiserner Spatel zum Umrühren gebraucht werden. Die Ursache hiervon liegt am Tage, wenn man sich der Zerlegung des geschwefelten Quecksilbers (1) durch Eisen erinnert. Aber wie wenig leider dergleichen in jedem Apotheker-Handbuche angebrachte Ermahnungen helfen, davon kann ich hier ein Beispiel aufstellen. Ich sah diesen Quecksilbermörser in einer sehr berühmten Apotheke, wo wirklich Männer von Kenntnissen arbeiteten, dergestalt bereiten. Man schmolz den Schwefel über starkem Feuer in einer gegossenen eisernen Pfanne; hierauf schüttete man gewöhnliches käufliches Quecksilber hinzu, rührte alles mit einem eisernen Spatel unter einander, und dies nicht genug, man bekümmerte sich nur dann ums Brennen der Masse, wenn der Arbeiter den Schwefeldampf nicht mehr anhalten konnte. Man verdeckte das Gefäß, brachte es wie-

der übers Feuer, und hielt es überhaupt wenigstens eine Stunde lang im Fluß; ob viel oder wenig Schwefel verbrannt, das Quecksilber stark oder schwach oxydirt war, hiernach zu fragen, war Kleinmeisterrey. Extracte — Syrupe, was noch mehr, mit Wein bereitete Syrupe, sehen ja selbst die Aerzte mit vieler Gleichgültigkeit in Gefäßen von schlechtem Kronen - Zinn aufbewahrt, warum sollte man also irdene anschaffen. Man verzeihe diese Abschweifung.

Das durchs Zusammenreiben erhaltene geschwefelte Quecksilber wird überhaupt jetzt von den Aerzten dem letztern vorgezogen, und wirklich sind beide auch in chemischer Hinsicht verschieden. Beim Zusammenreiben wird das Wasser, womit der Schwefel angefeuchtet wird, zersetzt. Das Quecksilber entzieht ihm den Sauerstoff, welchen es zugleich auch aus der atmosphärischen Luft nimmt, und oxydirt sich unvollkommen; der durch die Zerlegung des Wassers frey gewordene Wasserstoff verbindet sich mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff (83), und geht als dieser mit dem oxydulirten Quecksilber, welches auch den übrigen Schwefel in sich aufnimmt, in Verbindung. Beim Zusammenschmelzen beider Stoffe wird zwar, wie schon beim Zinnober (45) ausführlich gezeigt worden ist, durch das dem Schwefel anhängende Wasser ebenfalls Schwefelwasserstoff, jedoch in weit geringerer Menge, erzeugt, und das Quecksilber ist darin, besonders wenn eine Selbstentzündung Statt fand, vollkommener oxydirt; der erstere unterscheidet sich hauptsächlich durch eine grössere Menge Schwefelwasserstoff und geringere Oxydation des Quecksilbers von dem letztern. Ersterer löst sich vollkommen in Aetzlaug (19) auf, und wird durch Säuren wieder daraus unverändert gefällt. Letzterer hingegen giebt beim Kochen nur einen Theil seines Schwefels, aber allen Schwefelwasserstoff an das Al-

kali ab, und wird dadurch in Zinnober verwandelt. Dieß beweist schon einiger Massen den höhern Oxydationsgrad des in ihm enthaltenen Quecksilbers. Daß der beim Zusammenreiben erhaltene eben so wie der letztere keine mechanische, sondern chemische, Verbindung beider Stoffe ist, dieß beweist seine völlige Unauflöslichkeit in Salpetersäure, indem das Quecksilber eine nähere Verwandtschaft zum Schwefel und Schwefelwasserstoff, als zu dieser Säure, hat. Mengt man hingegen ganz trocknes oxydulirtes Quecksilber (46) mit trockenem Schwefel durch leichtes Zusammenreiben, und übergießt dieß Gemenge mit Salpetersäure, so wird in der Wärme des Quecksilberoxyd unter Entbindung von vielem salpeterhalbsauren Gas vollkommen oxydirt, und von der Salpetersäure aufgelöst.

Man kann das geschwefelte Quecksilber noch auf eine andere Art und zwar auf nassem Wege bereiten, wenn man nämlich eine kalt bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure in die filtrirte Auflösung eines geschwefelten Kali's tröpfelt. Es entsteht ein dunkelschwarzer Niederschlag, welcher durchs Filtrum von der Flüssigkeit abgesondert und so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis dieses geschmacklos abläuft. Man trocknet ihn, und hat nun ein von dem durchs Zusammenreiben bereiteten nicht verschiedenes Präparat. Es findet bei dieser Operation eine doppelte Wahlverwandtschaft Statt: das geschwefelte Alkali besteht aus Schwefelwasserstoff, Schwefel und Alkali; die Salpetersäure verbindet sich mit dem Alkali, und das Quecksilberoxyd geht mit dem Schwefel und Wasserstoff in Verbindung, und liefert das bezweckte Präparat. Die Güte dieser Präparate ist in so fern relativ, als man den nach der ersten und dritten, oder den nach der zweiten Vorschrift bereiteten zu untersuchen hat. Die Eigenschaften des durchs Zusammenreiben erhaltenen

sind mit dem auf nassem Wege bereiteten übereinstimmend, nur erscheint letzterer etwas zärter und lokerer. Wie man diese beiden von dem durchs Zusammenschmelzen bereiteten unterscheiden kann, ist bereits angegehen worden, nur so viel ist zu bemerken, daß letzterer nicht so geschwind durchs Kochen mit Aetzlauge in Zinnober verwandelt werden kann, wenn diese nicht in großer Menge vorhanden ist; übrigens ist die rothe Farbe zur Entscheidung nicht nothwendig, und man ist schon völlig überzeugt, wenn, nach einem eine Zeit lang fortgesetzten Kochen, der größte Theil des geschwefelten Quecksilbers noch unaufgelöst, wenn auch gleich mit schwarzer Farbe, vorhanden ist.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 261.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Th. §. 2509. u. 2510.

Herbstädts Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil, 1206.

44) *Hydrargyrum stibiato sulphuratum*, Aethiops, antimonialis. (Spießglanzinohr.)

Man reibe zwei Theile feines geschlämmtes rothes Spießglanz mit einem Theile reinen Quecksilber so lange, bis sich auch mit bewaffnetem Auge keine metallischen Quecksilbertheilchen mehr zeigen; das Pulver wird während des Reibens mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, und nach beendigter Arbeit getrocknet.

Es ist dies eine Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und geschwefeltem Spießglanzmetall. Die Aetiologie des Processes ist ganz der unter der vorhergehenden Nummer (43)

kali ab, und wird dadurch in Zinnober verwandelt. Dieß beweist schon einiger Maßen den höhern Oxydationsgrad des in ihm enthaltenen Quecksilbers. Daß der beim Zusammenreiben erhaltene eben so wie der letztere keine mechanische, sondern chemische, Verbindung beider Stoffe ist, dieß beweist seine völlige Unauflöslichkeit in Salpetersäure, indem das Quecksilber eine nähere Verwandtschaft zum Schwefel und Schwefelwasserstoff, als zu dieser Säure, hat. Mengt man hingegen ganz trocknes oxydulirtes Quecksilber (46) mit trockenem Schwefel durch leichtes Zusammenreiben, und übergießt dieß Gemenge mit Salpetersäure, so wird in der Wärme des Quecksilberoxyd unter Entbindung von vielem salpeterhalbsauren Gas vollkommen oxydirt, und von der Salpetersäure aufgelöst.

Man kann das geschwefelte Quecksilber noch auf eine andere Art und zwar auf nassem Wege bereiten, wenn man nämlich eine kalt bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure in die filtrirte Auflösung eines geschwefelten Kali's tröpfelt. Es entsteht ein dunkelschwarzer Niederschlag, welcher durchs Filtrum von der Flüssigkeit abgesondert und so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis dieses geschmacklos abläuft. Man trocknet ihn, und hat nun ein von dem durchs Zusammenreiben bereiteten nicht verschiedenes Präparat. Es findet bei dieser Operation eine doppelte Wahlverwandtschaft Statt: das geschwefelte Alkali besteht aus Schwefelwasserstoff, Schwefel und Alkali; die Salpetersäure verbindet sich mit dem Alkali, und das Quecksilberoxyd geht mit dem Schwefel und Wasserstoff in Verbindung, und liefert das bezweckte Präparat. Die Güte dieser Präparate ist in so fern relativ, als man den nach der ersten und dritten, oder den nach der zweiten Vorschrift bereiteten zu untersuchen hat. Die Eigenschaften des durchs Zusammenreiben erhaltenen

sind mit dem auf nassem Wege bereiteten übereinstimmend, nur erscheint letzterer etwas zärter und lokerer. Wie man diese beiden von dem durchs Zusammenschmelzen bereiteten unterscheiden kann, ist bereits angegeben worden, nur so viel ist zu bemerken, daß letzterer nicht so geschwind durchs Kochen mit Aetzlauge in Zinnober verwandelt werden kann, wenn diese nicht in großer Menge vorhanden ist; übrigens ist die rothe Farbe zur Entscheidung nicht nothwendig, und man ist schon völlig überzeugt, wenn, nach einem eine Zeit lang fortgesetzten Kochen, der größte Theil des geschwefelten Quecksilbers noch unauflöst, wenn auch gleich mit schwarzer Farbe, vorhanden ist.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 261.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Th. S. 2509. u. 2510.

Hernbstädts *Crundrifs* der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil, 1808.

44) *Hydrargyrum stibiato sulphuratum*, Aethiops antimonialis. (Spießglanzmoör.)

Man reibe zwei Theile feines geschlämmtes rohes Spießglanz mit einem Theile reinen Quecksilber so lange, bis sich auch mit bewaffnetem Auge keine metallischen Quecksilbertheilchen mehr zeigen; das Pulver wird während des Reibens mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, und nach beendigter Arbeit getrocknet.

Es ist dies eine Verbindung des Quecksilbers mit Schwefel, Schwefelwasserstoff und geschwefeltem Spießglanzmetall. Die Aetiologie des Processes ist ganz der unter der vorhergehenden Nummer (43)

beim geschwefelten Quecksilber angegebenen gleich.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 263.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil. 1808.

45) Cinnabaris, Cinnabaris factitia, seu artificialis, Hydrargyrum sulphuratum rubrum. (Zinnober).

Der Zinnober findet sich schon in der Natur fertig gebildet. Doch darf dieser natürliche Zinnober (*Cinnabaris nativa*) zum medicinischen Gebrauch nicht angewendet werden, weil derselbe oft schädliche Beimischungen, als Arsenik, Wismuth und mehrere andere Metalle, enthält. Man muß ihn daher künstlich bereiten. Die Vorschriften hierzu sind in Hinsicht des quantitativen Verhältnisses seiner Bestandtheile verschieden; am schönsten erhält man ihn, wenn bei seiner Bereitung die möglichst kleinste Menge Schwefel angewendet wird. Die neue preuss. Pharmacopoe schreibt einen Theil Schwefel auf 6 Theile Quecksilber vor.

Man schmelze den Schwefel in einem irdenen unglasurten Geschirr, und setze hierauf das Quecksilber, welches vorher in einem Schmelztiegel oder eisernen Löffel stark erwärmt wurde, hinzu. Es entsteht eine schwarze Masse, welche über schwachem Feuer unter beständigem Umrühren so lange erhalten wird, bis sie sich ohne nahe gebrachte Flamme von selbst entzündet. Man läßt sie eine halbe Minute brennen, nimmt das Gefäß vom Feuer und bedeckt es genau, um den Zufluß der Luft und die weitere

Verbrennung zu verhüten. Doch ist es jederzeit nothwendig, diese Selbstentzündung abzuwarten, weil sie sonst, während der Sublimation des Zinnober, oft mit heftiger Explosion verbunden, Statt findet, wodurch das Sublimirgefäß zersprengt und die Masse umher geschleudert wird. Die hier erhaltene schwarze Masse schüttet man in einen Kolben, welchen man, mit einem Ziegelstück leicht bedeckt, in einen Schmelztiegel setzt, und ihn so weit mit Sand umschüttet, als die darinenthaltene Masse reicht. Man setzt den Tiegel nun in einen gut ziehenden Windofen und giebt, nachdem derselbe vorher etwas angewärmt worden ist, sehr schnelles und starkes Glühfeuer. Die im Kolben befindliche Masse wird verflüchtigt, und setzt sich im obern Theil als Zinnober an. Weil man aber den Schmelztiegel hier unmittelbar dem Feuer aussetzt, so hat man sich wohl zu hüten, daß die Flamme an den obern Theil des Kolbens schlägt, in welchem der Zinnober sich ansetzt, weil, wenn dieser zu stark erhitzt wird, der Zinnober zum Theil sich völlig verflüchtigt, oder auch das Glas eine Schmelzung erleiden kann. Man vermeidet dies, wenn man vorher auf den Rand des Tiegels entweder platte Ziegelstücke oder Scherben so aufkittet, daß dieselben nicht nur den Raum zwischen dem Kolben und dem Tiegelrande bedecken, sondern auch nach Verhältniß der Größe des Tiegels ein, anderthalb bis 3 Zoll breites, kreisförmiges Dach außerhalb des Tiegels bilden, woran die Flamme sich bricht, und zugleich von dem obern aus dem Tiegel hervor ragenden Theile des Kolbens entfernt wird. Die Kohlen dürfen nicht ganz bis an den Rand des Tiegels reichen. Während der Sublimation hat man darauf zu sehen, daß der Hals des Kolbens von dem sich anhäufenden Zinnober nicht völlig verstopft werde, indem man von Zeit zu Zeit mit einem vorher erwärmten eisernen Stabe die Öff-

nung untersucht. Da der untere Theil des Kolbens glüht, so kann man durch eine in dem aufgekitteten Dache gelassene kleine Öffnung sehr gut beobachten, wann die Sublimation beendigt ist, indem dann auf dem Boden des Kolbens wenig oder gar nichts mehr vorhanden ist. Man kann jetzt das Glühen noch einige Zeit fortsetzen, wodurch die Röthe des Zinnober erhöht wird. Nach dem Erkalten wird der Kolben zerschlagen, wobei die bei der Sublimation des eisenhaltigen Salmiaks (76) angegebenen Handgriffe anzuwenden sind. Der Zinnober erscheint als ein compacter krystallinischer dunkel cochenille-rother Körper ohne Geruch und Geschmack. Man zerreibt ihn zum feinsten Pulver, wodurch er eine sehr angenehme rothe Farbe bekommt, deren Schönheit durch etwas während des Reibens zugesetzte sehr verdünnte Salpetersäure oder Essigsäure erhöht wird. Die größte Vollkommenheit seines äusseren Ansehens erhält er durch das Präpariren auf dem Reibesteine mit Wasser oder Weingeist.

Der hohe Feuergrad, welcher zur Auftreibung des Zinnober erfordert wird, macht die Sublimation in der Kapelle sehr beschwerlich. Auf eine andere Art kann man sich aber die Arbeit sehr erleichtern, wenn man das Sublimirgefäß selbst, so weit es mit der schwarzen Masse angefüllt ist, mit einem aus Schmelztiegelscherben, Thon, Rindsblut und Kuhhaaren verfertigten Teig beschlägt, und diesen unteren beschlägten Theil gerade zu in einem gewöhnlichen sen dem Glühfeuer aussetzt; doch muß dies so einrichtet werden, daß die Flamme den unbeschlägten Theil des Kolbens nicht bestreichen kann.

Man kann den Zinnober auch auf nassem Wege (jedoch nichts weniger als vortheilhaft) bereiten, wenn man irgend eine Quecksilberauflösung, z. B. ätzenden Sublimat (49), salpetersaures (48) oder schwefelsaures Quecksilber (46),

mit geschwefeltem Ammonium (75) mischet, wodurch im Anfange ein schwarzer Niederschlag entsteht, der aber mit der Zeit die zinnoberrothe Farbe annimmt. Man kann die Entstehung der rothen Farbe sehr befördern, wenn man die Flüssigkeit von dem schwarzen Niederschlage abgiesst, und diesen von neuem mit *Liq. Ammonii caustici* (21) übergießt. Die feuerbeständigen geschwefelten Alkalien bringen jederzeit einen schwarzen Niederschlag hervor; wird aber die überstehende Flüssigkeit abgegossen, und der Bodensatz von neuem mit reiner Aetzlauge (19) übergössen, so entsteht ebenfalls Zinnober. Auch das metallische Quecksilber wird durch die Behandlung mit geschwefelten Alkalien in Zinnober umgeändert. Auch hat Herr Kirchhoff und der Herr Graf von Moussin Puschkin *) sehr interessante Versuche über diese Verwandlung des Quecksilbers in Zinnober auf nassem Wege angestellt.

Berthollets Versuche über die geschwefelten Alkalien, Erden und Metalle**), haben über die Erzeugung des Zinnobers viel Licht verbreitet; erst durch ihn ist der wahre Unterschied zwischen dem geschwefelten Quecksilber oder dem mineralischen Mohr (43) und dem Zinnober bestimmt worden.

Die zuerst erhaltene schwarze Masse ist von dem (43) beschriebenen *hydrarg. sulph. nigr.* bloß in so fern unterschieden, daß sie weniger Schwefel und das Quecksilber stärker oxydirt enthält. Nach Berthollets Erfahrungen ist so wohl der Schwefel als das Quecksilber selten ganz trocken, sondern mehrentheils hängen erstere besonders Wassertheile an. Wird nun das Quecksilber zum geschmolzenen Schwe-

*) Allgem. Journ. der Chemie von A. N. Scherer, B. 2. Heft. 9. S. 290.

**) Allgemeines Journal der Chemie, von D. A. N. Scherer, Bd. 1. Heft 4. S. 303.

fel geschüttet, und über dem Feuer weiter erhitzt, so zersetzt sich das vorhandene Wasser, indem es seinen Sauerstoff an das Quecksilber absetzt, und dieses oxydirt; der frey gewordene Wasserstoff hingegen verbindet sich mit einem Theil des Schwefels, und stellt den Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure)*) dar. Dieser nimmt wie ich mir vorstelle, zum Theil Gasform an, wodurch das Aufblähen der Masse bewirkt wird, und von eben diesem entstandenen Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsaures Gas) scheint mir auch die Selbstentzündung herzurühren; vermuthlich bewirkt die hohe Temperatur der Masse die Entzündung desselben, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Diese Entzündung aber ist auch im offenen Gefäße mit beträchtlicher Erschütterung verbunden, und daher muß dieser Zeitpunkt jederzeit abgewartet werden, weil sie sonst im Sublimationsgefäße mit noch weit größerer Erschütterung vor sich geht, wobei das Gefäß mehrentheils zerschlagen wird. Der größte Theil des hier entstandenen Schwefelwasserstoffs aber geht mit dem entstandenen Quecksilberoxyd in Verbindung, wozu noch der freye nicht mit Wasserstoff gebundene Schwefel tritt, und diese dreifache Verbindung stellt nun die schwarze Masse dar. Bei der Aetiologie über das *hydrarg. sulph. nigr.* wird ausführlicher gezeigt werden, daß diese Verbindung sich von dem Zinnober hauptsächlich durch ihren Schwefelwasserstoffgehalt unterscheidet.

Der Zinnober besteht aus Quecksilberoxyd und Schwefel. Bei der Sublimationshitze, welcher die zuerst erhaltene schwarze Masse ausgesetzt wird, entweicht der Schwefelwasserstoff, indem er sich mit der Wärme verbindet, in Gasform. Gänzliche Ab-

*) Man sehe hierüber Nro. 27 und 23 Theorie der Bildung des Schwefelwasserstoffs oder der Hydrothionsäure.

wesenheit des letztern und die geringste Menge Schwefel bestimmt die Güte des Zinnober. Ob, nachdem schon alles aufgerieben ist, durch länger fortgesetztes Feuer (welches wirklich die Röthe erhöht) noch etwas Schwefel aus dem Zinnober fortgeschafft, und dadurch das Verhältniß desselben vermindert wird oder nicht, lasse ich unentschieden; nur so viel scheint mir gewiß, daß durch diese Hitze besonders noch der im schon sublimirten Zinnober vorhandene Schwefelwasserstoff fortgeschafft wird. Denn betreibt man überhaupt die Sublimation bei nur mäßigen Feuer, so zeigt der Sublimat nicht nur eine schwarzrothe Farbe, sondern auch hier und da wirklich ganz schwarzen Aufflug, und dies rührt bloß vom Schwefelwasserstoff (von der Hydrothionsäure) her, welcher bei der mäßigen Hitze nicht ganz weggeschafft werden konnte. Die Holländer, welche das Monopol für die Bereitung des schönsten Zinnober von der feinsten Tinte haben, und weil ihn andere nicht eben so gut liefern, es auch verdienen, begehen bei ihrer Arbeit doch den großen Fehler, daß sie zu langsam feuern, wodurch ihr Zinnober in Broten niemals die hohe Röthe bey dem feinsten Präpariren erhält, als der mit Vorsicht selbst bereitete; doch wissen sie sich zu helfen, indem sie denselben beim Präpariren mit Salpetersäure besprengen. Diese zersetzt den Schwefelwasserstoff, es entsteht Wasser, und der ausgeschiedene Schwefel gewährt noch obendrein den Vortheil einer höhern Scharlachfarbe. Noch eines andern Handgriffs (welcher jedoch nicht allgemein angewendet zu werden scheint) bedienen sie sich, indem sie der Masse vor der Sublimation etwas Bley zusetzen. Dieses nimmt den Schwefelwasserstoff in sich auf und bleibt auf dem Boden des Sublimirgefäßes zurück. Dies wäre ihnen noch zu verzeihen, wenn sie nicht die Verfälschung (welche ihnen zur andern Natur geworden zu seyn scheint) noch wei-

ter trieben, und dem schon gemahlten Zinnober rothes Bleyoxyd (*Minium*) zusetzten, wovon nachher ein meeres. Dafs der Unterschied zwischen dem schwarzen und rothen geschwefelten Quecksilber wirklich auf der Gegenwart des Schwefelwasserstoffs im ersteren beruht, hat Berthollet*) bis jetzt für uns unwiderleglich bewiesen. Er behandelte Quecksilber mit schwefelwasserstofftenem (dem hydrothionsauren) Ammonium**). Das Quecksilber wurde schwarz und blieb es, denn hier war kein freyer Schwefel vorhanden, welcher es unter gewissen Umständen in den Zustand des Zinnobers versetzen konnte. Dagegen aber erhielt dieser große Chemiker bei der Behandlung des Quecksilbers mit geschwefeltem Ammonium Anfangs zwar auch ein schwarzes Pulver; doch gieng dieses mit der Zeit in wahren Zinnober über. Aus der überstehenden Flüssigkeit liefs sich durch Säuren kein Schwefel fällen, wohl aber entband sich viel Schwefelwasserstoffgas. Diese Erfahrungen sind äußerst interessant. Das geschwefelte Ammonium hatte hier zuerst so wohl Schwefel als Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) an das Quecksilber abgesetzt, letzteres entzog aber wegen seiner gröfsern Verwandtschaft zum Schwefel dem Ammonium denselben ganz, dieses ward hierdurch zum Theil frey, suchte einen Körper, mit dem es sich von neuem verbinden konnte, und entzog daher dem Quecksilber allen Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure); es blieb also blofs noch Schwefel mit Queck-

*) a. a. O. 304.

***) In wie fern schwefelwasserstofftene (hydrothionsaure) Alkalien, Erden und Metalle vom geschwefelten (welche ebenfalls Schwefelwasserstoff enthalten) zu unterscheiden sind, wird No. 83 aus einander gesetzt werden. Ich weise hier blofs der Sicherheit wegen dahin.

silber übrig, welche den Zinnober constituirten. Das in der überstehenden Flüssigkeit befindliche Ammonium hingegen enthielt keinen freien Schwefel, sondern bloß Schwefelwasserstoff. Es konnte also hier bloß beim Zusatz einer Säure der Schwefelwasserstoffgas entbunden werden, ohne daß dabei ein Niederschlag Statt fand, weil kein selbstständiger Schwefel vorhanden war. Hieraus erklärt sich auch, in wie fern das Abgießen der ersten Flüssigkeit, und von neuem hinzu gesetztes ätzendes Ammonium die Entstehung des Zinnobers beschleunigt, da es jetzt im völlig freyen Zustande dem Quecksilber den Schwefelwasserstoff weit geschwinder entziehen kann, als vorher, wo es schon größtentheils damit gesättigt war. Diese Erklärung ist auch auf die Darstellung des Zinnobers durch feuerbeständige geschwefelte Alkalien anwendbar.

Die Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel, als Zinnober, ist äußerst beständig und kann nur durch eine Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure zersetzt werden, welche das Quecksilber auflöst und den Schwefel abscheidet. Alle übrige Säuren, so wie auch die Alkalien und Erden, zeigen auf nassem Wege keine Wirkung auf denselben, doch verhalten sich die beiden letztgenannten auf trockenem Wege anders und zersetzen den Zinnober wirklich, indem sie sich mit dem Schwefel verbinden, wodurch das Quecksilber ausgeschieden wird*).

Die mehresten Chemiker nehmen an, daß das Quecksilber im Zinnober stark oxydirt sey. Entscheidende Beweise dafür sind mir wenigstens noch nicht bekannt. Daß das Quecksilber stark oxydirt erscheint, wenn der Zinnober aus einer Mischung von Salpeter und Salzsäure zerlegt wird, ist zu erwarten, und wenn es metallisch vorhanden wäre;

*) Man sehe No. 1. Hydrarg. depuratum.

denn die hier sich bildende oxydirte Salzsäure (32) wird dem Quecksilber auf jeden Fall einen sehr hohen Grad der Oxydation ertheilen. Stark oxydirtes Quecksilber und ungesäuerter Schwefel in einer Verbindung scheint mir ein Widerspruch. Dafs man aus ätzendem Sublimat (49), worin das Quecksilber sehr stark oxydirt ist, den schönsten Zinnober auf nassem Wege erhält, kann daher rühren, dafs ein Theil des Sauerstoffs eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs (der Hydrothionsäure) bewirkt.

Dafs der natürliche Zinnober zum Arzenegebrauch nicht angewendet werden darf, ist schon im Anfange dieses Kapitels erwähnt; aber auch der Gebrauch des in Fabriken bereiteten kann höchstens nur dann erlaubt werden, wenn man ihn in Broten kommen läfst und selbst präparirt, denn der gemahlene ist zahllosen Verfälschungen unterworfen. Da aber zum Mahlen u. s. w. der in Fabriken bereitete, wegen seiner schönen Farbe, dem selbst präparirten wirklich vorzuziehen ist, so sind die Mittel zur Entdeckung seiner gewöhnlichsten Beimischung hier anzugeben nothwendig.

Seine gewöhnlichsten Verfälschungen geschehen mit Mennige, rothem Arsenik (einer Verbindung des Arsens mit Schwefel), mit Drachenblut, vielleicht auch mit Ziegelsteinmehl.

Keiner Zinnober ertheilt der concentrirten Essigsäure (35) keinen Geschmack; sie wird aber einen süfsen Geschmack zeigen und mit Hahnemanns Weinprobe (27) einen braunen Niederschlag liefern, wenn der Zinnober mit Mennige verfälscht war. Der rothe Arsenik entdeckt sich durch den Knoblauchsgeruch, welcher sich zeigt, wenn man den verdächtigen Zinnober auf Kohlen streuet. Der Zinnober verflüchtigt sich, in einem kleinen Schmelztiegel dem gehörigen Feuergrade ausgesetzt, gänzlich; war er mit Drachenblut verfälscht, so bleibt ein kohliges Rück-

stand. Auch wird bei dieser Behandlung das Bleyoxyd zurück bleiben, wenn eine Verfälschung mit Mennige Statt fand, welcher dann durch Zusatz von etwas Öhl, Harz, oder Kohle zu metallischem Bley hergestellt werden kann, und in so fern wird sich der Rückstand auch vom Ziegelmehl unterscheiden, welches als ein erdichtes Pulver auch beim Zusatz eines Reductionsmittels zurück bleibt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, S. 264.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben. §. 2511 bis 2516.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799 2ten Th. 2te Abth. S. 6.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. 6te Abth. S. 163.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

56) Hydrargyrum sulphuricum flavum, Turpethum minerale, Mercurius emeticus flavus, Mercurius praecipitatus flavus. (Gelbes schwefelsaures Quecksilberoxyd, mineralischer Turpith, oder Turpeth.)

Zwei Theile reines Quecksilber werden in einer Retorte mit drei Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen. Es findet in der Kälte kein Angriff beider Stoffe Statt. Man bringe die Retorte in ein Sandbad, lege ein mit Wasser, besser noch mit einer verdünnten alkalischen Auflösung, halb gefüllte Vorlage ohne Lutum vor, und gebe unter der Retorte so starkes Feuer, daß die

Schwefelsäure ins Kochen kommt. Das Quecksilber verwandelt sich nach und nach in eine weisse Masse, und während der Operation wird sehr viel schwefelichte Säure (unvollkommene Schwefelsäure) entwickelt; das vorgeschlagene Wasser, oder die alkalische Auflösung dient zur Absorption derselben, wodurch, da sie in Gasgestalt erscheint, der Arbeiter das Einschlucken dieses Gases verhindert. Man unterhält das Feuer so lange, bis die in der Retorte befindliche gelblich weisse Masse völlig trocken erscheint. Man zerschlägt nach dem Erkalten die Retorte, zerreibt die Masse in einem gläsernen Mörser, und wirft sie hierauf in eine beträchtliche Menge kochendes destillirtes Wasser, wo sie ihre weisse Farbe in eine angenehme gelbe verändert. Dieser gelbe Niederschlag, welcher der mineralische Turpith ist, wird ausgesüßt, im Schatten getrocknet, so wie auch an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Das Wasser, in welches die weisse Masse gebracht wurde, hat einen starken metallischen und sauren Geschmack. Wird es durch die Evaporation in die Enge gebracht, so schießen weisse nadelförmige Krystalle an, welche so wie der gelbe Niederschlag aus Quecksilberoxyd und Schwefelsäure bestehen, nur enthalten sie letztere im Überschuss. Im Wasser ist dies Salz leicht auflöslich, und es zerfließt sogar an der Luft.

Bei der Bereitung des veräufsten Quecksilbers (50) und des ätzenden Quecksilbersublimats (49) ist diese Operation bereits erwähnt, nur wurde in beiden Fällen die weisse Masse, und nicht der gelbe Niederschlag, angewendet. Beim Kochen der Schwefelsäure mit dem Quecksilber tritt dieselbe einen Theil ihres Sauerstoffs an letzteres ab, und zwar in so großer Menge, daß das Quecksilber in dem Zustande der vollkommenen Oxydation erscheint.

scheint. Die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Säure erscheint nun als unvollkommene (schwefelichte) Säure, und entweicht in Gasgestalt. Die noch unzersetzte Säure hingegen tritt mit dem entstandenen Quecksilberoxyd in Verbindung, und so entsteht schwefelsaures Quecksilberoxyd. Im trockenen Zustande ist hier die Schwefelsäure durch die ganze Masse gleichförmig verbreitet; wird diese aber ins Wasser gebracht, so wirft sich die größte Menge Säure auf einen nur geringen Antheil des Quecksilberoxyds, und bildet mit diesem das Salz, welches im Wasser aufgelöst bleibt. Die größte Menge des Quecksilberoxyds behält dagegen nur einen geringen Theil der Säure an sich (ungefähr 10 pro Cent) und erscheint in diesem Zustande mit gelber Farbe, als das hier bezweckte Produkt. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird die gelbe Farbe leicht in eine grau oder grünlich schwarze verändert; man muß daher, so wohl beim Trocknen, als beim Aufbewahren, hieauf Rücksicht nehmen.

Pharmacologie von G. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band, S. 236.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben 1795, Theil 3. §. 2420 — 2440.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abtheil. S. 112.

Hermstädts Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1802.

47) *Hydrargyrum phosphoricum*, *Mercurius phosphoratus seu phosphoreus*. (Phosphorsaures Quecksilber.)

Dieses erst neuerlich in der Pharmacie aufgenommene Quecksilbersalz kann in zwei sehr von einander verschiedenen Zuständen dargestellt werden. Wird es nämlich so bereitet, daß die Säure prädominirt, so ist es leicht auflöslich, da es hingegen, wenn die Säure vollkommen mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, eine fast unauflösliche Verbindung darstellt; nur das letztere ist in der neuen preuss. Pharmacopoe aufgenommen, und die Vorschrift zu seiner Bereitung folgende.

Man mache eine Auflösung des gereinigten Quecksilbers in völlig reiner Salpetersäure, durch kochende Digestion (48), um das Quecksilber in der Auflösung vollkommen oxydirt zu erhalten. Hierauf löse man phosphorsaures Natrum (71) in destillirtem Wasser auf, und tröpfele so lange reine Salpetersäure hinzu, bis das Natrum, welches jederzeit in diesem krystallisirten Salze prädominirt, vollkommen gesättigt ist. Man tröpfele nun von dieser Auflösung so lange zu der heiß bereiteten Quecksilberauflösung, bis bei mehrerem Zusatze kein Niederschlag mehr entsteht. Die Flüssigkeit wird abgeseigt, der Niederschlag so oft mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft, und hierauf bei mäßiger Wärme getrocknet.

Es geht bei dieser Operation eine wechselseitige Zerlegung vor sich: die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Quecksilberoxyd, und bildet den schwer auflöslichen Niederschlag, und die Salpetersäure bildet mit dem Natrum cubischen Salpeter (salpetersaures Natrum), welcher in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Die vollkommene Sättigung

des phosphorsauren Natrums vor der Präcipitation ist unbedingt nothwendig, es würde sonst das freye Natrium aus der salpetersauren Auflösung Quecksilberoxyd niederschlagen, welches mit dem zugleich entstehenden phosphorsauren Quecksilberoxyd vermischt bleiben würde. Die Sättigung des freyen Natrums kann nun entweder durch Salpetersäure oder Phosphorsäure geschehen, dieß ist willkürlich. Die hier gegebene Vorschrift ist die beste und sicherste. Man erhält zwar ein diesem ganz ähnliches Präparat, wenn man, statt des phosphorsauren Natrums, reine Phosphorsäure anwendet, doch löst die hier an keinen alkalischen Stoff gebundene Salpetersäure den Niederschlag zum Theil wieder auf, und man erhält daher weniger.

Dieses auflösliche phosphorsaure Quecksilber hat eine weiße Farbe; gelb ist es nur dann, wenn das phosphorsaure Natrium vorher nicht mit Säure gesättigt wurde, wo dann die gelbe Farbe von dem freyen vollkommenen Quecksilberoxyd (4^o) herührt. Ein solcher Niederschlag darf zum arzen ylichen Gebrauch nicht angewendet werden. Das phosphorsaure Quecksilber verflüchtigt sich auf der Kohle unter Verbreitung eines phosphorischen Geruchs. Die Phosphorsäure setzt nämlich Sauerstoff an die Kohle ab; sie wird dadurch zum Theil in unvollkommene Säure, zum Theil in Phosphor verwandelt; beide verflüchtigen sich mit dem durch die Hitze reducirten Quecksilber zugleich.

Eine von der vorigen sehr verschiedene Verbindung des Quecksilberoxyds mit der Phosphorsäure erhält man, wenn man reine aufgelöste Phosphorsäure mit einer hinreichenden Menge rothem Quecksilberoxyd (7) mehrere Stunden lang stark digerirt; das Quecksilberoxyd muß in einem Verhältniß genommen werden, daß noch ein Theil

desselben unaufgelöst zurück bleibt. Man filtrirt hierauf die Flüssigkeit, welche in einer gläsernen oder porzellanenen Schale bei gelindem Feuer im Sandbade, oder bei der Wärme des Stubenofens, bis zur Trockne evaporirt wird; die trockne Masse ist das verlangte Präparat, welches sich von dem vorigen besonders durch seine leichte Auflöslichkeit im Wasser unterscheidet, und eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit überschüssiger Phosphorsäure ist. Größten Theils ist aber jetzt die zuerst erwähnte schwer auflösliche Verbindung im Gebrauch.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Bd. S. 259.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abth. S. 132.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1sten Bandes 1stes Stück, S. 97. 2tes Stück, S. 94. und 2ten Bandes 2tes Stück, S. 282.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 2ter Theil. 1808.

48) *Hydrargyrum nitricum*, *Mercurius nitrosus*. (*Liquor Hydrargyri nitrici*). Salpetersaures Quecksilber, Quecksilbersalpeter. (Salpetersaure Quecksilberauflösung.)

Es ist schon bei vielen bereits beschriebenen Präparaten des Quecksilbersalpeters gedacht worden (man sehe No. 5.), und ich habe daher bloß nöthig, die verschiedenen Zustände zu beschreiben, in welchen derselbe, nach der bei seiner Bereitung angewendeten größern oder geringern Wärme, erscheint. Zugleich aber will ich die verschiedenen

Bereitungsarten desselben noch kürzlich erwähnen. Löst man völlig reines Quecksilber in verdünnter, chemisch-reiner Salpetersäure, unter Vermeidung aller Erhitzung auf, wie dieß bei der Bereitung des Hahnemannischen Quecksilberkalks (5) ausführlich beschrieben ist, so entwickelt sich nur wenig nitröses Gas (29), und es scheidet sich schon während der Auflösung ein Salz in krystallinischer Form aus, welches der schwer auflöslliche Quecksilbersalpeter ist. Die Krystalle sind oft sehr ausgezeichnete Rhomben mit abgestumpften Seitenkanten und abgestutzten Endspitzen. Sie sind im Wasser nicht völlig auflösllich, sondern lassen ungefähr den fünften Theil ihres Gewichts an einem gelben Pulver zurück, welches eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit sehr wenig Salpetersäure zu seyn scheint. Die nicht krystallisirte Flüssigkeit läßt sich, ohne zersetzt zu werden, mit sehr vielem destillirten Wasser verdünnen; sie färbt die Haut schwarz. Die kohlen-sauren Alkalien fällen daraus ein weißgelbes Oxyd; die ätzenden hingegen schlagen das Quecksilberoxyd mit grünlich schwarzer Farbe nieder. Das Kalkwasser bewirkt einen grau-lich schwarzen Niederschlag, und das Ammonium fällt den Hahnemannischen Quecksilberniederschlag. In diesem Salze befindet sich das Quecksilber höchst unvollkommen oxydirt, doch nimmt es schon mehr Sauerstoff in sich auf, wenn entweder die noch nicht krystallisirte Auflösung bei mäßiger Wärme evaporirt wird, oder wenn die Krystalle selbst einer hohen Temperatur ausgesetzt werden. In beiden Fällen wird sich, wenn keine überschüssige Salpetersäure vorhanden ist, etwas Quecksilberoxyd ausscheiden, denn das Quecksilber oxydirt sich in der Wärme auf Kosten der mit ihm verbundenen Salpetersäure, und es wird hierbei nicht nur ein Theil der Säure zerstört, sondern es ist auch durch die Erfahrung bestätigt, daß die vollkommenen Metalloxyde weit mehr Säure

re zur Sättigung erfordern, als die unvollkommenen; da nun hier durch die vollkommeneren Oxydation des Quecksilbers das Verhältniß der Säure so gar verringert wird, so muß sich natürlich ein Theil vollkommenen Quecksilberoxyds ausscheiden. Dieser kalt bereitete Quecksilbersalpeter wird hauptsächlich zum innerlichen Gebrauch verwendet, und es ist daher bei seiner Bereitung besonders auf die Vermeidung aller äußern Wärme zu sehen. Man erhält zwar auf die sogleich zu beschreibende Art ebenfalls ein unvollkommen oxydirtes salpetersaures Quecksilber, welches jedoch auf einer etwas höhern Stufe der Oxydation steht; es ist daher der Wahl des Arztes und nicht der Willkühr des Apothekers überlassen, ob die Auflösung bei mäßiger Wärme oder in der Kälte geschehen soll.

Da der Quecksilbersalpeter mehrentheils in flüssiger Gestalt gegeben wird, so giebt die neue preussische Pharmacopoe eine Vorschrift zu dieser Auflösung, welche immer von gleicher Concentration seyn muß; sie führt den Namen *Liquor Hydrargyri nitrici*. Ein Theil gereinigtes Quecksilber wird mit einem Theil starker völlig reiner Salpetersäure, welche vorher mit gleichem Gewicht destillirtem Wasser verdünnt worden ist, übergossen, und die Auflösung durch mäßige Wärme unterstützt. Das Verhältniß des Quecksilbers zur Säure muß wegen der veränderlichen Concentration der letztern überhaupt so genommen werden, daß jederzeit ein Antheil Quecksilber unaufgelöst zurück bleibt. Nach vollendeter Auflösung gießt man die Flüssigkeit von dem noch übrigen laufenden Quecksilber ab, trocknet dieses und wiegt es genau, wodurch die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilbers genau bestimmt werden kann. Man verdünnt nun die Auflösung mit so viel destillirtem Wasser, bis sie gerade vier Mal so viel wiegt, als sie metallisches Quecksilber aufge-

löst enthält. Hierdurch erhält man ein immer gleiches Verhältniß, die Salpetersäure mag concentrirt, oder schwach angewendet worden seyn.

Es ist sehr nothwendig, zu dieser Auflösung des Quecksilbers die reinste Säure anzuwenden; denn sollte diese Salz- oder Schwefelsäure enthalten, so entsteht im ersten Falle ätzendes Sublimat (49), im zweiten schwefelsaures Quecksilberoxyd (46), welche beide weit ätzender als das salpetersaure Quecksilber wirken und daher sehr nachtheilig werden können. Auch darf zur Verdünnung der Auflösung kein Brunnenwasser genommen werden, denn dieses enthält jederzeit Kochsalz, oft auch Gyps (schwefelsaure Kalkerde). Im ersten Falle wird sich daher ebenfalls ätzendes Sublimat, und bei der Gegenwart der schwefelsauren Kalkerde das schwefelsaure Quecksilberoxyd durch eine doppelte Wahlverwandtschaft erzeugen.

Wenn man die Auflösung des Quecksilbers so veranstaltet daß noch ein Theil Quecksilber unauflöst zurück bleibt, und wenn man die Auflösung auch durch Kochhitze unterstützt, so wird das Quecksilber nie vollkommen oxydirt werden*), denn das noch rückständige metallische Quecksilber entzieht dem bereits aufgelösten einen Theil seines Sauerstoffs, und beide gehen in den Zustand der unvollkommenen Oxydation über, doch ist der Grad dieser Oxydation höher, als bei der Auflösung des Quecksilbers in der Kälte; dieses beweist schon die leichtere Auflösbarkeit dieses Quecksilbersalpeters mit Wasser.

Eine vollkommene Oxydation des Quecksilbers kann man aber bewirken, wenn man auf eine beliebige Quantität reines Quecksilber so viel Salpetersäure gießt, als zur vollkommenen Auflösung erfordert

*) Man sehe die Bereitung des versüßten Quecksilbersublimats nach Scheele's Vorschrift No. 50.

wird, und diese Auflösung durch Wärme unterstützt. Hier ist nun Salpetersäure genug vorhanden; um dem Quecksilber den höchsten Grad der Oxydation zu ertheilen, und das entstandene vollkommene Quecksilberoxyd aufgelöst zu erhalten. Es entwickelt sich bei dieser Auflösung eine weit größere Menge Salpetersäure (29) als im erstern Falle, und die erhaltene Auflösung unterscheidet sich überhaupt von der kalt und mit überflüssigem Quecksilber bereiteten sehr auffallend. Sie läßt bei der Verdünnung mit Wasser eine beträchtliche Menge Quecksilberoxyd fallen. Sie ist zwar auch krystallisirbar, aber die Krystalle sind nadelformig oder spiessicht, bei der Auflösung im Wasser werden sie ebenfalls zum Theil zersetzt. Diese heiß bereitete Auflösung färbt die Haut nicht schwarz, sondern dunkel purpurroth. Die Alkalien und das Kalkwasser fällen daraus das Quecksilberoxyd mit rothgelber Farbe, welches seine starke Oxydation bewirkt. Die Auflösung ist weit ätzender und fressender, als die kalt bereitete, und darf daher ja nicht für jene substituirt werden.

Die Güte des Quecksilbersalpeters und dessen Auflösung ist relativ, je nach dem man denselben heiß oder kalt bereitet verlangt. Die bereits angegebenen Eigenschaften zeigen hinlänglich, wie man ihn in dieser Hinsicht zu prüfen hat. Will man aber erfahren, ob bei der Auflösung völlig reine oder Salz und Schwefelsäure haltende Salpetersäure angewendet worden, so wie auch, ob die Auflösung mit destillirtem oder Brunnenwasser verdünnt ist, so kann man die Gegenwart der Salzsäure durch etwas in die Auflösung getropfelte Silberauflösung (32) erfahren. Das Silber wird sich mit der Salzsäure verbinden, und einen schwer auflösliehen Niederschlag bewirken. Die Gegenwart der Schwefelsäure kann durch Barytauflösung (82) gefunden werden, welche ebenfalls einen schwer auflösliehen Niederschlag bewirkt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1200. 2te Th. 2ter Bd., S. 238.

Dessen Handbuch der Chemie, 1795. 3ter Theil, S. 2441 bis 2455.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 3ter Theil. 1208.

40) *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*,
Mercurius sublimatus corrosivus, seu *corrosivus albus*, *Sublimatum corrosivum*. (Aetzendes salzsaures Quecksilber, Aetzendes Quecksilbersublimat, Aetzendes Sublimat.)

Die gewöhnlichste auch in der neuen preussischen Pharmacopoe gegebene Vorschrift ist folgende.

Man übergieße in einer Retorte 12 Theile reines Quecksilber (1) mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure*). Die Retorte bringe man in ein Sandbad, und lege eine Vorlage vor, die nicht lutirt werden darf. Man gebe im Anfange schwaches, nach und nach verstärktes Feuer; es entbindet sich schwefelichte Säure, und zugleich geht etwas Wässerigkeit herüber, welche der concentrirten Schwefelsäure noch beigemischt war. Das Quecksilber in der Retorte verwandelt sich in eine weiße Masse, welche schwefelsaures Quecksilberoxyd ist. Das Feuer wird so lange unterhalten bis keine übergelende Feuchtigkeit mehr bemerkbar ist, wo es dann zuletzt, um das Salz in möglichster Tro-

*) Das Verhältniß der Säure zum Quecksilber ist sich nicht in allen Vorschriften gleich; das hier angegebene ist in der preuss. Pharmacopoe vorgeschrieben.

ckene zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verstärkt werden muß. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerschlagen, das völlig trockene schwefelsaure Quecksilber heraus genommen, und in einem gläsernen oder steinernen Mörser fein zerrieben. Noch vor dem Zerschlagen der Retorte trocknet man Kochsalz, welches ebenfalls den höchstmöglichen Grad der Trockenheit erhalten muß, und reibt es zum feinen Pulver. Es werden nun gleiche Theile dieses Kochsalzpulvers, und des zerriebenen schwefelsauren Quecksilberoxyds innig gemengt, wobei man sich vor Stäuben zu hüten hat. Das Gemenge wird nun in einen gläsernen Kolben gebracht, welcher so geräumig seyn muß, daß zwei Drittel seines innern Raums leer bleiben. Der Kolben wird in einer Kapelle bis über die Hälfte des Umfangs seiner Kugel mit Sand umschüttet; die Mündung desselben bleibt offen. Man feuert im Anfange sehr mäßig, um die Kugel gleichförmig zu erwärmen, allmählich erhöht man den Feuergrad bis zur schwachen Sublimationshitze. Das ätzende 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 Halses zu verhüten, steckt man in den Kolben eine gläserne Röhre, die bis auf die im untern Theil des Kolbens befindliche Salzmasse reicht. Man zieht diese bei zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen heraus, und läßt sie wieder zurück fallen, wodurch immer eine Öffnung erhalten werden muß. Gegen Ende der Sublimation wird das Feuer bis zum Glühen des Kapellenbodens verstärkt, und wenn sich dabei kein beträchtlicher Aufzug mehr zeigt, so ist die Arbeit beendigt. Man zerbricht den Kolben nach dem völligen Erkalten, wobei die schon an einem andern Orte erwähnten Handgriffe anzuwenden sind; auf dem Boden des Kolbens findet sich schwefelsaures Natron (Glaubersalz),

welches aber schlechterdings wegen der möglichen Verunreinigung durch ätzendes Sublimat zum arzneyliehen Gebrauch nicht angewendet werden darf. Das grösstentheils im Halse und im obern Theile der Kugel ansitzende Sublimat ist von blendend weisser Farbe, zeigt einen spießsicht krystallischen Bruch, und ist stark durchscheinend.

Diese Arbeit ist, wie dieß in vielen Apothekerbüchern behauptet wird, allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einschlucken der ätzenden Sublimatdämpfe ausgesetzt ist, wenn man dabei nicht vorsichtig zu Werke geht*). 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 nothwendig, denn dem nicht vollkommen trockenen schwefelsauren Quecksilberoxyd hängt nicht bloß Feuchtigkeit, sondern auch noch freye Schwefelsäure an; diese entbindet im Anfange, ehe die wechselseitige Einwirkung Statt findet, aus dem Kochsalz die Salzsäure, welche in Dampfgestalt entweicht, und nicht nur in so fern dem Arbeiter nachtheilig wird, sondern sie zieht auch Feuchtigkeit aus der Luft an, sammelt sich im obern kältern Theile des Kolbens in Tropfen, welches auch der Fall mit den zugleich aus der feuchten Salzmasse entweichenden Wasserdämpfen ist, und

*) Man kann der Gefahr ausweichen, wenn man das schwefelsaure Quecksilber und das Kochensalz, jedes für sich, im fein zerriebenen Zustande in den Kolben schüttet, ihn dann mit Papier verstopft, und eine Zeit lang anhaltend alles unter einander schüttelt. Die Vermischung erfolgt hier so genau wie beim Zusammenreiben, und man ist nicht von den sonst sich entwickelten erstickenden Dämpfen der Salzsäure belastiget. H.

diese zu Tropfen verdichtete Flüssigkeit fällt nun in den untern sehr heißen Theil des Kolbens zurück, welches das Zerspringen desselben bewirkt, wobei man denen sich im ganzen Arbeitshause vertheilenden giftigen Dämpfen ausgesetzt ist.

Die Aetiologie dieser Operation ist folgende. Bei der Behandlung des Quecksilbers mit Schwefelsäure oxydirt sich ersteres auf Kosten der Säure vollkommen; derjenige Antheil, welcher hier an das Quecksilber Sauerstoff absetzte, wird in unvollkommene (schwefelichte) Säure verwandelt, und entweicht in Gasgestalt, die übrige unzersetzte Schwefelsäure bildet nun mit dem vollkommen oxydirten Quecksilber das schwefelsaure Quecksilber (46); wird dieses mit Kochsalz einer Sublimation unterworfen, so verbindet sich die Schwefelsäure des ersteren mit dem Natron des Kochsalzes zu Glaubersalz, die Salzsäure und das vollkommene Quecksilberoxyd werden frey, und constituiren das ätzende Quecksilbersublimat. Das Quecksilber ist in dieser Verbindung auf der höchsten Stufe der Oxydation enthalten. Daß aber nach den Behauptungen einiger Chemiker auch die Salzsäure im oxydirten Zustande (32) darin vorhanden sey, scheint mir nicht wahrscheinlich, denn diese könnte bei dieser Operation den Sauerstoff nur dem Quecksilber entziehen, welches nun in einen unvollkommen oxydirten Zustand übergehen müßte. Die Verbindung eines solchen unvollkommenen Quecksilberoxyds mit oxydirter Salzsäure ist aber nicht wohl denkbar, und übrigens zeigt ja die Erfahrung, daß dasselbe vollkommen oxydirt vorhanden ist.

Wir verdanken Herrn Westrumb eine Vorschrift zur Bereitung des ätzenden Quecksilbersublimats auf nassem Wege, welche in so fern zu empfehlen ist, als man dabei der bei der Sublimation bereits erwähnten Unannehmlichkeiten überhoben ist.

In eine völlig reine heifs bereitete salpetersaure Quecksilberauflösung (48) tröpfelt man gereinigte Salzsäure (31). Es entsteht im Anfange ein weisser Niederschlag, welcher sich durch mehr hinzu gesetzte Salzsäure vollkommen wieder auflöst. Diese Auflösung wird nun in einem gläsernen Geschirre an einen kalten Ort gestellt, es schieft ein Salz in langen spiefsichten biegsamen Krystallen an, welches von dem durch Sublimation erhaltenen ätzenden Quecksilbersublimat 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 zurück bleibende nicht krystallisirbare Flüssigkeit enthält Salpetersäure, Salzsäure, nebst noch etwas aufgelöstem Quecksilbersublimat.

Diese Methode beruht auf der nahern Verwandtschaft des Quecksilberoxyds zur Salzsäure als zur Salpetersäure. In einer heifs bereiteten salpeterhalbsauren Quecksilberauflösung ist das Quecksilber vollkommen oxydirt enthalten. Das vollkommene Quecksilberoxyd geht im Anfange mit der Salzsäure in den Zustand des weissen Quecksilberpräcipitats (51) über; bei mehr hinzu gesetzter Salzsäure hingegen verwandelt sich diese Verbindung in das leicht auflöslliche ätzende salzsaure Quecksilberoxyd, oder das ätzende Sublimat. Die Salpetersäure geht nicht mit in die Verbindung ein, sondern erscheint in der Flüssigkeit im freyen Zustande, so wie auch derjenige Antheil von Salzsäure, welcher im Überschufs zugesetzt worden ist, ebenfalls zurück bleibt. Diese Operation könnte zwar auf die Vermuthung leiten, dafs die Salzsäure in dem ätzenden Sublimat wirklich in oxydirtem Zustande vorhanden sey, weil die hier frey werdende Salpetersäure Sauerstoff abgeben könnte; allein da das durch die Sublimation erhal-

tene Salz von dem krystallisirten nicht verschieden ist, und im ersten Fall, wie schon gezeigt worden, keine Oxydation der Salzsäure Statt finden kann, so wird sie auch hier in dem nämlichen Zustande vorhanden seyn. Da aber der Oxydationszustand des Quecksilbers in der salpetersauren Auflösung nicht immer gleich ist, zur Bildung des ätzenden Sublimats aber vollkommen oxydirtes Quecksilber erfordert wird, so glaube ich, daß die Salzsäure der Salpetersäure zwar Sauerstoff entzieht, um sich zu oxydiren, daß aber dieser Sauerstoff zur vollkommenen Oxydation des Quecksilbers verwandt, und hierdurch die Salzsäure in ihren vorigen Zustand zurück gebracht wird. Dies ist besonders deshalb zu vermuthen, weil auch eine kalt bereitete salpetersaure Auflösung, welche nur unvollkommen oxydirtes Quecksilber enthält, zur ätzenden Sublimatbereitung angewendet werden kann.

Das ätzende Sublimat wird häufig in den holländischen Fabriken bereitet, die Gewinnungsmethoden sind sehr verschieden, besonders aber die ältern sehr unzuweckmäßig; ich hebe hier nur noch eine der vorzüglichsten und gewöhnlichsten aus.

Man löst Quecksilber in Salpetersäure auf, und verdampft diese Auflösung bis zur Trockne; dieser Quecksilbersalpeter wird nun, mit gleichen Theilen bis zur Weiße gebrannten Eisenvitriol (56) und trockenem Kochsalze gemengt, in einer geräumigen Retorte mit Vorlage der Sublimation unterworfen. Das Sublimat sammelt sich in dem obern Theile der Retorte, in die Vorlage geht Salpetersäure über, und der Rückstand in der Retorte besteht aus Glaubersalz und vollkommen oxydirtem Eisen. Es verbindet sich hier zuerst die Schwefelsäure des Vitriols mit dem Natrum des Kochsalzes zu Glaubersalz; die hierdurch frey gewordene Salzsäure entzieht nun der Salpetersäure das Quecksilberoxyd, und constituirt das

ätzende Sublimat, und die nunmehr freye Salpetersäure verbindet sich zwar mit dem Eisenoxyd, wird aber durch die Hitze wieder von demselben getrennt, und geht in die Vorlage über. Das ätzende Quecksilbersublimat ist, wie schon aus dem vorher Gesagten erhellet, im Wasser auflöslich, aber auch der Weingeist nimmt dasselbe auf. Ersteres nimmt bei der mittlern Temperatur des Dunstkreises den sechzehnten Theil seines Gewichts davon in sich, da hingegen bei der Siedehitze ein Theil Sublimat nur zwei bis drey Theile Wasser zur Auflösung erfordert. Eine Unze kochender Weingeist nimmt 424 Gran dieses Salzes auf. Beym langsamen Verdunsten der wässrigen Auflösung krystallisirt sich das Salz nach Bergmann in vierseitigen Säulen, mit zwei entgegen gesetzten schmälern Seitenflächen und dachförmigen Zuspitzungsflächen; beim Erkalten der heißen Auflösung aber sind die Krystalle nadelförmig; in der Luft sind sie beständig. Der Geschmack des Sublimats ist außerordentlich ätzend und stark metallisch, auch wenn derselbe in sehr vielem Wasser aufgelöst ist. Bekanntlich ist er das schrecklichste Gift, und schon zu einigen Granen, besonders trocken genommen, tödtlich. Diese schnell zerstörende Kraft desselben ist unstreitig von dem großen Sauerstoffgehalt des Quecksilbers herzuleiten. Durch die Schwefel und Salpetersäure wird er nicht zersetzt; die Salzsäure hat folglich eine grössere Verwandtschaft zum Quecksilber als diese erst genannten Säuren. Durch die Alkalien und einige Erden wird aber das Quecksilberoxyd abgeschieden, indem sich diese mit der Salzsäure verbinden. Aetzendes Kali und Natrum schlagen das Quecksilberoxyd aus dieser Auflösung braunroth, Kalkwasser hingegen orangefarben nieder. Das Ammonium (21) bewirkt einen weissen Niederschlag, welcher eine dreifache Verbindung von Quecksilberoxyd, Salzsäure und Ammonium ist (5) Man

hat das in Fabriken bereitete ätzende Quecksilbersublimat in Verdacht einer Verfälschung mit Arsenik; doch widersprechen diesem die Erfahrungen der bewährtesten Chemiker. Indefs legt die bloße Möglichkeit einer solchen Verfälschung dem Apotheker die Pflicht auf, das aus Fabriken gezogene hierauf zu untersuchen. Beim Aufstreuen auf eine glühende Kohle wird sich zwar das Arsenik durch seinen Knoblauchsgeruch verrathen, allein das reine Sublimat wird ebenfalls verflüchtigt, und der Gesundheit des Untersuchers höchst nachtheilig werden. Sicherer verfährt man, wenn man einen Theil zerriebenes Sublimat mit drey Theilen Weingeist kocht: es wird sich, wenn es rein war, vollkommen auflösen, das Arsenik hingegen würde unaufgelöst zurück bleiben. Diesen Rückstand löst man in kochendem Wasser auf, und setzt dieser Auflösung so lange käufliches Ammonium zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht; man gießt die überstehende Flüssigkeit hell ab, und bringt einige Tropfen von einer Auflösung des Kupfersalziaks (31) hinzu; das Arsenik wird sich mit dem Kupfer verbinden, und einen grünen Niederschlag bilden, welcher unter den Namen Scheelisches Grün bekannt ist. Zweitens kann man eine wässrige Auflösung des Sublimats mit Hahnemannischer Weinprobe (24) versetzen. Das Quecksilber wird hierdurch mit dunkler, schnell in weiß sich ändernder, Farbe gefällt; war aber Arsenik zugegen, so erscheint der Niederschlag gelb.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 242.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 1795. 3ter Theil. S. 2467—2480.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799. 2ten Th. 2te Abtheil. S. 14.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abtheil. S. 132.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

50) Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis, Sublimatum dulce, Panchymagogum minerale, Aquila alba, Panacea mercurialis, Manna Metallorum, Calomelas. (Mildes salzsaures Quecksilber, versüßtes Quecksilber.)

Ich wähle unter allen den mannigfaltigen Vorschriften zur Bereitung dieses häufig gebrauchten Quecksilberpräparats zuerst die beste, sicherste und bequemste von Hermbstadt*) angegebene Methode aus. Zwei Unzen gereinigtes Quecksilber (1) übergieße man in einer gläsernen Retorte mit gleicher Menge sehr starker concentrirter Schwefelsäure, und bringe die mit leicht angelegter Voilage versehene Retorte ins Sandbad. Man gebe ein anhaltendes Feuer, bis alles in der Retorte befindliche in eine weiße Masse verwandelt, und keine übergehende Feuchtigkeit mehr zu bemerken ist. Den in der Retorte befindlichen Rückstand reibe man hierauf mit anderthalb Unzen gereinigtem Quecksilber in einem steinernen Mörser so lange zusammen, bis kein metallisches Quecksilber mehr bemerkbar ist. Hierauf setze man dem Gemenge zwei Unzen und zwei Drachmen völlig trockenes verprasseltes Kochsalz zu, men-

*) Man sehe Göttings Verbesserungen pharm. chemischer Operationen 1729, und Dollfußs pharmaceutisch-chemische Erfahrungen 1767.

ge alles innig durch Reiben zusammen, (wobei sich viele salzsaure Dämpfe entwickeln) und vertheile das Gemenge in mehrere; zwölf bis sechzehn Unzen haltende, Medizingläser, so, daß die Masse höchstens den dritten Theil des Raums im Glase einnimmt. Diese Gläser werden mit einem leicht passenden Kreidestöpsel verschlossen, und so tief in den Sand eingesetzt, daß derselbe einige Zolle über der in demselben enthaltenen Mischung steht *). Man unterwerfe das Ganze einer Sublimation, bei Anfangs sehr gelindem, nachher verstärktem Feuer. So lange noch feuchte Dämpfe entweichen, muß der Feuergrad nicht erhöht werden, weil sonst die schnell entweichenden, in der Masse sich ausdehnenden, Dämpfe die Gläser leicht zersprengen, und die Arbeit vereiteln können. Man thut daher sehr gut, so wohl das schwefelsaure Quecksilber als das Kochsalz in dem möglichst trocknen Zustande anzuwenden, wobei man zugleich den Vortheil hat, daß sich bei der Mischung nicht so viele salzsaure, dem Arbeiter nachtheilige, Dämpfe entwickeln **). Das Feuer wird nach und nach verstärkt: es sublimirt sich Anfangs ein graulich nadelörmiger Anflug mit etwas metallischem Quecksilber, welcher sich wegen seiner größern Flüchtigkeit in dem obersten Theile des Glases ansetzt. Es wird jetzt, um die zu starke Erhitzung des

*) Herr D. Hahnemann schlägt, als Sublimationsgefäße, Kolben von weißem Glase vor, weil sich das Sublimat von diesen besser ablösen lasse. Man sehe dessen Apothekerlexicon.

**) Auch hier kann das Einschlucken der, der Lunge so sehr nachtheiligen, Dämpfe der Salzsäure vermieden werden, wenn man so wohl das schwefelsaure Quecksilber als das trockne Kochsalz jedes für sich zum feinsten Pulver zerreibt, dann beide Pulver gleich im Glaskolben mit einander mengt, und das Ganze recht wohl untereinanderschüttelt. H.

obern Theile der Gläser zu vermeiden, wodurch das Anlegen des Sublimats verhindert wird, der Sand, welcher höher als die im Glase-befindliche Masse steht, weggenommen, und nun so lange starkes anhaltendes Feuer gegeben, bis keine Vermehrung des Sublimats mehr bemerkbar ist. Der Rückstand auf dem Boden der Gefäße ist Glaubersalz, welches aber zum medicinischen Gebrauch nicht angewendet werden darf.

Nach beendigter Arbeit findet sich in dem obern Theile des Glases ein grauer krystallinischer Anflug, mit etwas metallischem Quecksilber. Unter diesem zeigt sich der eigentliche *Mercurius dulcis*, als eine feste undurchsichtige krystallinische gelbgräuliche weisse Masse, welche einen schwefelgelben Strich zeigt, und im Wasser fast ganz unauflöslich ist. Der aschgraue Anflug, welcher sich beim Anfange der Arbeit zeigt, ist ätzendes Sublimat (49), mit etwas metallischem Quecksilber gemengt. Es muß daher der *Mercurius dulcis* sorgfältig von demselben gereinigt werden. Da dieß aber durch bloß mechanische Hülfe nicht vollkommen geschehen kann, so ist nothwendig, ihn fein zu reiben, mit vielem kochenden destillirten Wasser abzuwaschen; und allenfalls auch auf ein Pfund versüßtes Quecksilber zwei Drachmen Salmiak zuzusetzen, welcher die Auflösbarkeit des ätzenden Sublimats sehr befördert. Erst nach dieser Behandlung verdient das versüßte Quecksilber als rein und brauchbar angesehen zu werden.

Bei der Behandlung des Quecksilbers mit Schwefelsäure wird diese zum Theil zersetzt (46). Das Quecksilber entzieht derselben einen Theil ihres Sauerstoffs, und oxydirt sich vollkommen; ein Theil der Säure wird hierdurch in unvollkommene Schwefelsäure verwandelt, und entweicht in Gasgestalt. Die übrige unzersetzte Säure verbindet sich mit dem

vollkommenen Quecksilberoxyd, und constituirt das schwefelsaure Quecksilber. Um nun das in dem Salze enthaltene Quecksilberoxyd auf den Zustand der unvollkommenen Oxydation zurück zu bringen, in welcher dasselbe mit der Salzsäure das versüfste Quecksilber zu bilden im Stande ist, wird dem weißen Salze noch eine Menge metallisches Quecksilber zugesetzt; es entzieht dem vollkommenen Oxyd einen Theil seines Sauerstoffs, dieses wird dadurch in unvollkommenes verwandelt, und das vorher metallische Quecksilber befindet sich jetzt auf der nämlichen Stufe der Oxydation. Wird dieser Mischung Kochsalz zugesetzt, so verbindet sich die vorhandene Schwefelsäure mit dem Natrum des Kochsalzes, die Salzsäure wird frey, und verbindet sich mit dem vorhandenen Quecksilberoxyd zu versüfstem Quecksilber, welche Verbindung aber erst durch die Sublimation genau und innig geschehen kann. Überhaupt geschieht bei völliger Trockenheit des schwefelsauren Quecksilbers und des Kochsalzes die wechselseitige Zersetzung dieser beiden Salze erst in der Sublimationshitze, und nur vorhandene Feuchtigkeit befördert die zeitige Zersetzung derselben durchs Zusammenreiben, wobei eben deswegen, da die Salzsäure in dieser Temperatur nicht so leicht in Verbindung mit dem Quecksilberoxyd tritt, als in einer höhern, sehr viel dem Arbeiter nachtheilige salzsaure Dämpfe entweichen.

Der graue Anflug, welcher sich fast mehrentheils zeigt, entsteht dadurch, daß sich ein kleiner Theil des Quecksilberoxyds, der vielleicht durch die entweichende Feuchtigkeit auf eine höhere Stufe der Oxydation gebracht wird, mit der im Anfange im Übermase frey werdenden Salzsäure verbindet, und mit derselben ätzendes Sublimat constituirt. Er ist mit metallischem Quecksilber gemengt, welches entweder mit dem schwefelsauren Quecksilber gar keine

Verbindung eingegangen, folglich im Übermaß zugesetzt worden war, oder, im Fall es auch wirklich oxydirt war, aus Mangel an hinlänglicher Salzsäure, mit welcher es sich verbinden konnte, durch die Hitze seines Sauerstoffs beraubt, als metallisches Quecksilber verflüchtigt wird.

Die zweite und gewöhnlichste Art, das versüßte Quecksilber zu bereiten, besteht darin, daß man vier Theile ätzendes Sublimat mit drei Theilen gereinigtem Quecksilber so lange zusammen reibt, bis alle metallischen Quecksilbertheilchen verschwunden sind. Man muß sich bei dieser Arbeit sehr vor allem Stäuben hüten, und kann daher das Pulver während des Reibens mit etwas reinem Alkohol befeuchten *). Nach völligem Verschwinden aller Quecksilberkügelchen wird das grane Pulver auf die bereits beschriebene Art in Sublimirgläser gebracht, und im Anfange ebenfalls, um das Entweichen der Feuchtigkeit nicht zu übereilen, nur gelindes, endlich aber so lange starkes, Sublimirfeuer gegeben, bis die ganze Masse aufgetrieben, und auf dem Boden nur noch ein sehr kleiner Rückstand von röthlicher Farbe (welchen einige für zufälliges Eisen-, andere für rothes Quecksilberoxyd halten) bemerkbar ist. Es sublimirt sich hierbei ebenfalls zuerst etwas unzersetztes ätzendes Sublimat, mit metallischem Quecksilber, welches auf die schon angegebene Weise, durch sorgfältiges Auswaschen, mit einer nach dem angegebenen Verhältnisse

*) Um dieses beschwerlichen Zusammenreibens überhoben zu seyn, schlägt Herr Medizinalrath und Hofapotheker Hagen vor, das Quecksilber bloß zum ätzenden Sublimat, ohne vorheriges Zusammenreiben, zu schütten, und die Sublimation gleich anzufangen; welche Methode indess doch wohl nicht sehr zu empfehlen seyn möchte, da schon bei der genauen Vermischung beider sich dennoch ein Theil des Sublimats auch bei überflüssig vorhandenem Quecksilber ausscheidet.

Bereiteten heißen Salmiakauflösung in destillirtem Wasser, und nachheriges Abspülen mit reinem destillirten Wasser weggeschafft werden muß.

Im ätzenden Sublimat befindet sich das Quecksilber in sehr vollkommen oxydirtem Zustande. Wird dasselbe mit metallischem Quecksilber anhaltend gerieben, so raubt dieses dem vollkommenen Oxyd einen Theil seines Sauerstoffs, wodurch so wohl das metallische Quecksilber als das vorher im Sublimat vorhandene vollkommene Oxyd in unvollkommenes Quecksilberoxyd verwandelt werden.

Alle unvollkommene Metalloxyde sind nicht fähig, so viel Säure in sich aufzunehmen, als die vollkommenen, so auch hier das vollkommene Quecksilberoxyd, welches mit der Salzsäure ein neutrales Salz bildete, ist jetzt in seinem unvollkommenen Zustande nicht fähig, alle vorher mit ihm verbundene Salzsäure zu binden, und diese überschüssige Salzsäure tritt nun mit dem aus dem metallischen Quecksilber entstandenen unvollkommenen Oxyd in Verbindung. Sie hat daher fast anderthalb Mahl so viel unvollkommene Quecksilberoxyd gesättigt, als vorher vollkommenes, und aus dieser Verbindung des unvollkommenen Quecksilberoxyds mit der Salzsäure entsteht das veräufte Quecksilber.

Es kann hier nicht, wie bei der vorigen Methode, Glaubersalz auf dem Boden des Gefäßes zurück bleiben, indem hier weder Schwefelsäure noch Natrium vorhanden sind. Das ätzende Sublimat, welches sich auch hier zeigt, wird, da dasselbe weit flüchtiger als der Mercurius dulcis ist, ebenfalls im Anfange der Sublimation aufgetrieben. Es kann bei dieser Arbeit nicht, wie im vorigen Falle, erzeugt werden, sondern ist vermuthlich beim Zusammenreiben mit dem metallischen Quecksilber der Einwirkung desselben entgangen. Metallisches Quecksilber muß sich jederzeit, der Sicherheit wegen, bei der Subli-

mation zeigen, wodurch der Arbeiter überzeugt wird, daß das Quecksilberoxyd nicht in noch vollkommen oxydirtem Zustande in dem versüßten Quecksilber vorhanden ist. Es muß daher der Vorschrift gemäß das Verhältniß so genommen werden, daß immer etwas, wegen Mangel an Sauerstoff nicht oxydirtes, Quecksilber durch die Sublimation wieder ausgeschieden wird.

Man glaubte ehemals, den Mercurius dulcis durch wiederholte Sublimationen reinigen zu können, man irrte sich aber gewaltig, denn bei jeder Sublimation oxydirt sich das Quecksilberoxyd vollkommener, und das Präparat wird dadurch ätzender. Wurde die Sublimation sechsmal wiederholt, so erhielt das Produkt den Namen *Calomelas*. Nach neunmaliger Sublimation hieß es *Panaseu mercurialis*. Doch werden diese Namen auch jetzt noch zuweilen von einigen Aerzten als Synonyma für den Mercurius dulcis gebraucht.

Endlich erwähne ich hier noch einer Vorschrift des verdienstvollen Scheele, zur Bereitung des versüßten Quecksilbers.

Acht Unzen reines Quecksilber werden mit acht Unzen reiner sehr starker Salpetersäure durch kochende Digestion aufgelöst; während dieser Arbeit werden achtzehn Unzen Kochsalz in zwölf Pfund destillirten kochenden Wasser aufgelöst. Nach vollendeter Auflösung des Quecksilbers werden beide Auflösungen noch kochend heiß zusammen gebracht. Es entsteht ein weißer sehr feiner Niederschlag, welcher mit vielem destillirten kochenden Wasser so lange ausgewaschen wird, bis dieses völlig geschmacklos abläuft. Der getrocknete Niederschlag liefert den *Merc. dulc. Schœlii*, welcher, da derselbe ohne

dieses sehr fein zertheilt ist, kein weiteres Feinreiben erfordert.

Die Salpetersäure oxydirt in der Wärme das Quecksilber vollkommen. Als ein diese salpeterigsaure Auflösung des vollkommenen Quecksilberoxyds ist fähig durch die Kochhitze noch einen großen Theil Quecksilber in sich aufzunehmen. Dieses entzieht nämlich dem darin enthaltenen vollkommenen Quecksilberoxyd einen Theil seines Sauerstoffs, macht solches dadurch unvollkommen, und geht selbst in den Zustand des unvollkommenen Quecksilberoxyds über. Es ist bereits erwähnt worden, daß die Säure eine weit größere Menge der unvollkommenen Metalloxyde in sich aufzunehmen im Stande sind, als von den vollkommenen. Die Salpetersäure, welche vorher mit dem vollkommenen Oxyd gesättigt war, ist nun bei der Verwandlung desselben in unvollkommenes noch fähig, alles aus dem metallischen Quecksilber entstandene unvollkommene Oxyd in sich aufzunehmen, und es entsteht eine Auflösung des unvollkommenen Quecksilberoxyds in Salpetersäure (welche indess doch das Quecksilber in einem etwas höhern Grade oxydirt enthält, als die kalt bereitete Auflösung). Wird nun zu dieser Auflösung Kochsalz gebracht, so verbindet sich die Salpetersäure mit dem Natrium des Kochsalzes zu kubischem Salpeter, und die Salzsäure constituirt mit dem unvollkommenen Quecksilberoxyd das veräufte Quecksilber. Jedoch bleibt, indem ein Theil der Salpetersäure mit der Salzsäure Goldscheidewasser bildet, noch ein großer Theil des Quecksilbers in der Auflösung als ätzendes Sublimat zurück, dessen Menge desto größer ist, je weniger die salpeterigsaure Auflösung vollkommen mit Quecksilber gesättigt war; es ist daher der Sicherheit wegen, nothwendig, bei der Auflösung so viel Quecksilber zuzusetzen, daß noch ein Theil desselben unaufgelöst zurück bleibt. Nach Rose und

Göttling*) erhält man zwar auf die-^{em} Wege ein vollkommen versüßtes Quecksilber. Doch ist diese Methode in ökonomischer Hinsicht nicht zu empfehlen, da es andere, wohlfeilere und eben so sichere, Methoden giebt, das versüßte Quecksilber zu bereiten.

Herr D. Hahnemann billigt diese Bereitungsart gar nicht, indem er den Niederschlag für weit giftiger und ätzender wirkend erk'ärt, als den gewöhnlichen Mercurius dulcis. Nach ihm soll eine vollkommene Wiederauflösung des Niederschlags Statt finden, wenn bei der Auflösung des Quecksilbers in der Hitze starke rothe Dämpfe ausstossende Säure gebraucht worden, und die Auflösung nicht vollkommen gesättigt ist. Diefs ist freilich sehr leicht erklärbar, denn in diesem Falle wird die Auflösung bloß vollkommen oxydirtes Quecksilber enthalten, welches mit der Salzsäure das Aetzsublimat bildet, das natürlich in der noch oben drein kochend heißen Lauge aufgelöst bleiben wird. Auch liefert nach ihm der nach Scheelens Vorschrift bereitete Niederschlag durch die Sublimation zwar versüßtes Quecksilber, aber zugleich auch ätzendes Sublimat.

Die Güte des versüßten Quecksilbers hängt von der völligen Abwesenheit des ätzenden Sublimats in demselben ab. Es ist Pflicht eines jeden Apothekers, dieses Präparat selbst zu bereiten, da die merkliche

*) Herr Prof. Göttling erhielt durchs Zusammenreiben dieses Prucipitats mit Kalkwasser, statt einer schwarzen nur eine graue Farbe, der Niederschlag wurde sublimirt, es entstand vollkommen versüßtes Quecksilber, welches durch Kalkwasser eine schwarze Farbe erhielt. Er glaubt daher, daß die innige Vereinigung des Quecksilbers mit der Salzsäure erst durch die Sublimation geschehe. Doch erwähnt er nicht, wie Herr D. Hahnemann, eines dabei erhaltenen ätzenden Sublimats. Man sehe dessen verb. pharm. chem. Operationen.

Durchsichtigkeit des in Fabriken bereiteten schon beträchtlichen Sublimatzehalt verräth.*) Die sichersten Proben zur Erforschung des ätzenden Sublimats sind folgende:

Man koche etwas versüßtes Quecksilber mit Salmiakwasser. Das Wasser darf nach dem Abfiltriren keinen metallischen Geschmack besitzen. Kalkwasser darf in demselben keinen pomeranzenfarbenen Niederschlag bewirken, und hinein gelegtes Kupfer kein metallisches Quecksilber ausscheiden. Doch ist die zweite Probe mit Kalkwasser die sicherste, denn da das versüßte Quecksilber in ungefähr 1000 Theilen Wasser selbst auflöslich ist, so kann metallisches Kupfer zuweilen eine geringere Ausscheidung des metallischen Quecksilbers bewirken, ohne daß das Sublimat vorhanden ist, doch findet diese Ausscheidung weit schwerer und in höchst geringer Quantität Statt.

Die Probe mit Kalkwasser, oder ätzenden Alkalien, welche durchs Zusammenreiben mit dem versüßten Quecksilber eine schwarze Farbe hervorbringen müssen, ist nichts weniger als entscheidend. Es kann nur eine geringe Menge ätzendes Sublimat vorhanden seyn, dessen geringer pomeranzenfarbener Niederschlag durch die überwiegende Menge des schwarzen Quecksilberoxyds verdeckt und nicht bemerkbar wird.

*) Es ist eine bloße Muthmaßung, wenn der Verfasser glaubt, daß die größere Durchsichtigkeit des in den Fabriken bereiteten milden Quecksilbersublimates einen Beweis vom Daseyn des ätzenden darin angeben soll. Jene Durchsichtigkeit ist vielmehr allein von den großen Massen abhängig, welche mit einem Male der Sublimation unterworfen werden. Ich habe sehr häufig Gelegenheit gehabt, das aus Fabriken erhaltene milde Quecksilbersublimat zu untersuchen, und solches immer von vorzüglich guter Beschaffenheit befunden. H.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 252.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1798 2ten Th. 5te Abth. S. 17.

J. C. Dollfußs pharmaceutisch chemische Erfahrungen. Leipzig. 1787. S. 6. 1

Praktische Verbesserungen pharm. chem. Operationen von D. J. P. A. Gütting, 1789. S. 167.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil, 1802.

51) Hydrargyrum muriaticum praecipitatum,
Mercurius praecipitatus albus, Lac mercuriale,
Mercurius cosmeticus. (Weisses Queckilberpräcipitat.)

Nach der Vorschrift der neuen preussischen Pharmacopoe löse man gleiche Theile ätzendes Quecksilbersublimat und Salmiak in acht bis neun Theilen kochend heißen destillirtem Wasser auf. Nach dem Erkalten tröpfelt man so lange eine wässerichte Auflösung des reinen kohlensauren Natrums zu, als noch ein weißer Niederschlag entsteht; es ist hierbei Vorsicht nöthig, weil eine zu große Quantität des Alkali 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 nur tropfenweise die natriache Auflösung zusetzt, bis der Niederschlag gelb erscheint, und daraus die Menge des noch zur weißen Präcipitation der ganzen Flüssigkeit nöthigen ungefähr berechnet. Sollte man indessen durch unvorsichtiges Zugießen der alkalischen Auflösung einen gelblichen Niederschlag erhalten, so

läßt sich dieser dadurch verbessern, daß man entweder etwas Salzsäure, oder besser eine Auflösung von einigen Lothen Salmiak, hinzu gießt, und alles wohl unter einander 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 Niederschlags wieder auf. Man scheidet jetzt den Niederschlag durch ein Filtrum von weißem Fließpapier ab, wäscht ihn so lange mit destillirtem Wasser aus, bis dieses völlig geschmacklos abläuft, und trocknet ihn im Schatten an einem nicht zu warmen Orte, am besten im bloßen Luftzuge.

Das Sublimat hat die merkwürdige Eigenschaft, mit dem Salmiak eine so innige Verbindung einzugehen, daß beide Salze weder durch die Krystallisation noch Sublimation geschieden werden können. Diese Verbindung führt den Namen Alembrothsalz. Sie ist im Wasser weit auflöslicher als das Sublimat selbst, und stellt eine dreifache Verbindung aus Quecksilberoxyd, Salzsäure und Ammonium dar, in welcher die Salzsäure die Oberhand hat, doch ist letzteres nicht unbedingt nothwendig, und die Salzsäure kann auch in sehr geringem Verhältniß vorhanden seyn, doch nimmt mit der Menge derselben zugleich die Auflösbarkeit dieser dreifachen Verbindung ab, welche auf der untersten Stufe fast unauflösbar wird, und dies ist eigentlich der Zustand des hier bereiteten Präcipitats. Beim Zusatze des Natrons nimmt dieses einen großen Theil der Salzsäure in sich auf, und die Verbindung des Quecksilberoxyds mit Ammonium und wenig Salzsäure fällt zu Boden. Wird aber das Natron in zu großer Quantität zugesetzt, so zersetzt es den schon entstandenen Niederschlag, indem es ihm eine zu große Menge Salzsäure entzieht, wobei sich zugleich ein Theil des Quecksilberoxyds mit gelber Farbe ausscheidet.

Es ist nun leicht erklärbar, in wie fern ein geringer Zusatz von Salzsäure oder Salmiak die gelbe Farbe zerstören kann, letzterer hingegen geht mit demselben die dreifache Verbindung ein, welche in dem Zustande des weissen Präcipitats erscheint.

Man hat noch sehr viele Vorschriften zur Bereitung dieses Quecksilberpräcipitats, und das ist gar nicht gut, denn elne jede liefert es in einem verschiedenen Zustande, in Hinsicht auf die Quantität der damit verbundenen Salzsäure, welche, in je grösserer Menge sie vorhanden ist, den Niederschlag auch weit auflöslicher und ätzender macht. Die älteste und fehlerhafteste Bereitungsart besteht darin, daß man in eine Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure entweder freye Salzsäure oder Kochsalzauflösung gießt. Es entsteht hier ein Niederschlag, welcher aus Salzsäure und Quecksilberoxyd besteht, sehr auflöslich im Wasser und, weil er die Salzsäure in großer Menge enthält, auch sehr ätzend ist. Übrigens ist diese Bereitungsart auch nichts weniger als vortheilhaft, denn der größte Theil dieses weissen Präcipitats bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann durch Abdunsten daraus krystallisirt werden. Besonders hat man beim bloßen Zusatze der Salzsäure eine totale Wiederauflösung des Niederschlags zu fürchten, welcher nun völlig in den Zustand des ätzenden Sublimats übergeht, wie dieß die Westrumbache Methode, das Sublimat auf nassem Wege zu bereiten (49), augenscheinlich macht.

Besser bereitet man ihn auf folgende Art, obgleich die zuerst angegebene Methode mit ätzendem Sublimat vor allen andern den Vorzug verdient. Man mache eine gesättigte Auflösung des reinen Quecksilbers in Salpetersäure, und verdünne dieselbe mit 8 Theilen destillirtem Wasser; hierauf löse man auf 4 Theile Quecksilber einen Theil Salmiak in destillirtem Wasser auf, und vermische beide Auflösungen.

Man gießt nun so lange eine Auflösung eines feuerbeständigen kohlen-sauren Alkali hinzu, als das Präcipitat weiß fällt. Man hat sich hier ebenfalls vor überflüssigem Zugießen der alkalischen Auflösung zu hüten, weil sonst aus den schon angeführten Gründen das Präcipitat gelb ausfällt. Dieser Fehler kann auf die schon angegebene Art durch Zusatz von etwas Salzsäure oder Salmiakauflösung verbessert werden. Das Präcipitat wird vollkommen ausgesüßt, und bei gelinder Wärme im Schatten getrocknet.

Beim Zusatz des Salmiaks zu der salpetersauren Quecksilberauflösung verbindet sich die Salpetersäure und ein Theil des Ammoniums mit dem Quecksilberoxyd, doch bleibt diese Verbindung in der vorhandenen verdünnten Salpetersäure aufgelöst; wird aber ein Alkali hinzu gesetzt, so verbindet sich dieses nicht nur mit der Salpetersäure, sondern es nimmt auch einen Theil der Salzsäure in sich auf, und das Quecksilberoxyd wird nun in Verbindung mit dem Ammonium und weniger Salzsäure als weißes Präcipitat gefällt. Aus Fabriken sollte der Apotheker dieses Präparat billig gar nicht ziehen, da es, weil es in kompakten Stücken nicht geliefert werden kann, weit mehr Verfälschungen ausgesetzt seyn wird, als andere Präparate. Übrigens gehört, wie aus dem Gesagten erhellet, eine bestimmte Vorschrift dazu, nach welcher es immer gleichförmig erhalten werden kann; wie wenig aber kümmert dies den Fabrikanten, welcher nur auf Gewinn sieht, und entweder die ihm geläufigste oder wohlfeilste Bereitungsart wählen wird. Ein gutes Quecksilberpräcipitat ist von völlig weißer Farbe, im Wasser nur in sehr geringer Menge auflöslich, und verflüchtigt sich auf einer glühenden Kohle vollkommen; mit Alkalien gerieben wird es gelb, mit Kalkwasser grau, das Quecksilber ist folglich in ihm nicht so stark oxydirt vorhanden als im ätzenden Sublimate (49). Mit ätzendem Al-

kali oder Kalkerde gerieben, muß sich aus demselben Ammonium entbinden, welches sich nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch die Dämpfe, bemerkbar macht, welche entstehen, wenn man über die Reibschale eine mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Glasröhre hält. Entbindet sich kein Ammonium, so ist dies ein Beweis, daß das Präparat nicht mit Zusatz von Salmiak, sondern bloß durch die Fällung der salpetersauren Quecksilberauflösung, mittelst Kochsalz oder Salzsäure, bereitet worden ist; in diesem Falle wird es auch weit leichter im Wasser auflöslich seyn, so wie es sich denn überhaupt dem ätzenden Sublimat mehr nähert.

Pharmacologie von F. A. C. Grea, 2ten Theils 2ter Band, S. 250.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil, §. 2461. — 2466.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Götting 1789. S. 178.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. 6te Abth. S. 139.

Grundriß der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt 3ter Theil.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt. 3ter Theil. 1808.

52) Hydrargyrum aceticum, Mercurius aceticus, (Essigsäures Quecksilber, Quecksilberessigsalz).

Mehrere pharmaceutische Lehrbücher geben zur Bereitung dieses Salzes folgende Vorschrift.

Kohlensaures Quecksilber *) wird mit einer hinreichenden Menge destillirten Essig in einem gläsernen Kolben digerirt. Nothwendig muß etwas mehr Quecksilberoxyd angewendet werden, als die Essigsäure aufzulösen im Stande ist, um die Auflösung völlig gesättigt zu erhalten. Bei dieser Arbeit verbindet sich die Essigsäure mit dem Quecksilberoxyd, wodurch die mit demselben verbundene Kohlensäure ausgeschieden wird, und unter mäßigem Aufbrausen entweicht. Das erhaltene essigsaure Quecksilber ist im kalten Wasser schwer auflöslich, und krystallisirt deshalb sehr leicht bei der Abkühlung der Auflösung. Um aus der Auflösung alles Salz zu erhalten, muß die Evaporation sehr langsam, am besten durch bloßes Verdunsten der Flüssigkeit an der Luft, geschehen, weil sich sonst bei zu beträchtlicher Wärme das Salz zum Theil zersetzt, wobei ein gelbes Quecksilberoxyd sich ausscheidet. Das nämliche geschieht bei zu starker Verdünnung der Auflösung. Die Krystalle sind weiße glänzende glimmerartige Blättchen, welche an der Luft undurchsichtig werden. Oft krystallisirt das Salz auch in Körnern, und feinen Nadeln; mehrentheils erhält man bei dieser Arbeit mehrere Krystallenformen zugleich, besonders zeigt sich bei den letztern Evaporationen das Salz körnig. Der Geschmack des Salzes ist herbe metallisch. Die neue preussische Pharmacopoe schreibt zur Bereitung dieses Salzes die Anwendung des rothen Quecksilberoxyds (7) vor. Da das Quecksilber in der salpetersauren Auflösung sich auf verschiedenen Stufen der Oxydation

*) Dieses wird bereitet, wenn man eine heiß bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure durch kohlensaures Kali oder Natrum fällt. Der entstandene Niederschlag ist von gelber Farbe; man süßt ihn wohl aus und trocknet ihn.

befinden kann, so ist es auf jeden Fall vortheilhafter, ein Quecksilberoxyd anzuwenden, dessen Oxydationspunkt keinen Abänderungen unterworfen ist, wodurch ein immer gleichförmiges Arzeneymittel erhalten werden muß.

Die Krystalle des auf diese Art bereiteten Salzes sind weniger ausgezeichnet und unregelmäßig.

Da das rothe Quecksilberoxyd keine Kohlensäure enthält, so kann das oben bemerkte Aufbrausen, bei der Auflösung desselben in Essigsäure, nicht Statt finden.

Es läßt sich das essigsaure Quecksilber auch durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, wenn man die Auflösung eines reinen essigsauren Alkali's mit einer Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure vermischt. Sind beide ziemlich concentrirt, so fällt das essigsaure Quecksilber sogleich als ein schuppichtes Salz zu Boden. Es verbindet sich nämlich hier die Salpetersäure mit dem Alkali, wodurch das Quecksilberoxyd aus der salpetersauren Auflösung, und die Essigsäure von dem Alkali getrennt werden, und das essigsaure Quecksilber constituiren. Da das salpetersaure Natrum im Wasser weit auflöslicher ist, als das salpetersaure Kali, so würde ich zu dieser Bereitung das essigsaure Natrum (73) vorschlagen, wodurch einer Verunreinigung des Präparats durch Salpeterkrystalle vorgebeugt wird. Doch ist diese wegen der leichten Krystallisationsfähigkeit des essigsauren Quecksilbers auch kaum bei der Anwendung des essigsauren Kali's (66) zu befürchten, da fast alles Salz bereits ausgeschieden ist, ehe noch die Lauge den Krystallisationspunkt des Salpeters erreicht hat.

Die ehemals so berühmten Kaiserschen Pillen, welche noch jetzt zuweilen in venerischen Krankheiten gebraucht werden, sind eine Zusammen-

setzung von essigsauerm Quecksilber, Manna und Stärkmehl.

Lehrbuch der pharmaceut. Experimentalchemie von J. R. Tromsdorff, 1793.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Band. 1795. §. 2499.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. 1802.

53) *Hydrargyrum tartaricum*, *Tartarus mercurialis*, *Pulvis mercurialis argenteus*, *Terra foliata mercurialis Pressavini*. (Weinsteinsaures Quecksilber, Quecksilberweinstein).

In eine heiß bereitete Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure (43) tröpfelt man so lange eine Auflösung des seignettischen Polychrestsalzes (68) oder des tartarisirten Weinsteins (67), als sich noch ein Niederschlag zeigt. Man lasse letzteren sich völlig absetzen, giesse hierauf die überstehende Flüssigkeit ab, und spüle den Niederschlag nur noch mit wenigem kaltem destillirten Wasser ab, um das noch anhängende salpetersaure Alkali wegzubringen. Man setzt nun diesem weißen krystallinischen Pulver so viel kochendes destillirtes Wasser zu, bis es völlig aufgelöst wird, worauf man es in der Kälte der Krystallisation überläßt. Es schießen weiße glänzende schuppichte Krystalle an, welche das verlangte weinsteinsaure Quecksilber sind. Die abgezossene Flüssigkeit wird evaporirt, von neuem der Krystallisation überlassen, und dies bis auf eine geringe zurück blei-

bände Menge derselben wiederholt. Diese letzte geringe Menge darf nicht weiter evaporirt werden, weil sonst mit dem weinsteinsäuren Quecksilber zugleich auch etwas Salpeter anschleifen würde, welcher durch bloßes Aussüßen des Niederschlags (da dieses wegen der Auflösbarkeit des letztern nur mit wenigem Wasser geschehen muß) nicht vollständig weggebracht werden könnte.

Diese Operation zeigt die nähere Verwandtschaft des Quecksilbers zur Weinstein-säure, als zur Salpetersäure. Das Quecksilber verläßt die Salpetersäure, und tritt mit der Weinstein-säure in eine Verbindung, welche den Niederschlag bildet; die Salpetersäure hingegen tritt nun mit dem Alkali in Verbindung, stellt damit ein weit leichter auflösliches Salz dar, welches daher in der Flüssigkeit aufgelöst und durch Abgießen derselben von dem Niederschlage weggeschafft werden kann. Man kann auch dieses Salz bereiten, wenn man zu der salpetersäuren Quecksilberauflösung aufgelöste Weinstein-säure (39) setzt; diese Säure verbindet sich mit dem Quecksilberoxyd, und die Salpetersäure wird ausgeschieden, doch ist diese Methode deshalb nicht anzurathen, weil die freye Salpetersäure einen beträchtlichen Theil des Niederschlags aufgelöst erhält.

Kocht man rothes Quecksilberoxyd (7) mit aufgelöster Weinstein-säure, so entsteht, wenn letztere Auflösung sehr verdünnt ist, eine vollkommene Auflösung des Quecksilberoxyds in der Weinstein-säure, woraus man das Salz durch die Evaporation erhalten kann. War hingegen die weinsteinsäure Auflösung concentrirt, so entsteht zwar die nämliche Verbindung, allein der größte Theil des Salzes bleibt unaufgelöst, und muß erst nach dieser Arbeit, durch Zusatz von mehrerem kochenden destillirten Wasser, zur vollkommnen Auflösung und hierauf zur Kry-

stallisation gebracht werden. Doch ist diese Bereitungsart, da sie nicht nur kostbarer, sondern auch umständlicher, als die erste ist, den beiden zuerst angegebenen nicht vorzuziehen; überhaupt verdient die erste vor allen andern den Vorzug.

Dieses Salz, in einer Retorte einer mäßigen Hitze ausgesetzt, liefert die Produkte, welche bei der Verkohlung der Weinstein säure (39) in verschlossenen Gefäßen erhalten werden, und es sublimirt sich metallisches Quecksilber. Von dem essig sauren Quecksilber (32) unterscheidet es sich nicht nur durch seine Krystallenform, sondern auch dadurch, daß es mit einer Auflösung der essig sauren Kalkerde einen Niederschlag giebt, welcher weinsteinsäure Kalkerde (39) ist.

Pharmacologie von G. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band. S. 259.

Dessen Handbuch der Chemie, 3ter Theil, §. 2493—2495.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 2ter Theil. 1803.

54) *Cuprum ammoniatum*, *Cuprum ammoniacale*, *Alcali volatile cupriferum*. (Kupfersalmiak).

Man löse einen Theil Kupfer vitriol (*Cuprum sulphuricum*) in drei Theilen kochendem Wasser auf, und setze dieser Auflösung, nachdem sie abgekühlt ist, ätzendes Ammonium (21) zu. Es entsteht hierbei ein grüner Niederschlag, und man fährt so lange mit Zugießen des Ammoniums fort, bis dasselbe allen vorher entstandenen Niederschlag wieder aufgelöst hat. Die Flüssigkeit hat eine sehr angenehme azurblaue Farbe; sie wird filtrirt, bei äußerst gelindem

Feuer bis zum dritten Theil verdampft und dann mit gleichen Theilen Weingeist versetzt. Es scheidet sich ein Salz von lasurblauer Farbe in sehr kleinen Krystallen aus, welches durchs Filtrum abgeschieden und zwischen Löschpapier getrocknet den Kupfersalmiak darstellt. Es wird in einem Stöpselglase aufbewahrt.

Die Evaporation darf bei dieser Arbeit nicht übereilt werden, weil sich sonst ein großer Theil Ammonium verflüchtigt, und ein Theil Kupferoxyd ausgeschieden wird. Aus der filtrirten Auflösung krystallisirt das Salz in vierseitigen Säulen mit vier Flächen zugespitzt. Man kann den Kupfersalmiak auch bereiten, wenn man irgend ein Kupferoxyd in Ammonium auflöst, doch ist das Salz in so fern vom ersten verschieden, als es keine Schwefelsäure enthält.

Die Verbindung des Kupfers mit dem Ammonium ist sehr interessant. Nicht allein das Kupferoxyd, sondern auch das metallische Kupfer wird davon aufgelöst, und es scheint ein sehr schwacher Grad der Oxydation nöthig zu seyn, um das Kupfer mit dem Ammonium zu verbinden, wovon nachher ein mehreres; die Aetiologie der eben beschriebenen Bereitungsart ist folgende.

Der Kupfervitriol besteht aus Schwefelsäure und Kupferoxyd. Beim anfänglichen Zusatz des Ammoniums verbindet sich dieses bloß mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammonium, das Kupferoxyd wird ausgeschieden; sobald aber die Schwefelsäure gesättigt, und das Ammonium in Überschuss zugesetzt ist, so wirkt es auf das Kupferoxyd und löst dasselbe auf. Es entsteht nun aus der in der Auflösung vorhandenen Schwefelsäure, dem Kupferoxyd, und dem Ammonium ein dreifaches Salz, welches den Kupfersalmiak darstellt. Dieses ist im Weingeist nicht auflösbar, und scheidet sich daher beim Zusatz desselben aus. Wenn das metalli-

sche Kupfer in Ammonium aufgelöst werden soll, ist Zutritt der Luft nöthig. Füllt man ein Glas ganz voll mit *Liq. Ammon. caust.* (21) und bringt etwas Kupferfeile hinzu, so wird, wenn das Glas fest verschlossen ist, keine Auflösung statt finden; war hingegen das Glas nur halb voll, so daß ein beträchtlicher Antheil Luft darin bleibt, so geht die Auflösung vor sich und die Flüssigkeit erhält eine blaue Farbe. Diese blaue Farbe aber verschwindet in kurzer Zeit wieder, wenn das Glas fest verschlossen bleibt. Bei dem Öffnen desselben erscheint sie von neuem und entsteht jederzeit im obern Theil der Flüssigkeit zuerst. Gießt man die gefärbte Flüssigkeit von den Kupferspänen ab, in ein anderes Glas, welches man genau verschließt, so behält sie ihre blaue Farbe beständig; so bald aber etwas Kupferspäne hinein gebracht werden, findet die Veränderung der Farbe wie vorher Statt. Aus diesen Erscheinungen ist zu schließen, daß das Kupfer einen äußerst geringen Grad der Oxydation braucht, um im Ammonio aufgelöst zu werden; bei dieser geringen Oxydation erscheint die Auflösung aber nicht blau, sondern farblos. Bei der Berührung der Luft nimmt das Kupfer in der Auflösung mehr Sauerstoff auf, und dieser höhere Grad der Oxydation bringt zugleich die blaue Farbe hervor. Wird aber durch Verschließung des Glases die Communication mit der äußern Luft abgeschnitten, so zeigt dennoch das vorhandene metallische Kupfer ein Bestreben, sich mit Sauerstoff zu verbinden; es entzieht daher dem schon aufgelösten Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs, dieser wird wieder auf den vorigen Grad seiner Oxydation zurück gebracht, und die Auflösung erscheint farblos.

Das Ammonium ist ein äußerst empfindliches Reagens auf das Kupfer; schon zwei bis drey Gran irgend eines Kupfersalzes, wenn sie in einem halben bis ganzen Pfund Wasser aufgelöst sind, werden ent-

deckt durch das Ammonium, doch muß, wie aus dem Obigen erhellet, das Ammonium jederzeit im Überschufs zugesetzt werden, und bei einer so geringen Menge Kupfer ist auch leicht begreiflich, daß die Flüssigkeit nur eine ins Blaue sich neigende Farbe erhalten wird. Verfälschungen mit dem Kupfersalmiak können nicht Statt finden, denn welcher Apotheker wird nicht diese leichte und gar nicht umständliche Arbeit übernehmen wollen. Aber es kann durch Vernachlässigung an seiner Güte verlieren, wenn es in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, wo sich, besonders an einem warmen Orte, nach und nach das Ammonium verflüchtigt, wobei das Kupferoxyd zurück bleibt. Das Salz ist dann nicht mehr blau, sondern das freye Kupferoxyd färbt es grün, auch löst es sich nicht mehr vollständig im Wasser auf, indem das Kupferoxyd zurück bleibt. Die vollkommene blaue Farbe und gänzliche Auflösbarkeit im Wasser sind daher Beweise für die Güte des Präparats.

Heimbstädt's Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

35) *Acetum saturninum*, *Acetum Lithargyrii*, *Extractum Saturni Goulardi*. (Bleiessig).

Nach der Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe wird ein Theil Mennige mit zwölf Theilen destillirten Essigs (34) in einem irdenen Geschirr, unter beständigem Umrühren, bis auf den dritten Theil der Flüssigkeit eingekocht, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt.

Die Mennige ist der Bleiglätte deshalb vorzuziehen, weil letztere mehrentheils kupferhaltig ist.

Die gewöhnliche Bereitungsart dieses Bleymittels ist, daß man 1 Theil Bleiglätte oder Mennige mit vier Theilen rohen Essigs, unter beständigem Umrühren so lange kocht, bis die Auflösung die Lakmustinctur*) nicht mehr röthet; sie wird hierauf durch das Filtrum von dem weißen Bodensatze geschieden und aufbewahrt.

Wird die Arbeit mit destillirtem Essig unternommen, so geschieht hierbei bloß eine Auflösung des Bleyoxyds in Essigsäure, und der Rückstand ist reines unauflöstes Bleyoxyd. Wird hingegen roher Essig angewendet, so ist der Rückstand weit beträchtlicher und weiß. Der rohe Essig enthält nemlich Weinstein. Die Weinsteinsäure hat eine nähere Verwandtschaft zum Bleyoxyd als die Essigsäure; sie verbindet sich daher mit demselben zu weinsteinsaurem Bley, welches unauflöst zu Boden fällt; ist nun alle vorhandene Weinsteinsäure mit dem Bleyoxyd gesättigt, so geht erst die Verbindung der Essigsäure mit dem noch vorhandenen Bleyoxyd vor sich. Der Rückstand auf dem Filtrum wird also hier nicht wie im vorigen Falle, bloßes Bleyoxyd seyn, sondern größtentheils weinsteinsaures Bley. Wird den so erhaltene Bleyessig bis zur dicklichen Syrops con-

*) Die Lakmustinctur wird bereitet, indem man 2 Quentchen Lakmus mit 4 Unzen kochenden destillirten Wasser übergießt, einige Stunden stehen laßt, hierauf die blau gefarbte Flüssigkeit vom Bodensatze abgießt und aufbewahrt. Sie giebt bei Saturationen ein vortreffliches Mittel ab, den Sättigungspunkt genau zu treffen, indem sie von Säuren geröthet wird. Bequemer ist es noch, mit dieser Tinctur sich Papierstreifen zu färben, und diese in die zu prüfende Flüssigkeit bloß einzutauchen. Wenn man dieses blaue Lackmuspapier durch eine sehr verdünnte Saure, z. B. destillirten Essig, welcher noch mit 16 Theilen Wasser verdünnt ist, röthet, so erhält man das empfindlichste Reagens für Alkalien, welche diesem Papier seine vorige blaue Farbe wieder geben.

sistenz abgeraucht, so führt er den sehr uneigentlichen Namen Bleyextract, Extractum Saturni Goulardi.

Da sowohl der rohe als destillirte Essig von sehr verschiedener Stärke vorkommt, auch die Bleyglätte, oft auch die Mennige mit Kupfer verunreinigt sind, und daher eine in ihrer Qualität sehr verschiedene Bleiauflösung erhalten werden muß, so schlägt Hermbstädt*) vor, den Bleiessig aus einer Auflösung von einem Theil Bleyzucker (essigsäurem Bley)**), in vier Theilen destillirten Wassers; den Bleyextract hingegen aus einem Theil Bleyzucker und drei Theilen destillirten Wassers, durch die Auflösung zu bereiten, welches ein sich immer gleich bleibendes Mittel liefern würde.

(Neuere Erfahrungen haben indessen gelehrt, daß gewöhnlicher Bleyextract und Bleyzucker wesentlich dadurch von einander verschieden sind, daß im erstern das Bleyoxyd und die Essigsäure in absoluter, im letztern Fall aber bloß in relativer Neutralität mit einander vereinigt sind. Will man daher den Bleyzucker zur Zubereitung des Aceti Saturnini anwenden, so muß ihm der vierte Theil Cerussa beygesetzt, und alles bis zur völligen Auflösung mit dem Wasser gekocht werden. H).

*) Man sehe Berl. Jahrbuch der Pharmacie 1792. S. 98.

***) Der Bleyzucker wird nicht in Apotheken selbst bereitet, sondern in besonders dazu eingerichteten Fabriken, welche auch zugleich das Bleyweiß (kohlensäures Bleyoxyd) liefern. Ersterer wird bereitet, indem man das Bleyweiß im destillirten Essig auflöst, die Auflösung bei sehr gelinder Wärme evaporirt, und zur Krystallisation befördert. Es ist ein nadelförmig krystallisirtes, saß zusammenziehend schmeckendes, leicht auflösliches, Salz.

Proben auf die Güte des Bleyessigs sind:

Er darf das Lackmuspapier nicht röthen, weil er sonst noch überschüssige Essigsäure enthält.

Durch Ammonium (21) entsteht zwar ein weißer Niederschlag, aber die Flüssigkeit darf nicht blau gefärbt erscheinen, weil sonst Kupfer in derselben vorhanden war.

Zur Erforschung der erforderlichen Stärke dient das spec. Gewicht desselben. Nach Herr D. Hahnemann muß der Bleyessig ein specifisches Gewicht von 1500 gegen das Wasser haben, oder mit andern Worten, ein Glas, welches genau 1000 Gr. Wasser hält, muß 1500 Gr. Bleyessig halten, das heißt: er muß $1\frac{1}{2}$ mal specifisch dichter als Wasser seyn.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1ten Th. 1te Abtheil.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. 1800.

56) *Ferrum sulphuricum crystallisatum, Vitriolum martis purum.* (Krystallisirtes schwefelsaures Eisen, reiner Eisenvitriol).

Man mische anderthalb Theile concentrirte Schwefelsäure mit 6 Theilen Wasser unter der hierzu nöthigen Vorsicht (26) und trage in diese verdünnte Säure einen Theil reines Eisen, wozu am besten kleine Nägel angewendet werden können. Das Eisen wird unter Entwicklung einer großen Menge Wasserstoffgas aufgelöst. Da die Schwefelsäure oft von sehr verschiedener Concentration ist, so läßt sich eigentlich kein bestimmtes Verhältniß des einzutragenden Eisens angeben, und am sichersten ver-

fährt man, wenn so viel eingetragen wird, daß ein Theil desselben unaufgelöst zurück bleibt. Es scheidet sich bei dieser Auflösung mehrentheils ein schwarzes Pulver aus, welches entweder aus der dem Eisen beigemischten Kohle oder Reifsbley besteht. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, ist die Operation beendigt. Man filtrirt die Flüssigkeit, und setzt sie an einen kühlen Ort zur Krystallisation hin. Das schwefelsaure Eisen schießet besonders, wenn die Auflösung nicht zu sehr concentrirt ist, in schönen ausgezeichneten über einander geschobenen rhomboidalischen Tafeln von grüner Farbe an. Die überstehende Flüssigkeit wird nun abgeraucht, von neuem der Krystallisation überlassen, und dies bis zur gänzlichen Ausscheidung des schwefelsauren Eisens wiederholt.

Die Auflösung des Eisens geht in mit Wasser verdünnter Schwefelsäure weit lebhafter von Statten, als in ganz concentrirter. Das Wasser wirkt nämlich hier zur Auflösung des Eisens mit. Es ist schon an mehreren Orten (42) gezeigt worden, daß nicht oxydirte Metalle in Säuren nicht auflöslich sind, und entweder bei der Auflösung der Säure selbst, oder andern vorhandenen Stoffen, den Sauerstoff entziehen. Hier nimmt das Eisen den nöthigen Sauerstoff aus dem vorhandenen Wasser; es wird hierdurch der Wasserstoff frey, welcher sich mit dem Wärmestoff in Gaszustand versetzt und entweicht; das oxydirte Eisen hingegen verbindet sich mit der Schwefelsäure, wodurch das schwefelsaure Eisen constituirte wird. Das hierbei erzeugte Wasserstoffgas unterscheidet sich von dem bei der Behandlung des glühenden Eisens mit Wasser erhaltenen, durch seinen unangenehmen Geruch, welcher bei letztern gar nicht Statt findet. Das Eisen ist im Eisenvitriol nur unvollkommen oxydirt vorhanden, und es ist überhaupt anzunehmen, daß es in allen Fällen durch das Wasser nur unvoll-

kommen oxydirt wird, weil seine Verwandtschaft zum Sauerstoff in diesem Zustande von der Verwandtschaft des Wasserstoffs zu demselben übertroffen wird, das Wasser wird also keinen Sauerstoff an dasselbe mehr absetzen. Doch thut dies die atmosphärische Luft, denn wenn eine Eisenvitriol-Auflösung der Einwirkung derselben ausgesetzt wird, so nimmt das Eisen mehr Sauerstoff in sich und oxydirt sich vollkommen. Es ist aber schon an einem andern Orte gezeigt worden (50), daß die unvollkommenen Metalloxyde eine weit geringere Menge Säure zu ihrer Auflösung erfordern, als die vollkommenen; wird nun hier das Eisen vollkommen oxydirt, so ist die vorher mit demselben verbundene Schwefelsäure nicht vermögend, alles jetzt vollkommene Eisenoxyd aufgelöst zu erhalten; es wird daher ein großer Theil desselben als ein gelbes Pulver ausgeschieden, und die Auflösung nimmt mit der Zeit eine braunrothe Farbe an, welche der Verbindung des vollkommenen Eisenoxyds mit Schwefelsäure eigenthümlich ist. Hieraus erklärt sich auch, warum eine Auflösung des Eisenvitriols, wenn sie überschüssige Säure enthält, keine Zersetzung an der Luft erleidet, denn diese Säure dient nun zur Aufnahme des im vorigen Fall sich ausscheidenden vollkommenen Eisenoxyds. Wird aber die neutralisirte Auflösung des Eisenvitriols in fest verschlossenen, völlig damit angefüllten, Gläsern aufbewahrt, so erleidet sie ebenfalls keine Zersetzung, weil hier kein Sauerstoff darauf wirken kann. Selbst die Krystalle des Eisenvitriols erleiden, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, eine Zersetzung; ihre Oberfläche wird mit einem gelben Pulver bedeckt, welches vollkommenes Eisenoxyd ist; sie müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Wird dieses Salz durch die Hitze seines Krystallisationswassers beraubt, so nimmt hierbei das Eisenoxyd ebenfalls mehr Sauerstoff aus

der Luft in sich. Ein Theil desselben wird ausgeschieden, und ertheilt nun dem trockenen Salze eine gelbe, bei länger fortgesetzter und stärkerer Hitze aber eine rothe Farbe. Der Eisenvitriol, welcher durch die Verwitterung der Schwefelkiese auf Hüttenwerken erhalten wird, ist, wie schon erwähnt ist (13), selten rein, sondern mehrentheils kupfer und zinkhaltig. Viele Apotheker glauben ihn ganz zu reinigen, und zum innerlichen Gebrauch anwendbar zu machen, wenn sie ihn von neuem auflösen, mit Eisenfeilspänen oder anderem Eisen kochen, und von neuem krystallisiren. Ist er bloß kupferhaltig, so ist diese Methode auch wirklich anwendbar, denn das Eisen hat eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff und zur Schwefelsäure als das Kupfer; es entzieht daher dem Kupfer beides, und dieses wird nun metallisch ausgeschieden, die Auflösung hingegen enthält nun bloß reines schwefelsaures Eisen. Da aber der Eisenvitriol häufig auch Zink enthält, so ist diese Methode zur Reinigung des ersteten nicht hinreichend, denn der Zink hat eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff, als das Eisen; er wird daher durch das metallische Eisen nicht abgeschieden werden können. Hieraus folgt, daß der Apotheker den zum innerlichen Gebrauch bestimmten Eisenvitriol sich jederzeit selbst bereiten muß.

Wenn man das Eisen mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so ist der Angriff auf dasselbe unbedeutend, wenn nicht die Auflösung durch äußere Wärme unterstützt wird; dann aber wird das Eisen ebenfalls aufgelöst, es entbindet sich aber dabei nicht wie im vorigen Fall Wasserstoffgas, sondern schwefelichte Säure. Da hier kein Wasser vorhanden ist, so entzieht das Eisen der Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs; diese wird dadurch in unvollkommene (schwefelichte) Säure verwandelt, und entweicht in Gasform. Das entstandene Eisenoxyd löst sich

nun in der noch vorhandenen unzersetzten Säure auf, und es entsteht schwefelsaures Eisen. Doch unterscheidet sich die wässerichte Auflösung desselben von der des krystallisirten Salzes gar sehr: sie erscheint gleich Anfangs mit rother Farbe, und ist nicht krystallisirbar. Das Eisen konnte nämlich hier der Schwefelsäure weit mehr Sauerstoff entziehen, als im vorigen Falle dem Wasser *); es oxydirt sich daher vollkommen, und erscheint nun gleich in dem Zustande, in welcher die Auflösung des krystallisirten Eisenvitriols erst durch die Einwirkung der Luft versetzt werden muß.

Reiner Eisenvitriol ist im Wasser völlig auflöslich, ohne dabei vollkommen oxydirtes Eisen abzusetzen, denn dieß geschieht in der Auflösung nur nach und nach. Aus der Auflösung desselben scheidet das ätzende Ammonium das Eisenoxyd mit dunkelschwarzgrüner Farbe aus. Die überstehende Flüssigkeit darf, wenn das Ammonium im Ueberschusse zugesetzt worden ist, nicht blau werden, denn diese Farbe zeigt einen Kupfergehalt an. Die Probe auf gegenwärtigen Zink kann auf die schon bei dem *ferrum oxydat. fusco* (13) angegebene Art angestellt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2te Th. 2ter Bd. S. 295.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 1795. 3ter Theil. §. 2977—2986.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstadt 3ter Theil, 1808.

- *) Obgleich im vorigen Falle auch Schwefelsäure vorhanden war, so konnte doch keine Zersetzung derselben Statt finden, indem hierzu eine Temperatur erfordert wird, welche nur die concentrirte Säure anzunehmen im Stande ist.

- 57) *Zincum sulphuricum*, *Vitriolum Zinci*, *Vitriolum album*, Gilla Theophrasti. (Schwefelsaurer Zink, Zinkvitriol, weißer Vitriol, weißer Galitzenstein.)

Wir erhalten den schwefelsauren Zink gewöhnlich aus Goslar, wo er durch Auslaugen gerösteter, Zink-, Eisen-, Kupfer-, Bley- und Silberhaltiger Erze gewonnen wird. Schon der verschiedene Metallgehalt dieser Erze läßt schliessen, daß daraus kein reiner Zinkvitriol erhalten werden kann, und dies ist auch der Fall, indem er gewöhnlich Eisen, Bley und Kupfer enthält; er darf also in diesem unreinen Zustande nicht zum medizinischen Gebrauch verwendet werden. Man kann ihn aber sehr leicht reinigen, wenn man denselben in kochendem Wasser auflöst, und diese Auflösung eine Zeit lang mit fein zertheiltem metallischen Zink*) kocht; man filtrirt hierauf die Flüssigkeit, und stellt sie zum Anschiefen hin.

Der Zink hat eine sehr nahe Verwandtschaft zum Sauerstoffe; er entzieht diesen den fremden mit der Schwefelsäure verbundenen Metalloxyden, diese werden dadurch reducirt, und scheiden sich aus. Die Auflösung wird also reinen schwefelsauren Zink enthalten.

Man kann aber den schwefelsauren Zink durch die Auflösung des reinen metallischen Zinks (2) in verdünnter Schwefelsäure selbst bereiten, und diese

*) Der Zink halt das Mittel zwischen dehnbar und spröde; man kann ihn aber so spröde machen, daß er sich sehr leicht zum groben Pulver bringen laßt, wenn man ihn beinahe bis zum Schmelzen erhitzt und schnell erkalten laßt, doch darf er nicht zum Schmelzen kommen.

verlangt die neue preuss. Pharmacopoe. Wendet man hierzu reinen Zink an, so erhält man gleich ein zum medizinischen Gebrauch anwendbares Salz.

Man trage zerkleinerten Zink in eine beliebige Menge verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen, welches durch das in großer Menge entweichende Wasserstoffgas bewirkt wird; den Zink setze man in einem Verhältnisse zu, daß ein Theil desselben noch unaufgelöst zurück bleibt. Nach vollendeter Auflösung wird die Flüssigkeit filtrirt, und, in Fall sie schon hinlänglich concentrirt seyn sollte, zur Krystallisation hingestellt. Die Krystalle sind vollkommen weiß, und bilden ausgezeichnet schöne vierseitige, etwas platte Säulen, mit vierflächiger Zuspitzung. Wenn die Schwefelsäure in der Auflösung noch prädominirt, so hat die Krystallisation Schwierigkeiten. Das Salz ist sehr leicht auflöslich im Wasser, und braucht bei mittlerer Temperatur etwas über zwei Theile davon.

Auf die Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure ist die bei dem schwefelsauren Eisen (56) gegebene Erklärung ebenfalls anwendbar. Das Wasser, womit die Schwefelsäure verdünnt ist, wird nämlich zersetzt; der Sauerstoff desselben tritt an den Zink, und oxydirt denselben, der Wasserstoff hingegen entweicht in Gasgestalt, das entstandene Zinkoxyd wird nur von der Schwefelsäure aufgenommen, und constituirt mit derselben den schwefelsauren Zink.

Man kann, um die Reinheit des schwefelsauren Zinks zu erfahren, mit einer Auflösung desselben alle die schon bei dem Zinkoxyd (14) angegebenen Proben anstellen; wird das Zinkoxyd aus der Auflösung durch Alkali niedergeschlagen und geglüht, so wird es zwar gelb, aber diese Farbe ändert sich beym Erkalten wieder in weiß. Schwefelsaures Bley kann die klare Auflösung des schwefelsauren Zinks nicht

wohl enthalten, weil dieses wegen seiner Schwerauflöslichkeit zurück bleibt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Bd, S. 314.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben 1795. 3 Theil. §. 3222 — 3226.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt. 3ter Theil. 1808.

58) *Liquor Stibii muriatici*, *Butyrum Antimonii*,
Oleum Antimonii, *Cauticum antimoniale*.
(Salzsaures Spießsglanzoxyd,
Spießsglanzbutter, Spießsglanzöl.

Es ist hierzu eine große Menge Vorschriften vorhanden, wovon ich hier nur die vorzüglichsten aushebe. Die neue preussische Pharmacopoe giebt folgende.

Man nenne zwey Theile fein gepülvertes *Stibium oxydulatum fuscum* (16) mit 6 Theilen trockenem Kochsalz; das Gemenge schütte man in eine gläserne Retorte, und giesse eine Mischung aus vier Theilen concentrirter Schwefelsäure und zwey Theilen Wasser darauf. Die Retorte wird mit einer Vorlage versehen, die mit einem aus Bolus und Sand mit Wasser eingekneteten Teig, oder auch mit fettem Kitt, luftdicht lutirt wird. Im Anfange giebt man nur schwaches Feuer, welches nach und nach verstärkt wird. Es geht eine dickliche stark dampfende Flüssigkeit über, welche besonders gegen das Ende der Arbeit noch consistenter erscheint. Das Feuer wird unterhalten, bis nichts mehr übergeht, und die

erhaltene Spiesglanzbutrer wird in Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln aufbewahrt.

Es verbindet sich hier die Schwefelsäure mit dem Natron des Kochsalzes zu schwefelsaurem Natron (Glaubersalz). Die Salzsäure wird frey, und tritt mit dem Spiesglanzoxyd in Verbindung; dieses salzsäure Spiesglanzoxyd ist sehr flüchtig, und kann daher schon durch mäfsiges Destillationsfeuer übergetrieben werden. Es ist überhaupt Eigenschaft der Salzsäure, dafs sie mehrere Metalloxyde, welche sonst sehr feuerbeständig sind, mit sich verflüchtigt; ein Beispiel davon liefert die Zinnbutrer. Das Zinnoxyd, welches für sich im stärksten Feuer nicht flüchtig ist, kann in Verbindung mit der Salzsäure, bei einer Temperatur, welche die Kochhitze des Wassers noch nicht erreicht, verflüchtigt werden. Die älteste Bereitungsart der Spiesglanzbutrer bestand darin, dafs man sechs Theile ätzendes Quecksilbersublimat (49) mit 15 Theilen rohem Spiesglanz genau zusammenrieb, und das Gemenge in einer Retorte mit Vorlage einer Destillation unterwarf. Die Spiesglanzbutrer geht hier wegen Mangels an Wäsrigkeit in sehr dicker butterartiger Consistenz über, so dafs man den Retortenhals erwärmt halten mufs, um das Abfließen der Tropfen zu befördern, im obern Theile der Retorte sublimirt sich Zinnober, welcher von dem gewöhnlichen Zinnober (45) gar nicht verschieden ist; dennoch unterschied man ihn ehemals, und nannte ihn Spiesglanzzinnober (*Cinnabaris Antimonii*). Es setzt hier das stark oxydirte Quecksilberoxyd im Sublimat einen Theil seines Sauerstoffs an das Spiesglanzmetall ab, welches sich nun mit der Salzsäure des Sublimats verbindet, und Spiesglanzbutrer darstellt; der Schwefel des Spiesglanzes und das jetzt schwächer oxydirte Quecksilberoxyd bilden den Zinnober. Auch bereitet man die Spies-

glanzbutter, indem man 3 Theile gepulvertes Spießglanzmetall mit 8 Theilen ätzendem Quecksilbersublimat zusammen reibt, und einer Destillation unterwirft. Weil hier kein Schwefel vorhanden ist, mit welchem sich das Quecksilber zu Zinnober verbinden könnte, so bleibt letzteres in der Retorte in laufender Gestalt zurück, da ihm das Spießglanzmetall sowohl die Salzsäure als auch allen Saucrstoff entzogen hat, doch geht wegen der gegen das Ende der Destillation zu verstärkenden Hitze leicht etwas Quecksilber mit der Spießglanzbutter zugleich über, wodurch letztere verunreinigt wird; man kann sie durch eine gelinde Rectification reinigen, wobei das Quecksilber in der Retorte zurück bleibt.

Herrn Prof. Göttlings Methode, die Spießglanzbutter zu bereiten, ist mit der in der preuss. Pharmacopoe vorgeschriebenen fast übereinstimmend, nur dafs dabei statt des unvollkommenen braunen Spießglanzkalks das Spießglanzglas (85) angewendet wird; auch kann man eben so gut das graue Oxyd, welches nach dem Rösten des Spießglanzes zurück bleibt, ohne solches vorher zu verglasen, anwenden.

Herr Prof. Gmelin *) hat zuerst eine Methode bekannt gemacht, die Spießglanzbutter aus dem rohen Spießglanz durch Kochsalz und Schwefelsäure zu bereiten. Man mengt 2 Theile Spießglanz mit 3 Theilen Kochsalz, und gießt 2 Theile mit eben so vielem Wasser verdünnte Schwefelsäure darauf. Allein diese Methode ist nicht sehr zu empfehlen, weil sich dabei sehr viel schwefelsaures Gas entwickelt, welches nicht nur das Destillat verunreinigt, sondern auch das Zersprengen der Gefäße be-

*) Sammlungen verm. Abhandl. jetzt lebender Scheidekünstler. 1781. S. 109.

fürchten läßt; auch verflüchtigt sich gegen das Ende der Destillation der Schwefel, welcher nun die Spießglanzbutter ebenfalls verunreinigt. Die Schwefelsäure setzt bei dieser Operation einen Theil ihres Sauerstoffs an das Spießglanzmetall ab, und es entsteht hierdurch schwefelichte Säure; der größte Theil der Schwefelsäure aber scheidet, indem sie sich mit dem Natrum verbindet, die Salzsäure aus dem Kochsalze ab, welche nun mit dem Spießglanzkalk in Verbindung tritt, und als Spießglanzbutter übergeht. In der Retorte bleibt der Schwefel des Spießglanzes und Glaubersalz zurück, doch wird, wie schon erwähnt ist, ersterer durch die Hitze zum Theil mit aufgetrieben. Auch bei der Anwendung des braunen und des grauen Spießglanzkalks, so wie auch des Spießglanzglases wird etwas Schwefel gegen Ende der Destillation aufgetrieben, da alle diese Kalke noch etwas Schwefel enthalten.

Eine sehr gute Methode hat Herr Günther in Kopenhagen bekannt gemacht. Man löst reines Spießglanzmetall in concentrirter Schwefelsäure auf, die Auflösung wird durch Wärme unterstützt, und das Verhältniß muß so genommen werden, daß noch ein Theil Metall unaufgelöst zurück bleibt. Die erhaltene Auflösung wird nun beinahe bis zur Trockne abgedampft, und die feuchte Masse, mit zwei Theilen Kochsalz gemengt, einer Destillation unterworfen. Es geht hierbei eine Wechselzerlegung vor sich, indem alle Schwefelsäure sich mit dem Natrum des Kochsalzes verbindet, und die Salzsäure mit dem ausgeschiedenen Spießglanzoxyd die Spießglanzbutter bildet. Das Metall wurde hier schon während der Auflösung in Schwefelsäure auf Kosten der Säure oxydirt. Man erhält hierdurch eine sehr reine, weder mit schwefelichter Säure, noch mit Schwefel verunreinigte, Spießglanzbutter. Das Glaubersalz, welches bei der Destillation der Spießglanzbutter zu-

rück bleibt, darf nie zum medicinischen Gebrauch verwendet werden, da es jederzeit noch Spießglanzoxyd enthält, welches wegen seiner unvollkommenen Oxydation sehr emetisch ist.

Wird die Destillation der Spießglanzbutter ohne Wasser unternommen, wie dies der Fall bei Anwendung des ätzenden Sublimats ist, so erscheint dieselbe nicht nur mit sehr dicker Consistenz, sondern sie zeigt auch Krystallisationsfähigkeit. Sie zieht in diesem Zustande die Feuchtigkeit aus der Luft sehr stark an, und wird dadurch flüssiger, indem sie zugleich eine röthlich gelbe, endlich ins Braune übergehende, Farbe annimmt. Zum medicinischen Gebrauch ist ihre Verdünnung mit wenigem Wasser nothwendig, und man wendet daher, um sie in gehöriger Flüssigkeit zu erhalten, gleich bei der Destillation etwas Wasser an, doch verträgt sie keine starke Verdünnung, und wenn sie mit sehr vielen (z. B. 16) Theilen destillirtem Wasser verdünnt wird, so scheidet sich ein weißes Pulver aus, welches, nachdem es ausgesüßt und getrocknet worden, unter dem Namen *Algarothpulver* (*Pulvis Algarothi, Mercurius vitae*) bekannt ist. Man hielt dies Pulver sonst allgemein für unvollkommenes reines Spießglanzoxyd, und dies ist es auch wirklich, nur enthält es noch etwas Salzsäure, auch nach dem vollkommensten Aussüßen. Man kann sich von der Gegenwart der Salzsäure überzeugen, wenn man den Niederschlag mit einer alkalischen Auflösung digerirt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure oder ganz reiner N° persäure sättigt, und nun etwas salpetersaure Silberauflösung hinzu bringt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher salzsaures Silber (Hornsilber) ist. Das Wasser, durch welches dieses Pulver aus der Spießglanzbutter abgeschieden wurde, enthält aber den größten Theil der Salzsäure; auch bleibt durch diese noch etwas Spieß-

glanzkalk aufgelöst, welcher durch ein Alkali daraus gefällt werden kann. Dafs das Spießglanzmetall wirklich nur unvollkommen oxydirt vorhanden ist, davon überzeugt man sich, wenn man die Spießglanzbutter mit concentrirter Salpetersäure mischt. Es entsteht hierdurch eine sehr starke Erhitzung; die Mischung wird rothgelb, dabei entweicht viel Salpetergas; dieses könnte nicht entstehen, wenn nicht die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs an den Spießglanzkalk abgesetzt hätte, dieser mußte aber vorher unvollkommen oxydirt vorhanden seyn, weil er sonst keinen Sauerstoff mehr aufnehmen könnte; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit dick, und es scheidet sich vollkommener Spießglanzkalk heraus. Auch bei der Behandlung des Algarothpulvers mit Salpetersäure entweicht Salpetergas, und der Spießglanzkalk wird vollkommen oxydirt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 342.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil, §. 3375. — 3387.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Götting 1789. S. 201.

J. C. Dollfußs pharmaceutisch chemische Erfahrungen. Leipzig. 1787. S. 19.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt 3ter Theil. 1808.

59) Sapo stibiatus. Sapo antimonialis. (Spießglanzseife.)

Die Vorschrift der neuen preus. Pharmacopoe zur Bereitung der Spießglanzseife verdient unter allen übrigen den Vorzug, ob man

gleich nach derselben so wenig wie nach irgend einer andern Vorschrift eine dauerhafte Verbindung der Spießglanzleber (16) mit Seife erhalten kann, weil diese Verbindung, wie in der Aetiologie gezeigt werden soll, unmöglich ist. Die Vorschrift ist folgende.

Man löse eine Unze Spießglanzschwefel (62) in einer angemessenen Menge Aetzlauge (19) auf; diese Auflösung wird entweder durch Kochen, oder durch starke Digestion unterstützt. Man verdünne sie mit 3 Theilen destillirtem Wasser und löse nun in der Flüssigkeit 6 Unzen selbst bereitete medizinische Seife (74) auf; die Flüssigkeit wird bei sehr gelindem Feuer bis zur Pillenmassenconsistenz abgeraucht, wobei sie eine rothe Farbe annimmt; man setzt nun noch so lange Aetzlauge in kleinen Portionen hinzu, bis die rothe Farbe der Masse in eine weißgraue ungeändert ist; diese Bereitungsart hat besonders in so fern vor allen andern den Vorzug, weil sich die Qualität des in der Seife enthaltenen Spießglanzschwefels genau bestimmen läßt.

Die älteste Bereitungsmethode besteht darin, daß man Spießglanzleber (16) oder, was eben so viel ist, die Schlacken, welche bei der Bereitung des Spießglanzmetalls (3) durch Salpeter und Weinstein erhalten werden, im Wasser auflöst, die Auflösung filtrirt und so weit einkocht, bis ein Ey auf der Lauge schwimmt. Man theilt sie jetzt in 2 Theile, und setzt der einen Hälfte eben so viel Mandelöhl oder Mohnöhl zu, als sie wiegt. Man bringt die Mischung übers Feuer, und hält sie so lange unter beständigem Umrühren, bis das Oehl vollkommen mit dem Kali zur Seife geworden ist; man gießt nun die rückständige zweite Hälfte hinzu und dampft alles unter beständigem Umrühren bis zur Seifencconsistenz ab.

Diese Methode ist vom Herrn Ober-Medicinal-Rath Klaproth verbessert worden. Nach dessen Vorschrift kochte man einen Theil Schwefel und anderthalb Theile gepulverten Spießglanz mit so viel Aetzlauge, daß eine vollkommene Auflösung erfolgt. Man setzt nun dieser Auflösung vier Theile Mandelöl zu, und kocht sie unter beständigen Umrühren zur gehörigen Consistenz ein; der gegen Ende der Evaporation roth gefärbten Masse setzt man so viel Aetzlauge zu, bis sie eine weißgraue Farbe annimmt.

Die in allen diesen Arbeiten angewendete Spießglanzleberauflösung besteht, wie sich aus der Aetiologie des Spießglanzschwefels (61) und des Kerues (62) ergibt, aus einer Verbindung des unvollkommenen Spießglanzkalks mit Schwefel und Schwefelwasserstoff, welche durch das ätzende Kali aufgelöst erhalten wird; setzt man nun dieser Auflösung noch Oehl zu, so soll sich nach der Erwartung der Aerzte, welche dieses Mittel noch verordnen, ein Theil des ätzenden Kali's mit dem Öhle zur Seife verbinden, und man würde also nach dieser Vorstellungsart ein Gemisch von Seife und Spießglanzleber haben, welches aber gar nicht bestehen kann.

Die fetten Oehle bestehen, wie bekannt, aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff; der in der Spießglanzleber vorhandene Schwefel wirkt auf den Wasserstoff, verbindet sich mit demselben, und stellt Schwefelwasserstoff dar. Es ist (83 und 84) bemerkt worden, daß der Schwefelwasserstoff mit den Alkalien in Verbindung tritt, und sich überhaupt in mancher Hinsicht wie eine Säure verhält; er verbindet sich also auch hier mit dem Kali, wodurch ein Theil des Oehls immer wieder von demselben abgeschieden wird, zugleich verbindet er sich aber auch mit demjenigen Antheil Kali, welches die schon genannte dreifache Spießglanzverbindung aufgelöst ent-

hält; in dieser ist nun zwar auch schon Schwefelwasserstoff, jedoch in geringer Menge, vorhanden; verbindet sich aber noch ein größerer Theil desselben mit dem Kali, so wirkt er wie eine Säure und scheidet die dreifache Verbindung, welche nichts anderes als der Spiesglanzschwefel selbst ist, aus; man kann sich, um dieses recht sinnlich zu machen, hier den neu erzeugten Schwefelwasserstoff als eine Säure denken, welche, (wie bei der Präcipitation des Spiesglanzschwefels N. 61) den Schwefel ausscheidet; man wird also jetzt bloß eine Verbindung von etwas Öhl, Schwefelwasserstoff, und schwefelwasserstofftem Spiesglanz mit Kali haben, ein Theil des Öhls und aller Spiesglanzschwefel ist ausgeschieden, von letzterm rührt die fehlerhafte rothe Farbe her. Um nun diese beiden Materien wieder mit der Masse in chemische Verbindung zu bringen, muß man von neuem Kali zusetzen, welches sie wieder auflöst; allein die Zersetzung des Spiesglanzschwefels durch den Wasserstoff des Öhls geht immer fort, die Seife wird von neuem zersetzt, und der noch übrige Spiesglanzschwefel ausgeschieden, daher nimmt auch die Seife mit der Zeit eine rothe Farbe an. Eine Verbindung des Spiesglanzschwefels mit Seife ist daher unmöglich, aber eine Verbindung des schwefelwasserstofften Spiesglanzes mit derselben entsteht, wenn man die Seife wiederholt auflöst, den jedesmal beim Einkochen ausgeschiedenen Spiesglanzschwefel wieder mit Aetzlauge auflöst, und damit so lange fort fährt, bis keiner mehr ausgeschieden wird. Es ist nämlich aller Schwefel hier nach und nach abgeschieden und in Schwefelwasserstoff ungeändert worden, und nun wird die Verbindung bestehen aus Seife, schwefelwasserstofftem Kali, und schwefelwasserstofftem Spiesglanzkalk in Kali aufgelöst. Aber auch diese Verbindung ist nicht beständig, nach einiger Zeit entweicht daraus aller Schwefelwasser-

stoff, und man hat nun nichts weiter als eine Auflösung des Spießglanzkalks in Kali mit Seife gemischt. Dieß findet sich dadurch, da's, wenn man der Auflösung in Wasser eine Säure zusetzt, kein Schwefelwasserstoffgas entbunden wird, sondern es scheidet sich bloß das Oehl aus der Seife, und etwas weißer, vorher mit dem Kali verbundener, Spießglanzkalk aus. Die Seife darf daher nie in Menge, und höchstens auf vier Wochen in Vorrath, bereitet werden; aber auch schon während dieser Zeit leidet sie sehr, und am besten wäre es, ihren Gebrauch ganz zu verlassen, da es uns an Spießglanzbereitungen wahrhaftig nicht gebricht.

Die frisch bereitete Spießglanzseife löst sich im Wasser auf, wenn sie nämlich etwas überschüssiges Kali enthält. Aus dieser Auflösung entbinden die Säuren viel Schwefelwasserstoffgas, zugleich fällt Spießglanzschwefel nieder, und das Oehl wird ausgeschieden. Nach diesen Erscheinungen läßt sich auch ihre Güte beurtheilen.

Statt mit der Spießglanzleber Oehle in Verbindung zu bringen, wendet man auch Harze dazu an, und es entstehen nun Harzseifen (74) mit Spießglanzleber, auf welche alles bereits gesagte ebenfals anwendbar ist; sie verderben daher auch eben so leicht wie die Spießglanzseife mit Oehl, und dürfen deshalb nur in geringer Menge vorräthig gehalten werden. Es sind diese Verbindungen unter dem Namen *Kämpfische Seifen* (*Sapones Kämpfi*) bekannt, und besonders wendet man zu ihrer Bereitung das *Gujakgummi*, das *Ammoniakgummi*, *Galbanum*, *Assa fötida* und *Sagapenum* an; sie sind jetzt wenig mehr im Gebrauch.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. 6te Abth. S. 1385 — 1389.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 2ter Theil. S. 242 — 257.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil. 1808.

60) *Liquor Saponis stibiati*, *Tinctura antimonii saponata Jacobi*, *Sulphur Antimonii auratum liquidum*. (Flüssiger Spießglanzschwefel, Jacobi's Spießglanztinktur.

Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, zur Bereitung dieser spirituösen Spießglanzseifenauflösung, ist folgende.

Acht Theile frisch bereite Spießglanzseife (59, werden in zwölf Theilen destillirtem Wasser, und eben so viel *Tinctura kalina* (*Tinct. antimonii acris* No. 20) aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt. Die zuerst von Jacobi gegebene Vorschrift besteht darin, daß man die Spießglanzseife bloß in scharfer Spießglanztinktur auflöse, allein man erhält hier nichts weiter, als einen concentrirten Seifenspiritus, denn die Verbindung des Kali's mit dem Spießglanzschwefel ist nur im Wasser auflöslich. Letztere wird also unauflöst zurück bleiben, und bloß die Seife wird sich in der Tinktur auflösen; der auf diese Art bereite *Liquor* verdient also den Namen Spießglanztinktur gar nicht.

Die erste Vorschrift gründet sich auf eine Verbesserung dieser Tinktur durch Hermbstadt. Das Wasser dient dazu den in der Spießglanzseife vorhandenen, mit Kali verbundenen, Spießglanzschwe

fel aufzulösen, da hingegen die Seife von dem Weingeist in der *Tinctura kalina* aufgelöst wird, man wird also wirklich eine vollkommene Auflösung der Spießglanzseife erhalten. Doch ist es auch hier nothwendig, daß die Seife etwas freyes Kali enthält, welches den Spießglanzschwefel aufgelöst erhalten kann, im entgegen gesetzten Falle ist, wie bei der Bereitung der Spießglanzseife gezeigt werden soll, der Spießglanzschwefel bloß mechanisch eingemengt, und kann daher, weil es an Kali zu seiner Auflösung fehlt, auch mit dem Wasser keine Verbindung eingehen.

Da die Spießglanzseife selbst so leicht der Verderbnis unterworfen ist, und die Auflösung derselben ebenfalls, so ist es nothwendig, die erstere jederzeit zur Bereitung dieser Tinktur frisch zu bereiten, und diese Tinktur immer nur in kleinen Quantitäten in gut verstopften Gläsern vorräthig zu halten. Die Ursachen dieser leichten Zersetzbarkeit findet man bei der Spießglanzseife weitläufig aus einander gesetzt.

Man kann sich leicht überzeugen, ob der *Liquor Saponis stibiati* die gehörige Güte hat, wenn man etwas Säure zusetzt. Es muß hier Schwefelwasserstoffgas entbunden, und mit dem Oehl aus der Seife zugleich etwas Spießglanzschwefel ausgeschieden werden. Geschieht dieses nicht, so war der Liquor entweder nicht nach der zuerst angegebenen Vorschrift bereitet, oder er ist durch die Länge der Zeit verderben.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, S. 264.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, S. 1394 und 1395

Praktische Verbesserungen pharm. chem. Operationen von D. J. P. A. Gütting, 1789. S. 241.

Physikal. chem. Versuche und Beobachtungen von D. S. F. Hermbstädt, 2ter Bd. 1789. S. 115 — 124.

Hermbstädt's Grundriss der allgem. Experimentalpharm. 3ter Theil, 1802.

61) *Sulphur stibiatum aurantiacum*, *Sulphur Antimonii auratum*. (Orangefarbener Spießsglanzschwefel, Goldschwefel des Spießglanzes.)

Die Vorschriften zu der Bereitung sind sehr verschieden; die neue preufs. Pharmacopoe giebt folgende.

Man nenne gleiche Theile reinen, sehr fein gepulverten und geschlämten, Spießglanz und reinen Schwefel, und koche diese Gemenge in einer hinlänglichen Menge Aetzlauge (19), in einem eisernen Kessel, unter beständigem Umrühren, so lange, bis eine vollständige Auflösung erfolgt; das während des Kochens verdampfende Wasser wird immer wieder ersetzt. Nach beendigter Arbeit wird die Auflösung mit mehrerem Wasser verdünnt, und durch Leinwand, worauf Löschpapier ausgebreitet ist, filtrirt. Nach dem Erkalten setzt man der Flüssigkeit in kleinen Portionen verdünnte Schwefel-äure hinzu; es entsteht ein orangefarbener Niederschlag, und zugleich entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoffgas. Man muß deshalb, besonders da diese Arbeit gewöhnlich mit großen Quantitäten vorgenommen wird, die schon bei der Präcipitation der Schwefelmilch (23) empfohlene Vorsicht brauchen, um nicht von dem Gas erstickt zu werden. Man fährt mit Zusatz der Säure so lange fort, bis eine kleine Portion abfiltrirte Flüssigkeit durch Säure nicht mehr roth getrübt wird. Wenn sich nach einer vier-

und zwanzigstündigen Ruhe der Niederschlag gesetzt hat, so gieist man das überstehende Wasser ab, und süßt den Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft; kochendes Wasser darf zur Aussüssung nicht genommen werden, weil hierdurch der Niederschlag nicht locker, sondern körnig wird; man bringt den Bodensatz auf ein Filtrum und überläßt ihn an einem mäßig warmen schattigen Orte dem völligen Austrocknen.

Es bildet sich, beim Kochen des Spießglanzes und des Schwefels mit ätzendem Alkali, geschwefeltes Alkali (64), indem sich so wohl der freye Schwefel als der im Spießglanz enthaltene mit dem Alkali verbindet. Diese Verbindung ist fähig, das Spießglanzmetall aufzulösen, und es entsteht nun eine Spießglanzschwefelleber (16); diese enthält aber das Spießglanzmetall im unvollkommen oxydirten Zustande; da nun dasselbe vorher im Spießglanze im metallischen Zustande vorhanden war, so mußte es während des Kochens oxydirt worden seyn, und dies geschah durch das Wasser, welches seinen Sauerstoff an dasselbe absetzt, dagegen wurde der Wasserstoff frey, und verband sich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelwasserstoff. Die Theorie über die Bildung des geschwefelten Alkali's ist bereits am gehörigen Orte (83) gegeben worden, und wir wissen nun, daß es aus Alkali, Schwefel, und Schwefelwasserstoff besteht, wozu nun hier noch das unvollkommene Spießglanzoxyd kommt. Beim Zusatze einer Säure verbindet sich diese mit dem Alkali, der Schwefelwasserstoff, der Schwefel und das Spießglanzoxyd werden ausgeschieden, und gehen nun für sich eine Verbindung ein, die wir Goldschwefel nennen, doch geht nicht aller Schwefelwasserstoff in diese Verbindung, sondern ein großer Theil entweicht als Gas. Ehemals hielt man den Goldschwefel bloß für eine Verbindung des unvollkommenen

Spießglenzoxys mit Schwefel; aber Bergmanns Versuche *) beweisen, daß der Schwefelwasserstoff an dieser Verbindung Antheil habe, durch die schönen Versuche Berthollets **), über den Schwefelwasserstoff, ist aber die Gegenwart desselben in dem Goldschwefel und mineralischen Kermes (18) ganz bestimmt dargethan. Daß das Spießglanzmetall im unvollkommenen oxydirten Zustande in dem Goldschwefel vorhanden ist, dieß beweist die Zersetzbarkeit des letztern durch Salzsäure, diese löst das unvollkommene Spießglenzoxyd auf. Der vorhandene Schwefelwasserstoff entweicht größtentheils in Gasgestalt, und nur ein kleiner Theil desselben bleibt mit dem ausgeschiedenen Schwefel verbunden; hierbei verschwindet nach und nach die rothe Farbe gänzlich, das Spießglanzmetall ist in der Salzsäure nicht auflösbar, das vollkommene Oxyd desselben auch nur sehr wenig, das unvollkommene hingegen löst sich sehr leicht auf, es müßte also dieses letztere vorhanden seyn, wenn die Säure eine Zerlegung bewirken sollte.

Die älteste Methode, den Goldschwefel zu bereiten, bestand darin, daß man die Schlacken, welche bei der Bereitung des gemeinen Spießglanzkönigs (3) durch die Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter und Weinstein erhalten werden, im Wasser auflöset, und dieser Auflösung etwas Schwefelsäure zusetzt; es fiel ein dunkler Niederschlag, von welchem die Flüssigkeit abfiltrirt wurde; man setzte nun so lange Schwefelsäure hinzu, bis die dunkle Farbe den Niederschlags in Orangegelb überging, die Flüssigkeit wurde wieder abfiltrirt, und nun setzte man so lange Säure zu, bis kein Niederschlag mehr

*) Bergmann opusc. phys. chem. Vol. III. S. 172. ff. 181.

***) Allgemeines Journal der Chemie. 1sten Bandes, 4tes Heft. S. 67.

erfolgte, dieser führte nun den Namen Goldschwefel der dritten Präcipitation (*Sulphur auratum Antimonii tertiae praecipitationis*). Da in den hier gebrauchten Schlacken, die eine wahre Spießglanzleber sind, blofs der vorher mit dem Spießglanze verbundene Schwefel vorhanden ist, so ergibt sich schon aus der zuerst beschriebenen Bereitungsart, dafs hier das Verhältnifs des Schwefels zu geringe seyn mufs. Bei dem ersten Zusatz der Säure wird blofs ein Theil des Schwefelwasserstoffs und des unvollkommenen Spießglanzoxyds frey, ohne dafs dabei Schwefel abgeschieden wird. Der erste Niederschlag ist alsoblofs schwefelwasserstofftes Spießglanzoxyd; so auch der zweite, welcher nur wenig Schwefel enthält. Nur dann, wenn der letzte Antheil des Kali's mit Säure gesättigt wird, welches noch Schwefelwasserstoff, Spießglanzoxyd, und Schwefel aufgelöst enthält, scheiden sich die drey letzten Stoffe in einem Verhältnifs aus, welches den Goldschwefel konstituirt. Diese Bereitungsart ist nicht nur kostspielig, sondern auch unsicher, weil nie ein genaues bestimmtes Verhältnifs dieser Stoffe beobachtet werden kann, da man sich bei der Präcipitation blofs nach der Farbe richtet. Da sich nun die erst erhaltenen gar nicht brauchbaren Niederschläge von dem Goldschwefel blofs durch die geringe Menge des in ihnen vorhandenen Schwefels unterschieden, so verbesserte man diese Methode in so fern, als man der Spießglanzleber eine grössere Menge Schwefel zusetzte, und Herr Wiegleb hat hierzu folgende Vorschrift gegeben.

Man vermengt zwei Theile rohen Spießglanz, einen Theil reinen Schwefel, und sechs Theile gereinigte Pottasche; hierauf bringt man die Masse in einem bedeckten Tiegel in vollkommenen Fluss, giefst sie aus, zerstöfst sie nach dem Erkalten, und löst

sie

sie in kochendem Wasser auf. Die Flüssigkeit wird durch Löschpapier filtrirt, und hierauf schlägt man den Goldschwefel auf die zuerst beschriebene Art mit Schwefelsäure nieder. Man erhält nun gleich im Anfange einen rothen Goldschwefel, und die Ursache hiervon ist der in größerer Menge vorhandene Schwefel.

So sehr nun auch diese Methode der ältern vorzuziehen ist, so liefert sie doch nicht immer ein gleichförmiges Präparat, weil während des Zusammenschmelzens eine größere oder geringere Quantität des Schwefels verbrennen kann, wodurch das Verhältniß desselben abgeändert werden muß. Wir verdanken aber Herrn Prof. Göttling eine Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels, welche allen andern vorzuziehen ist, da nach ihr ein immer gleichförmiges Präparat erhalten werden muß; es ist eigentlich diejenige, welche in der neuen preuss. Pharmacopoe aufgenommen ist, und welche ich zuerst angeführt habe, nur giebt Herr Prof. Göttling das Verhältniß des Schwefels zum Spießglanze größer an. Nach ihm sollen drei Theile Schwefel und zwei Theile fein gepulverter Spießglanz mit einer hinlänglichen Menge Aetzlauge gekocht, und der Goldschwefel aus der filtrirten Flüssigkeit wie gewöhnlich durch Schwefelsäure gefällt werden. Man sieht leicht ein, daß der auf diese Art erhaltene Goldschwefel sich von dem nach der Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe bereiteten durch einen größern Schwefelgehalt unterscheiden muß. Durch die schon erwähnte Zersetzung des Goldschwefels durch Salzsäure läßt sich das Verhältniß seiner Bestandtheile bestimmen. Der Göttlingsche hinterläßt nach einer Angabe in Grens Pharmacologie 0,33 Schwefel, und aus der erhaltenen salzsauren Spießglanzauflösung kann man durch hinein ge-

legtes Eisen 0,47 Spießglanzmetall abscheiden, welches 0,53 bis 0,54 unvollkommenem Spießglanzoxyd gleich ist; der Verlust zwischen beiden 0,13 und 0,14 ist auf den, während der Auflösung in Gasform entwichenen, Schwefelwasserstoff zu rechnen. Hieraus ergibt sich, daß das von dem berühmten Bergman angegebene Verhältniß, von 0,75 Schwefel, und 0,25 Spießglanzkalk, nicht richtig ist.

Ein gut bereiteter Spießglanzschwefel muß eine feurige Orangefarbe haben, und weder Geruch noch einen salzigen Geschmack zeigen, weil er sonst nicht vollständig ausgelaugt ist; übrigens muß er sehr leicht und locker seyn. Betrug kann nicht damit vorkommen, weil sie ein jeder Apotheker selbst bereiten muß. Da aber der Schwefel, wie bei der Bereitung der Schwefelmilch (23) gezeigt wurde, oft arsenikhaltig ist, so muß er vorher auf die daselbst beschriebene Art untersucht werden, ehe er zur Bereitung des Spießglanzschwefels verwendet wird. Der von den Laboranten gekaufte ist mancherlei Verfälschungen unterworfen, welche sich aber sehr leicht entdecken lassen, wenn man den Spießglanzschwefel in einem Tiegel erhitzt; ist er rein, so verflüchtigt er sich vollkommen, im entgegen gesetzten Falle aber bleiben die ihm beigemischten Stoffe zurück.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. S. 3347 — 3351.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band S. 347.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Gütting. 1789. S. 46.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt, Berlin, 1208.

62) Sulphur stibiatum rubrum. Kermes seu Chermes minerale. Pulvis Carthusianorum. (Braunrother Spießsglanzschwefel. Mineralischer Kermes. Karthäuserpulver.)

Nach der Vorschrift der neuen preussischen Pharmacopoe werden zwei Theile gepülverter roher Spießsglanz mit einem Theile trockenem kohlsauren Natrum gemengt, und in einem bedeckten Tiegel zusammen geschmolzen, Die gleichförmig fließende Masse wird ausgegossen, und nach dem Erkalten gepülvert. Man kocht sie hierauf mit 6 bis 8 Theilen Wasser, unter beständigem Umrühren, in einem eisernen Kessel, eine Viertelstunde lang. Die Lauge wird nun, wenn sie noch kochend heiß ist, durch Löschpapier, welches über Leinwand ausgebreitet ist, filtrirt; sie darf vor dem Filtriren schlechterdings nicht erkalten, und man thut am besten, dieselbe, während sie kocht, auf das Filtrum zu schöpfen, so daß die letzte Quantität eben noch so kochend ist, als die erste. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich nun eine Quantität Kermes mit braunrother Farbe aus; man scheidet diesen durch ein Filtrum ab, und gießt die abgelaufene Flüssigkeit auf dem im Kessel zurückgebliebenen unaufgelösten Rückstand, schüttet noch mehr Wasser hinzu, und kocht es von neuem eine Zeit lang, worauf es wie vorher filtrirt wird. Es fällt eine neue Quantität Kermes nieder, und die überstehende Flüssigkeit kann noch einige Male auf den unaufgelösten Rückstand geschüttet und wie vorher behandelt werden, wobei man jederzeit noch eine Partie Kermes erhält. Alle erhaltenen Niederschläge

werden nun zusammen gebracht, und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft, und an einem schattigen mäßig warmen Orte getrocknet.

Der Kermes ist bloß durch ein verschiedenes Verhältniß seiner Bestandtheile von dem Spießglanzschwefel (91) verschieden. Letzterer enthält mehr Schwefel und weniger Schwefelwasserstoff als der Kermes. Das Natrium nimmt während des Schmelzens den Schwefel des Spießglanzes in sich auf, die Verbindung des Schwefels mit einem Alkali (64) kann aber nur durch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs bewirkt werden. Dieser letztere wurde hier erst während des Schmelzens durch die Zersetzung des dem Spießglanze und dem Natrium anhängenden Wassers erzeugt; dieser setzte seinen Sauerstoff an das im Spießglanze vorhandene Metall ab, wodurch dieses unvollkommen oxydirt wurde. Der aus dem Wasser frey gewordene Wasserstoff verbindet sich nun mit einem Theil Schwefel, und es entsteht Schwefelwasserstoff, welcher die Vereinigung des übrigen Schwefels mit dem Alkali bewirkt. Das entstandene geschwefelte Alkali löst nun das unvollkommene Spießglanzoxyd auf, und es entsteht Spießglanzschwefelleber, doch ist zu viel Spießglanzkalk vorhanden, als daß derselbe alle von der geringen Menge des geschwefelten Alkali's aufgelöst werden könnte; es bleibt daher beim Auskochen mit Wasser noch ein beträchtlicher Theil desselben mit noch wenigem Schwefel verbunden zurück; das aufgelöste geschwefelte Alkali kann in der Kochhitze eine größere Menge Spießglanzoxyd aufgelöst erhalten, als in der Kälte; es scheidet sich daher beim Erkalten eine gewisse Quantität des Spießglanzoxyds aus, jedoch entzieht dasselbe zugleich dem Alkali eine beträchtliche Quantität Schwefelwasserstoff, und etwas Schwefel, und erscheint nun in dem Zustande des miuera-

lichen Kermes. Das in der Flüssigkeit vorhandene und durchs Erkalten von einem Theile des geschwefelten Spießglanzoxys befreyte geschwefelte Alkali ist nun vermögend, durch das Kochen mit dem Rückstande eine neue Quantität davon aufzulösen, welchen es beim Erkalten ebenfalls wieder als Kermes fallen läßt, und so kann die Arbeit noch oft wiederholt werden. Es scheint, daß der Schwefelwasserstoff eine größere Verwandtschaft zum Spießglanzoxyd habe, als der Schwefel selbst, weil im Kermes nur sehr wenig Schwefel vorhanden ist, dagegen bleibt derselbe in der erkalteten Flüssigkeit in so beträchtlicher Menge vorhanden, daß man durch Säuren einen guten Spießglanzschwefel daraus niederschlagen kann. Das Spießglanzoxyd nimmt also bei freiwilligen Niederfallen lieber den Schwefelwasserstoff, als den Schwefel selbst, in sich. Daß der Kermes unvollkommenes Spießglanzoxyd eben so wie der Spießglanzschwefel enthält, dieß beweiset die Zersetzbarkeit deselben durch Salzsäure, welche nur das unvollkommene Oxyd aufzulösen im Stande ist. Es entbindet sich bei dieser Auflösung weit mehr Schwefelwasserstoffgas als bei dem Spießglanzschwefel, zum Beweise, daß der Kermes mehr davon enthält, und es bleibt nur eine kleine Quantität Schwefel zurück. Unternimmt man diese Zerlegung auf die schon beim Spießglanzschwefel angezeigte Art, so erhält man aus 1000 Theilen Kermes ungefähr 0,58 Spießglanzmetall, welche 0,67 unvollkommenem Spießglanzoxyd gleich zu rechnen sind; es bleiben nur 0,03 Schwefel zurück, und der vorhandene Schwefelwasserstoff, welcher während der Auflösung entweicht, würde also ungefähr 0,30 betragen.

Man kann den Kermes auch erhalten, wenn man die bei der Bereitung des gemeinen Spießglanzkönigs (3) erhaltenen Schlacken, welche eine wahre Spießglanzschwefelleber sind, mit Wasser auskocht, und

die Auflösung filtrirt, wo sich beim Erkalten der Kermes ausscheidet. Man muß aber, wenn man die Schlacken zu diesem Behuf bestimmt, die Masse nicht zu lange schmelzen lassen, weil sonst der größte Theil des Schwefels verbrennt, und man erhält dann keinen braunrothen, sondern einen gelbbraunen Niederschlag, welcher fast bloß unvollkommenes Spießglanzoxyd, mit wenig Schwefelwasserstoff, und noch weniger Schwefel verbunden ist, der von dem Kermes sehr verschieden ist, und sich mehr dem Spießglanzaffran (16) nähert.

Man bereitet den Kermes auch auf nassem Wege, indem man einen Theil fein gevülverten rohen Spießglanz mit vier Theilen kohlen-saurem Kali (65) in einem eisernen Kessel mit sechzehn Theilen Wasser unter beständigen Unrühren einige Stunden lang kocht, und hierauf die Auflösung filtrirt, wo sich dann nach dem Erkalten eine Quantität Kermes ausscheidet; man erhält auf diesem Wege zwar weniger Kermes, aber jederzeit von sehr schöner Farbe. Es bleibt ein beträchtlicher Theil Spießglanz unaufgelöst, und man kann daher die von dem Kermes abgegossene Flüssigkeit von neuem zum Auskochen desselben anwenden, und dies so oft wiederholen, bis endlich kein beträchtlicher Rückstand mehr bleibt. Alle durch diese verschiedene Auskochungen erhaltenen Niederschläge werden zusammen gebracht, wie gewöhnlich ausgelaugt und getrocknet. Es wirkt bei dieser Arbeit bloß derjenige Theil des Kali's, welcher nicht mit Kohlen-säure gesättigt, folglich ätzend ist, und es ist diese Operation von der Bereitung des Spießglanzschwefels auf nassem Wege nicht verschieden, nur daß hier weniger Schwefel vorhanden ist; übrigens ist alles über die Entstehung des Kermes bereits gesagte auch hier anwendbar, so wie man auch aus der erkalteten Lauge, wenn der Kermes ausgeschieden ist, aus dem

angeführten Ursachen ebenfalls einen Spießglanzschwefel, obgleich nur in sehr geringer Menge, erhalten kann.

In großer Menge erhält man den Kermes auf nassem Wege, wenn man statt des kohlen-sauren Kali's ätzendes Kali (19) anwendet. Man kocht einen Theil fein gepulverten Spießglanz, mit einer Auflösung von anderthalb bis zwei Theilen ätzenden Kali einige Stunden lang unter beständigem Umrühren. Die filtrirte Flüssigkeit läßt beim Erkalten eine große Qualität Kermes fallen. Wenn nicht aller Spießglanz aufgelöst seyn sollte, so kann man die von dem ersten Niederschlage abgegossene Flüssigkeit von neuem darauf schütten, und sie eine Zeit lang kochen, worauf sie nach dem Filtriren wieder etwas Kermes beim Erkalten fallen läßt. Diese Methode ist von der vorhergehenden nicht verschieden, denn bei dieser wirkte auch nur das vorhandene ätzende Kali, das kohlen-saure hingegen bleibt ganz unwirksam, deshalb muß hier natürlich eine größere Menge Kermes erhalten werden, weil hier mehr Auflösungs-mittel für den Spießglanz da ist, als im ersten Falle.

Der berühmte Bergman hat eine Methode vorgeschlagen, den Kermes durch das Zusammenschmelzen von gleichen Theilen vollkommenen Spießglanzoxyd und reinen Schwefel zu erhalten. Man mengt das fein gepulverten Spießglanzoxyd mit dem Schwefel recht innig, und schmelzt das Gemenge bei sehr gelindem Feuer zusammen. Eigentlich braucht die Masse gar nicht in Fluß zu kommen, sondern es ist hinlänglich, wenn sie bloß erweicht wird. Der auf diese Art erhaltene Kermes ist aber nach dem feinsten Pulvern weder so zart, wie der durch Präcipitation erhaltene, noch hat er die gehörige Farbe, denn diese fällt mehr ins Braune, als ins Braunrothe. Überhaupt zweifle ich, ob man das hier erhaltene Produkt als wahren Kermes ansehen kann; die

Aetiologie ist folgende. Der Schwefel entzieht dem vollkommenen Spießglanzoxyd einen Theil seines Sauerstoffs, wodurch dasselbe in unvollkommenes Oxyd verwandelt wird; die hierbei entsandene Schwefelsäure entweicht, und der noch vorhandene Schwefel geht mit dem unvollkommenen Spießglanzoxyd in Verbindung. Wir wissen aber, daß der Kermes nicht bloß aus Spießglanzoxyd und Schwefel besteht, sondern daß ein Hauptbestandtheil desselben der Schwefelwasserstoff ist. Wollte man nun auch annehmen, daß letzterer durch die Zersetzung des wenigen, dem Schwefel und dem vollkommenen Spießglanzoxyd anhängenden, Wassers erzeugt worden sey, so kann doch durch dieses wenige Wasser unmöglich so viel Schwefelwasserstoff entstehen, daß derselbe in 100 Theilen des Produkts 0,30 ausmache, und noch weniger kann der Schwefel in so grosser Menge durch die Bindung des Sauerstoffs aus dem Metalloxyd und dem Wasser weggeschafft werden, daß derselbe nur noch 0,03, betragen sollte; dem zu Folge kann die erhaltene Masse gar nicht als Kermes betrachtet, noch weniger aber als solcher zum medizinischen Gebrauch verwendet werden.

Der Kermes hat seinen Namen von der mit den zerriebenen Kermesbeeren übereinstimmenden Farbe erhalten. Der sonderbare Name *Karthäuserpulver* ist dadurch entstanden, daß die Bereitung dieses Medicaments von einem *Karthäusermönche*, Namens *Simon*, zu Paris bekannt gemacht wurde, ob er gleich nicht der Erfinder war.

Die Güte des Kermes zeigt sich in seiner reinen braunrothen Farbe, und völligen Geruchlosigkeit, auch darf er, wenn er gut ausgelaugt ist, keinen salzigen Geschmack besitzen, er muß sich fein, nicht körnig oder sandig, anfühlen lassen. Er läßt sich im Feuer vollkommen verflüchtigen, und daran erkennt man seine Reinheit, da die verschiedenen

fremdartigen Stoffe, mit welchen er verfälscht seyn könnte, zurück bleiben werden. Übrigens muß bei seiner Bereitung so wohl auf die Reinheit des rohen Spießglanzes, als die des Schwefels, gesehen werden. Die Methoden, die Reinheit dieser Stoffe zu erforschen, sind bereits bei dem *Stibio oxydato albo* und bei dem (17) *Sulphur praecipitatum* (23) angeführt worden.

Pharmacologie von G. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band S. 259.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 1382 — 1384.

Hermbstädt's Grundriß der allgem. Experimentalchemie, 3ter Theil.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1803.

63) Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus, Tartarus antimoniatus. (Spießglanzweinstein, Brechweinstein.)

Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, behauptet unter allen übrigen mannigfaltig abgeänderten Vorschriften den Vorzug, weil nach ihr ein immer gleichförmiges Präparat erhalten werden muß. Sie besteht in folgendem.

Gleiche Theile fein gepulverte Weinsteinkrystalle und Spießglanzsafran (*Stibium oxydulatum fuscum* No. 16) werden in einem gläsernen oder porzellanenen Geschirre, welches in einer Kapelle mit Sand umschüttet wird, mit 24 Theilen destillirtem Wasser übergossen, und einige Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtrirt, und in dem nämlichen rein ausgespülten Gefäße, worin sie vorher gekocht wurde, bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, und an einen kalten Ort gestellt. Es schießen kleine durchsichtige Krystalle an, deren Grundgestalt die gemeine vierseitige Säule an beiden

Enden zugespitzt ist, die Zuspitzungen sind größer als das Prisma selbst, und daher hat der Krystall ein octaëdrisches Ansehen; oft ist eine Seitenfläche sehr schmal, woraus die dreysseitige Säule entsteht. Die nicht krystallisirte Lauge wird abgegossen, abgedampft, von neuem zur Krystallisation befördert, und damit so lange fortgefahren, bis nichts beträchtliches mehr krystallisirt. Die noch rückständige Lauge wird als unnütz weggeworfen. Man bringt nun alle erhaltene gut getrocknete Krystallisationen zusammen, und zerreibt sie zu feinem Pulver, welches aufbewahrt wird.

Der Brechweinstein besteht aus weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Spießglanzoxyd. Die im Weinstein prädominirende Säure löst nämlich das unvollkommene Spießglanzoxyd auf, da aber der Spießglanzsaffran auch etwas Schwefel enthält, so bleibt dieser zurück. Es wird also durch diese Operation ein dreifaches Salz dargestellt, welches aus Kali, Weinsteinsäure, und unvollkommenem Spießglanzoxyd besteht. Die Krystalle sind an der Luft beständig, nur verlieren sie mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit; zu ihrer Auflösung in mittlerer Temperatur erfordern sie achtzig Theile Wasser. Ihr Gehalt an unvollkommenem Spießglanzoxyd ist 0,37. Es war lange ein streitiger Punkt, ob der Brechweinstein durch die Krystallisation, oder durch das Einkochen der Lauge bis zur Trockne, bereitet werden sollte, und dieser Streit entstand daher, weil man bei Befolgung der vom Doctor H ö p f n e r gegebenen Vorschrift, welcher man vor allen andern den Vorzug gab, durch die Krystallisation kein gleichwirkendes Salz erhielt; dies rührte aber daher, weil diese Vorschrift gegen einen Theil Weinstein nur einen halben Theil vollkommenes Spießglanzoxyd verlangt; dieser ist aber nicht hinreichend, um alle Weinsteinsäure zu sättigen, und es blieb daher auch

unveränderter Weinstein vorhanden, welcher, da er etwas schwer auflöslicher als der Brechweinstein selbst ist, zuerst krystallisirte. Man hielt nun diese erste Krystallisation für Brechweinstein, da sie aber dieß nicht war, sondern nur einen Theil des letztern eingemengt enthielt, so mußte natürlich ihre Brechen erregende Kraft schwächer seyn, und man zog hieraus den falschen Schluß, daß das Spießglanzoxyd in sehr veränderlichen Verhältnissen in dem krystallisirten Brechweinstein vorhanden seyn müsse, und man glaubte daher, sicherer zu gehen, wenn man die ganze Lauge bis zur Trockne inspissirte, wobei alles Spießglanzoxyd in dem Präparat gleichförmig vertheilt seyn müsse; dieß ist nun zwar der Fall, allein je nachdem man das Kochen eine kürzere oder längere Zeit fortgesetzt hatte, war auch der Spießglangehalt des ganzen Präparats verschieden. Wird aber beim Kochen so viel Spießglanzoxyd zugesetzt, daß keine Weinsteinsäure ungesättigt bleibt, so wird man durch die Krystallisation jederzeit ein gleichförmiges Salz erhalten, weil die Natur jederzeit bei Bildung bestimmter Formen auch bestimmte Verhältnisse beobachtet. Einen Beweis dazu liefert die nach der Krystallisation rückständige Lauge, welche wirklich das Spießglanzoxyd in größerer Menge enthält; sie ist nicht krystallisirbar, weil das Verhältniß des Spießglanzoxyd's zur Weinsteinsäure und zum Kali von dem im krystallisirten Salze beobachteten verschieden ist, und sogar bei jeder einzelnen Operation verschieden ausfallen kann; wie dieß möglich sey, wird, wie ich glaube, die Erklärung der Bergmanischen Methode, einen Brechweinstein aus weinsteinsaurem Kali zu bereiten, am besten versinnlichen.

Der berühmte Bergman fand, daß das weinsteinsaure Kali fähig sey, eine große Menge Spießglanzoxyd aufzulösen, und dann einen wahren Brech-

weinsten darzustellen, welcher von dem Erfinder *Tartarus tartarizatus antimoniatus* genannt wurde. Man kocht die Auflösung des weinsteinsäuren Kali's mit einem unvollkommenen Spießglanzoxyde und raucht sie nach hinlanglichem Kochen, und nachdem sie filtrirt worden ist, bis zum Krystallisationspunkte ab. Es schießt wahrer Brechweinstein an, aber der krystallisirbare Theil der Lauge ist weit geringer als bei Anwendung des Weinstens selbst, und man erhält nur halb so viel Brechweinstein, als man weinsteinsäures Kali angewendet hat. Noch ist zu bemerken, daß die erhaltenen Krystalle eben so, wie die aus dem Weinsten bereiteten, schwache Spuren von Säure zeigen, indem sie die sehr verdünnte Lackmustrinktur röthen. Es dringt sich hier die Frage auf: wie kann ein neutrales Salz, welches das weinsteinsäure Kali doch ist, eben die Auflösungskraft zeigen, wie der Weinsten selbst, da diese Auflösungskraft von der im Weinsten prädominirenden Säure doch einzig nur zu erwarten ist? Bemerket man den Umstand, daß der hier erhaltene Brechweinstein sauer reagirt, da doch das weinsteinsäure Kali selbst keine freye Säure enthält, und daß dabei nur wenig krystallisirbares Salz erhalten wird, so ist die Antwort nicht schwer. Wir wissen bereits aus andern Arbeiten, z. B. der Bereitung des vollkommenen Spießglanzoxys (17), daß das Kali das Spießglanzoxyd aufzulösen im Stande ist; zweitens wissen wir, daß derjenige Antheil von Kali, welcher die im Weinsten prädominirende Säure erst sättigen muß, wenn derselbe ein neutrales Salz (das weinsteinsäure Kali) darstellen soll, der Säure nur sehr locker anhängt, und fast durch jede andere Säure wieder abgeschieden wird, wobei sich wieder Weinsten bildet. Man kann annehmen, daß hier das Spießglanzoxyd wie eine Säure wirkt; es verbindet sich mit dieser Portion Kali, und es entsteht Weinsten, dessen prä-

dominirende Säure das Spießglanzoxyd ebenfalls auflöst. *) Diese Erklärung ist nur in so fern hinreichend, als wir durch sie von der Möglichkeit dieser Verbindung überzeugt werden, sie gewährt uns aber auch Aufschluß über den Unstand, daß, bei der Bereitung des Brechwinsteins mit Weinstein, die nicht krystallisirbare Lauge mehr Spießglanzoxyd enthält, als die Krystalle. Wenn nämlich die prädominirende Säure mit Spießglanzoxyd gesättigt ist, so muß neutrales weinsteinsaures Kali entstehen. Dieses wird nun nach der gegebenen Erklärung aufs neue zerlegt; es entsteht neben dem weinsteinsäuren Spießglanze zugleich eine Verbindung des Kali's mit diesem Oxyd, und der hierdurch aufs neue entstandene Weinstein wird auf diese Art fortwährend zerlegt, und es kann nach langem und anhaltenden Kochen endlich gar kein neutrales weinsteinsaures Kali mehr vorhanden seyn, sondern bloß weinsteinsaures Spießglanzoxyd und eine gesättigte Verbindung des Kali's mit Spießglanzoxyd **). Da aber, wie schon

*) Daß hier das Spießglanzoxyd gegen das Kali wie eine Säure, und umgekehrt gegen die Weinsteinsäure wie ein alkalischer Stoff wirken soll, könnte vielleicht den Einwurf veranlassen, daß zwei einander (freylich nur scheinbar) entgegen gesetzte Eigenschaften nicht einem Körper zukommen könnten; wir haben aber mehrere Beispiele davon: das Arsenikoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine Säure, und zu den Säuren umgekehrt. Durch Electricität werden Metalle oxydirt und reducirt.

***) Dies mußte nach der hier gegebenen Theorie erfolgen: freylich sind darüber noch keine Erfahrungen vorhanden, aber ich gestehe offenherzig, daß ich keine andere Erklärungsart für diese Operation kenne. Auch nehme ich zwar hier mit andern an, daß der krystallisirte Brechwinstein aus weinsteinsäurem Spießglanz und weinsteinsäurem Kali bestehe; aber ich vermuche nicht ohne Grund, daß derselbe vielleicht aus einer gesättigten Verbindung des Kalis mit Spießglanzoxyd und aus weinsteinsäurem Spießglanzoxyd besteht. Man könnte hierüber den Ver-

erwähnt ist, im krystallisirten Brechweinstein ein bestimmtes Verhältniß obwaltet, so werden die Stoffe auch nur in diesem Verhältnisse zusammen treten, und da vielleicht aus Mangel oder Überschufs des einen oder des andern Stoffs nicht alles diese krystallisirbare Verbindung eingehen kann, so wird eine Quantität dieser Stoffe in der Lauge zurück bleiben; diese können aber, je nach dem das weinsteinsaure Kali durch längeres oder kürzeres Kochen mehr oder weniger zerlegt worden ist, bei jeder einzelnen Arbeit im Verhältnisse verschieden seyn, und und deshalb ist die Krystallisation unbedingt nothwendig, so wie auch aus eben dem Grunde die rückständige Lauge ganz unbrauchbar ist.

Man kann statt des Spießglanzsaffrans auch jedes andere unvollkommene Spießglanzoxyd zur Bereitung des Brechweinsteins anwenden, besonders wird dazu auch das Spießglanzglas (18) gebraucht, so auch die Spießglanzblumen. Da aber besonders die Bereitung der letztern der Gesundheit sehr nachtheilig ist, so hat die neue preussische Pharmacopoe die Anwendung des Spießglanzsaffrans deshalb vorgezogen, weil diesen sich jeder Apotheker mit leichter Mühe selbst bereiten kann. Das Algarothpulver (58) wurde ehemals zur Bereitung des Brechweinsteins häufig angewendet; da dieses aber, wie an seinem Orte gezeigt worden ist, auch nach dem vollkommensten Aussüßen noch Salzsäure enthält, so muß es schlechterdings verworfen werden. Die Salzsäure hat eine nähere Verwandtschaft zum Spießglanzoxyd als die

such anstellen, daß man weinsteinsaures Spießglanz mit einer gesättigten kalischen Spießglanzauffösung zusammen brachte, und das vielleicht krystallisirende Salz mit dem wahren Brechweinstein vergliche. Mir verbietet jetzt Zeit und Umstände, den Versuch selbst anzustellen.

Weinsteinsäure, sie würde also damit verbunden bleiben, und ein äußerst ätzendes unsicher wirkendes Präparat darstellen.

Alle Vorschriften, welche zur Bereitung des Brechweinsteins vorhanden sind, weichen bloß in dem Verhältnisse des Spießglanzoxyds zum Weinstein, und in der Anwendung des bereits angeführten unvollkommenen Spießglanzoxyds selbst ab, und ich kann sie daher mit gutem Gewissen sämmtlich übergehen, da die in der neuen preuss. Pharmacopoe gegebene, aus den schon angeführten Gründen, unter allen die zweckmässigste und vorzüglichste ist.

Der Brechweinstein wird von den Alkalien und einigen Erden zerlegt, und das Spießglanzoxyd ausgeschieden; es müssen diese Stoffe daher bei seiner Verordnung vermieden werden. Auch muß aus eben dem Grunde die Auflösung desselben jederzeit mit destillirtem Wasser gemacht werden, denn das Brunnenwasser enthält freye Kalkerde, welche die Zerlegung bewirken kann. Zugleich aber enthält es auch oft Kochsalz, dieses wird zerlegt, und es entsteht salzsaurer Spießglanz, der, wie schon bemerkt ist, sehr nachtheilig wirkt; Metalle, z. B. Eisen, Kupfer, Zinn, Bley, etc. müssen bei seiner Bereitung ebenfalls vermieden werden, weil sie eine nähere Verwandtschaft zur Weinsteinsäure haben, mit welcher sie sich also verbinden, und das Spießglanzoxyd ausscheiden.

Im Feuer wird der Brechweinstein zersetzt, indem die Säure zerstört und der Spießglanzkalk durch den Kohlenstoff der erstern reducirt wird; man erhält also dabei metallischen Spießglanz. Man kann sich aber dieser Zersetzungsmethode nicht gut bedienen, wenn man den Gehalt des Brechweinsteins an Spießglanzoxyd erforschen will, weil sich das reducirte Metall leicht verflüchtigt. Am sichersten er-

fährt man diesen, wenn man den Brechweinstein in sehr verdünnter Salzsäure auflöst, und in diese Auflösung eine blanke Zinkstange stellt. Das Spiesglanzoxyd setzt hier seinen Sauerstoff an den Zink ab, und scheidet sich in metallischer Gestalt aus. 0,31 des erhaltenen Metalls sind gleich zu rechnen 0,37 unvollkommenen Metalloxyde.

Die Güte des Brechweinsteins hängt von der Genauigkeit bei seiner Bereitung ab. Er muß eine weiße Farbe haben, ein wenig sauer reagiren, und an der Luft nicht feucht werden. Der durch Inspiration der Lauge bereitete hat eine gelbgrünliche Farbe und feuchtet an der Luft. Reagirt aber die Auflösung desselben sehr merklich sauer, so ist dies ein Beweis, daß nicht alle Säure mit Spiesglanzoxyd gesättigt ist, wie dies bei Befolgung der höpfnerischen Methode der Fall seyn wird; man muß dann seinen Metallgehalt auf die schon angegebene Art erforschen. Ob der Brechweinstein Salzsäure enthält, erfährt man durch die schwefelsaure Silberauflösung (39), welche dann einen käsichten Niederschlag (salzsaures Silber) bewirkt. Daß der Brechweinstein beim Glühen Spiesglanzmetallkugeln und mit geschwefelten Alkalien Spiesglanzschwefel (61) darstellen muß, kann nicht als Kennzeichen seiner Güte, wie oft geschieht, angesehen werden, denn beides wird bei sehr verschiedenen Verhältnissen des gegenwärtigen Spiesglanzoxyds Statt finden; fände dies nicht Statt, so würde es gar kein Brechweinstein, sondern bloßer Weinstein, seyn.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 335.

Dessen Handbuch der Chemie, §. 3334 — 3339.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Gütting 1789. S. 141.

Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1798. Abhandl. über den Brechweinstein vom Herrn J. C. F. Luca. S. 123.

Herbstädts Grundriss der allgem. Experimentalchemie etc. 3ter Theil, 1808.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Herbstädt. 3ter Theil. 1808.

64) *Kali sulphuratum*, Hepar Sulphuris. (Geschwefeltes Kali. Schwefelleber).

Die Verbindung des Schwefels mit den Alkalien kann man auf trockenem und nassem Wege erhalten.

Man menge einen Theil Schwefel mit 2 Theilen kohlen saurem Kali (65). Man fülle mit dem Gemenge einen Schmelztiegel bis zur Hälfte, und setze denselben einem mäßigen Schmelzfeuer aus, wobei man ihn, um die Verflüchtigung und Verbrennung des Schwefels zu verhüten, gut bedeckt halten muß. Im Anfange der Schmelzung schäumt die Masse stark auf, welches von der aus dem Kali entweichenden Kohlensäure herrührt. Der Tiegel wird so lange im Feuer erhalten, bis alles gleichförmig und ruhig fließt; worauf man die fließende Masse auf eine steinerne vorher erwähnte und mit etwas Fett bestrichene Steinplatte oder in einen eben so vorgeordneten eisernen Mörser oder Kessel ausgießt. Die erhärtete leberbraune Masse wird wegen ihrer leichten Zerfließbarkeit an der Luft noch warm gröblich zerstoßen, und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Auf eben diese Art kann auch das *Natrum sulphuratum* bereitet werden; so wie überhaupt alles,

was hier über das *Kali sulphuratum* gesagt wird, auch auf jenes anwendbar ist.

Man kann zur Bereitung der geschwefelten Alkalien auch die ätzenden anwenden, welche, mit gleichen Theilen Schwefel zusammen geschmolzen, die Verbindung mit dem Schwefel weit schneller und inniger eingehen.

Wenn man 6 Theile völlig trockenes schwefelsaures Kali (*Tart. vitriolatus*) oder Natrum (*Glaubersalz*) mit 1 Theil Kohlenstaub mengt, und diese Gemenge einem starken Glühfeuer so lange aussetzt, bis das Aufschäumen der Masse nachgelassen hat, und diese ganz gleichförmig fließt, so erhält man ebenfalls eine Verbindung des Schwefels mit dem Alkali, welche sich von der nach der ersten Vorschrift bereiteten bloß in so fern unterscheidet, als sie etwas Kohle in ihrer Mischung enthält, welche auch in die wässerichte Auflösung derselben mit eingeht, und dieser eine grüne Farbe ertheilt, da hingegen die Auflösung eines reinen geschwefelten Alkali's, besonders wenn sie concentrirt ist, mit dunkelrother Farbe erscheint. Doch scheidet sich die Kohle, wenn die Auflösung eine Zeit lang ruhig stehen bleibt, in schwarzgrünen Flocken vollkommen aus, und das aufgelöste geschwefelte Alkali ist dann von dem nach der ersten Vorschrift bereiteten bloß in so fern verschieden, als es weniger Schwefel enthält.

Auf dem nassen Wege lassen sich die geschwefelten Alkalien folgender Massen bereiten.

Man bringe eine beliebige Menge einer ätzenden alkalischen Lauge (19) in einem eisernen Kessel zum Kochen, hierauf setze man in kleinen Portionen gut ausgewaschene Schwefelblumen hinzu. Man fährt damit so lange fort, bis sich die letzte Quantität des eingetragenen Schwefels nach 10 Minuten langem Kochen nicht auflöst, welches ein Beweis der vollkommenen Sättigung der Lauge mit Schwefel ist. Die

Auflösung hat eine dunkelblutrothe Farbe und einen den faulen Eiern ähnlichen Geruch. Man filtrirt sie nun durch Löschpapier, welches auf ausgespannter weißer Leinwand ausgebreitet ist, und je nach dem man nun das Alkali in flüssiger oder trockener Gestalt haben will, hebt man entweder die filtrirte Lauge in gut verschlossenen Flaschen auf, oder man kocht sie bei schnellem Feuer bis zur Trockniß ein. Dieses Einkochen der Lauge muß deshalb schnell geschehen, weil sie durch die Einwirkung der Luft eine Zersetzung erleidet, welches besonders hier, da sie im Kessel der Luft nicht nur eine große, sondern während des Kochens auch immer erneute, Oberfläche darbietet, sehr leicht geschieht.

Alles, was hier über die Bildung und die Bestandtheile der geschwefelten Alkalien zu sagen wäre, ist sehr weitläufig bei der Bereitung der geschwefelten Kalkerde (*Calcareo sulphurata* No. 83) erörtert worden, denn alles, was daselbst über die Verbindung des Schwefels mit der Kalkerde gesagt wird, ist auch auf die geschwefelten Alkalien anwendbar. Es bleibt mir also hier bloß noch übrig, die Eigenschaften der geschwefelten Alkalien anzuführen.

Die geschwefelten Alkalien sind im Wasser nicht nur sehr leicht auflöslich, sondern ziehen auch die Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließen. Die durchs Zusammenschmelzen bereiteten lösen sich nicht immer vollkommen in Wasser auf, da, wegen des sehr verschiedenen vorgeschriebenen Verhältnisses des Schwefels zu dem Alkali, letzteres, wenn der Schwefel im Uebermaße vorhanden ist, denselben nicht vollständig während des Flusses auflösen kann; in diesem Fall wird also ein Theil Schwefel bloß mechanisch eingemengt seyn, welcher nun bei der Auf-

lösung zurück bleibt; es ist deshalb die Bereitung auf nassem Wege vorzüglicher.

Völlig trockene geschwefelte Alkalien haben keinen Geruch des Schwefelwasserstoffs (27).

Aus den bei der geschwefelten Kalkerde angeführten Gründen werden sie durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft vollkommen zersetzt. Es scheidet sich aus der Auflösung derselben Schwefel ab, und die überstehende Flüssigkeit enthält endlich bloß schwefelsaures und kohlen-saures Alkali, wobei sie farbenlos und nur durch den ausgeschiedenen Schwefel getrübt erscheint, auch hat sie hierbei allen Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren. Die trockenen geschwefelten Alkalien verändern bei dieser Zersetzung durch die Luft ihre leberbraune Farbe, zuerst in grünlich schwarz, hierauf in grau, und endlich werden sie vollkommen weiß; nun sind sie aber auch keine geschwefelten Alkalien mehr, sondern eine bloße Salzmischung aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Alkali, welchen noch der bei der Zersetzung ausgeschiedene Schwefel beigemischt ist. Sie ziehen natürlich nun keine Feuchtigkeit aus der Luft mehr an, und geben eine wasserhelle, geruchlose Auflösung, wobei sich der Schwefel ausscheidet.

Aus diesen ergeben sich nun auch die Kennzeichen eines frisch und gut bereiteten geschwefelten Alkali's. Es muß nämlich eine dunkelgefärbte Auflösung bilden, welche den Geruch nach faulen Eiern zeigt, der bei dem Zusatz einer Säure noch stärker wird, wobei zugleich Schwefel niederfällt, und die Flüssigkeit stark aufschäumt. Ein trockenes geschwefeltes Alkali muß eine frische leberbraune Farbe besitzen, und sich vollkommen im Wasser auflösen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2te Th. 2ter Bd. S. 295.

Dessen Handbuch der Chemie, 1ter Th. 1794. §. 523-604.

Herrnstädt's Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

65) *Kali carbonicum*, *Alcali vegetabile carbonicum*, seu *aëratum*. *Sal Tartari*. *Sal alcalinus vegetabilis purissimus*. (Kohlensaures oder luftsaures Pflanzenkali. Weinstein Salz. Gereinigte Pottasche.)

Die Wege, auf welchen wir uns ein reines kohlen-saures Kali verschaffen können, sind sehr mannigfaltig, da es aus sehr vielen Salzen abgeschieden werden kann; doch kann ich, ohne sehr weitläufig zu werden, hier nur die gewöhnlichsten Gewinnungsmethoden angeben. Man erhält nämlich das kohlen-saure Kali

- 1) durch Reinigung der Pottasche ;
- 2) durch trockene Destillation und durch Verbrennung des Weinstens in offenen Gefäßen ;
- 3) durch die Detonation des Salpeters mit Weinstein.

Man übergieße in einem irdenen Geschirre reine gute Pottasche mit gleichen Theilen ihres Gewichts reinem kaltem Wasser, welches man 24 bis 48 Stunden darüber stehen läßt; während dieser Zeit muß die Masse öfters umgerührt werden. Man scheidet endlich die Flüssigkeit von dem Bodensatze, welcher, je nach dem die Pottasche gut oder schlecht war, auch mehr oder weniger beträgt, ab, und kocht die wasserhelle abgelaufene Flüssigkeit in einem völlig blank geschauerten eisernen Kessel bis zur Trockniß ein. Das trockene Salz stellt ein ziemlich reines

zum medicinischen (nicht chemischen) Gebrauch anwendbares kohlensaures Kali dar.

Die mehresten Pflanzentoffe enthalten Kali; dieses kann nicht nur durchs Verbrennen derselben, sondern auch, wie der berühmte Marggraf zuerst gezeigt hat, durch die Behandlung mit Salpetersäure, aus denselben abgeschieden werden. Die nach dem Verbrennen eines Pflanzenkörpers zurück bleibende Asche enthält das Kali. In besonders dazu eingerichteten Fabriken wird nun aus dieser Asche das Kali abgeschieden, doch enthält die Pflanzenasche nebst dem kohlensauren Kali auch schwefelsaures und salzsaures Kali oft mit noch mehreren andern Salzen gemengt, welche insgesamt der unter dem Namen Pottasche bekannten Salzmasse beigemischt sind, und hierzu kommt noch die Gewinnsucht der Fabrikanten, welche während des Calcinirens der Pottasche noch Sand, auch wohl Thonerde, zusetzen; beide werden in der Glüehitze von dem Kali aufgenommen, und so erhalten wir dieselbe nicht bloß mechanisch mit diesen Erden gemengt, sondern chemisch damit verbunden; sie werden durch die Auflösung der Pottasche in heißem Wasser nicht ausgeschieden, sondern lösen sich zugleich mit auf. Um daher das Kali so viel als möglich von diesen fremden Salzen und beigemischten Erden zu befreien, muß man dasselbe nur mit so viel kaltem Wasser übergießen, als nothwendig ist, das Kali aufzunehmen. Die Kiesel- und Thonerde lösen sich in Verbindung mit dem Kali nur dann im kalten Wasser auf, wenn letzteres keine Kohlensäure enthält; in diesem Fall aber bleiben sie größtentheils unauflöslich zurück. Das schwefelsaure und salzsaure Kali kann sich hier deshalb nur in äußerst geringer Menge in dem kalten Wasser auflösen, weil dieses schon völlig durch das kohlensaure Kali gesättigt ist. Der Bodensatz besteht also

hauptsächlich aus diesen beiden fremden Salzen, und der Kiesel- und Thonerde. Doch ist das auf diese Art erhaltene kohlen saure Kali für nichts weniger als völlig rein zu halten; denn es wird nicht nur eine geringe Menge schwefelsaures und salzsaures Kali, sondern auch etwas Kiesel- und Thonerde, enthalten; von beiden letzteren kann es nur durch öftere Auflösung in wenigem kaltem Wasser, von dem erst genannten Salze aber auf diesem Wege gar nicht befreyt werden. Es muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Reiner und oft im reinsten Zustande erhält man es aus dem Weinstein, wozu so wohl der rohe als auch der gereinigte (Weinsteinrahm, Weinsteinkrystalle) angewendet werden kann, doch ist der gereinigte Weinstein schon defshalb nicht so gut anwendbar, weil zu seiner Reinigung oft Thonerde angewendet wird, die durch die Manipulation im Großen nicht vollkommen wieder weggeschafft werden kann. Der rohe Weinstein ist daher vorzuziehen.

Wird der Weinstein einer trockenen Destillation unterworfen, so erhält man mit brenzlicher Säure gemischtes Wasser *) empyreumatisches Öl, kohlen saures und gekochtes Wasserstoffgas, und im Rückstande der Retorte findet sich eine schwarze Kohle, welche größten Theils aus kohlen saurem Kali besteht. Man kann bei dieser Destillation alle diejenigen Vorrichtungen und Handgriffe anwenden, welche ich bereits bei der trockenen Destillation thierischer Theile, um das

*) Wird diese hier erhaltene noch mit empyreumatischem Oehl verunreinigte saure Flüssigkeit einer Rectification bei gelindem Feuer unterworfen, so erhält man den Liqueur pyro-tartaricus, seu Spiritus Tartari rectificatus.

kohlensaure Ammonium (78) zu erhalten, angegeben habe; doch muß ich hier noch bemerken, daß zur trockenen Destillation des Weinstein, wenn man auf das dabei zu erhaltene Kali besonders Rücksicht nimmt, die Anwendung einer eisernen Retorte nothwendig ist, weil in einer gläsernen oder irdenen Retorte das Kali Gelegenheit hat, Kiesel- oder Thonerde in sich aufzunehmen; auch ist, bei der am angeführten Orte beschriebenen Vorrichtung zur Destillation im Großen, der auf die mit der Retorte correspondirende Kruke gestülpte Kolben unnöthig, und nur in so fern braucht man ihn beizubehalten, als man dadurch den Fortgang der Destillation genauer beobachten kann. Nach beendigter Destillation und der Abkühlung der Retorte nimmt man den kohligen Rückstand aus derselben heraus, übergießt ihn mit gleichen Theilen seines Gewichts kaltem destillirten Wasser, läßt dieses 24 Stunden darüber stehen, scheidet hierauf die überstehende klare Flüssigkeit von dem kohligen schwarzen Bodensatze durch ein doppeltes Filtrum ab, und dampft sie in einem ganz reinen eisernen Kessel bis zur Trockne ab; das erhaltene sehr reine kohlensaure Kali wird noch warm gröblich gepülvert, und in trockenen verstopften und verbundenen Gläsern aufbewahrt. Es kann höchstens einen unbedeutenden Gehalt an Thon- oder Kieselerde haben, da der Weinstein außer der ihm eigenthümlichen Säure weiter keine enthält.

Alles, was über die trockene Destillation des Bernsteins (41) gesagt worden ist, ist auch hier auf die Weinsteindestillation anwendbar, denn alle Produkte, welche jene Destillation liefert, werden auch hier erhalten, die Bernsteinsäure ausgenommen, welche nur aus dem Bernstein erhalten wird. Der Weinstein besteht aus Kali und Weinstensäure; letztere ist darin im Überschusse vor-

handen. Durch die trockene Destillation wird die Weinstein säure zerlegt; sie besteht, wie alle vegetabilische Pflanzensäuren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und diese Stoffe bilden, nach der bereits gegebenen Aetiologie, die verschiedenen schon angeführten Produkte; in der Retorte bleibt das Kali, welches sich mit einem Theil der entstandenen Kohlen säure verbunden hat, mit der aus der Weinstein säure abgeschiedenen Kohle zurück.

Ein eben so reines kohlen saures Kali erhält man durch die Verbrennung des Weinstein in offenen Gefäßen.

Eine beliebige Menge rohen Weinstein schüttele man in einen eisernen *) Schmelztiegel, welcher in Verhältniß zu seiner Höhe sehr weit seyn muß. Man setze den Tiegel ins Feuer, und bringe ihn zum Rothglühen. Der Weinstein bläht sich sehr auf, und deshalb darf auch der Tiegel nur bis zur Hälfte damit angefüllt seyn. Um das Übersteigen der Masse zu verhüten, durchrührt man sie zuweilen mit einem eisernen Spatel. Der Weinstein stößt im Anfange häufige erstickende Dämpfe aus, und endlich geräth er in Flaume. Man läßt ihn vollkommen ausbrennen, und hält den Tiegel noch so lange im Feuer, bis die in demselben befindliche schwarze Salzmasse gleichförmig fließt. Hierauf gießt man sie in einen eisernen Kessel aus, bringt den Tiegel wieder ins Feuer, trägt eine neue Portion Weinstein hinein, und fährt damit so lange fort, bis man eine hinlängliche Quantität der verkohlten Masse erhalten hat. Man kocht dieselbe mit destillirtem Wasser aus,

*) Irdene Schmelztiegel können hierzu, wie schon aus dem vorher gesagten erhellet, nicht angewendet werden, weil sonst das Kali mit Kiesel- und Thonerde verunreinigt werden würde.

schneidet die klare wasserhelle Flüssigkeit von dem kohligen Rückstande durchs Filtrum ab, welche nun durch Evaporation im reinen eisernen Kessel zur Trockene gebracht wird. Man kann die Verbrennung des Weinstein's auch auf folgende Art anstellen. Man fülle lange Papiertuten mit Weinstein; jede kann ungefähr 4 bis 8 Unzen halten; man verschliesse die Tuten fest, umwickele jede einzeln mit etwas Bindfaden, und befeuchte sie ein wenig. Man legt sie nun schichtweise mit Kohlen in einen Ofen, so, daß die unterste Lage der Kohlen auf den Rost kommt. Der Ofen kann auf diese Art ganz damit angefüllt werden, doch muß dieß so geschehen, daß die Luft noch freyen Durchgang hat. Man entzünde nun die Kohlen und lasse sie allmählich in Gluth kommen. Nach dem völligen Abbrennen, derselben finden sich die Tuten und der in denselben befindliche Weinstein vollkommen verkohlt. Die Hitze darf nicht zu stark seyn, und bei zu lebhaften Feuer muß der Luftzug durch Verschließung der Ofenthür gehemmt werden, weil sonst das Kali in Fluß kommt, mit der Kohlenasche zusammen schmelzt, und durch die derselben beigemischten Erden und Metalloxyde, als Eisen und Braunsteinoxyd, verunreinigt wird. Die verkohlten Tuten werden behutsam aus dem Ofen genommen, und durch Abblasen völlig von der anhängenden Kohlenasche gereinigt. Sie werden nun auf die schon beschriebene Art ausgelaugt, und durch die Evaporation der filtrirten Flüssigkeit wird ebenfalls ein sehr reines Kali erhalten. In beiden Fällen wird die Weinsteinsäure zerstört, und zwar weit schneller, als durch die trockene Destillation, weil hier der Sauerstoff der atmosphärischen Luft eine unvollkommene Verbrennung derselben bewirkt. Vollkommen würde sie verbrennen, wenn man den kohligen Rückstand einer längeren Glüehitze aussetzt, während welcher alle noch vorhandene Kohle ver-

brennen könnte, und dann würde als Rückstand bloß das reine kohlen-saure Kali bleiben. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt auf den Kohlen- und Wasserstoff, wodurch Kohlensäure und Wasser entsteht, welche entweichen; doch nimmt das ausgeschiedene Kali einen Theil der Kohlesäure in sich, und bleibt daher in kohlen-saurem Zustande in Verbindung mit der Kohle, welche wegen der zu früh unterbrochenen Verbrennung der Einwirkung des Sauerstoffs entgieng, zurück. Es ist besonders bei der letzten Methode nothwendig, daß noch ein Theil Kohlenstoff unverbrannt bleibe, weil dieser nicht nur zur Beibehaltung der Tutenform beiträgt, sondern es würde auch durch die zu dessen völliger Verbrennung nöthige Hitze das Kali in Fluß kommen. Eben so muß die Arbeit bei dem Verbrennen des Weinstein im eisernen Tiegel früher unterbrochen werden, denn bei zu lange fortgesetzter Hitze würde das Zusammenschmelzen des eisernen Tiegels zu befürchten seyn, indem das Kali hier als Fluß beförderndes Mittel wirkt.

Durch die Behandlung des Weinstein mit Salpeter kann ebenfalls, wenn nur dabei der Gebrauch aller irdenen Schmelzgefäße vermieden wird, das kohlen-saure Kali in sehr reinem Zustande erhalten werden. Nur muß dazu der reinste Salpeter angewendet werden, weil, wenn dieser Salzsäure oder Schwefelsäure enthalten sollte, auch das Kali damit verunreinigt seyn wird.

Man menge 2 Theile trockenen gepülverten rohen Weinstein mit 1 Theil gepülverten ebenfalls vollkommen trockenen Salpeter, und trage diese Gemenge in einen geräumigen eisernen Schmelztiegel, welcher bis zum Rothglühen erhitzt ist. Das Eintragen darf nur in kleinen Portionen von ungefähr 1 Loth geschehen, und nicht eher eine neue Portion zugesetzt werden, bis die vorige vollkommen unter schwa-

cher Detonation verglimmt ist. Nach Beendigung der Arbeit wird die schwarze Masse aus dem Tiegel genommen, und wie gewöhnlich durch Wasser ausgezogen.

Ein eiserner Tiegel muß hier aus den schon angeführten Gründen genommen werden, allein man hat hierbei, wenn der Tiegel nicht sehr stark im Eisen ist, das Zusammenschmelzen desselben, wegen der durch die Detonation bewirkten Hitze, zu befürchten; es ist daher folgende Methode dieser auch in Hinsicht der Kohlenersparnißs sehr vorzuziehen. Man häufe das genannte sehr trockene Gemenge in einer ganz reinen eisernen Grape, oder auch im eisernen Mörser, pyramidal auf, doch darf die Pyramide keine Spitze, sondern eine ausgehöhlte Fläche, haben; in diese Höhlung legt man eine glühende Kohle, und nachdem sich das Gemenge vollkommen entzündet hat, nimmt man die Kohle, um Verunreinigung zu verhüten, wieder weg. Die Masse verglimmt nun allmählich mit sehr schwacher Detonation; man läßt sie vollkommen abbrennen, und wirft die schwarze Masse nach dem Erkalten in kaltes Wasser, um das aus dem Weinstein und Salpeter abgeschiedene Kali auszuziehen. So wohl der Weinstein als der Salpeter müssen vor dem Mengen vollkommen getrocknet werden, weil sonst die Masse nicht gehörig ausbrennt, und unzersetzter Weinstein und Salpeter zurück bleibt.

Weit schneller und heftiger geht die Detonation vor sich, wenn gleiche Theile Salpeter und Weinstein genommen werden, und das Kali bleibt dann nicht mit Kohle gemengt, sondern mit weißer Farbe, zurück. Allein auf diesem Wege wird man schwerlich ein reines kohlensaures Kali erhalten können, weil, wegen der sehr starken Hitze, der eiserne Schmelztiegel sehr leicht in Fluß kommen kann; man muß daher einen irdenen anwenden, aus wel-

chem das Kali, während des Fließens, Thon- und Kieselerde aufnehmen wird. *) Die Detonation durch die Entzündung des Gemenges mit einer glühenden Kohle darf hier ja nicht vorgenommen werden, denn wegen der größern Menge des vorhandenen Salpeters wird keine schwache Detonation, sondern eine starke Explosion, Statt finden; welche, da diese Operation zur Gewinnung des Kali's jederzeit mit großen Quantitäten vorgenommen werden muß, mit der größten Gefahr für den Arbeiter verbunden seyn wird. Der Salpeter besteht aus Kali und Salpetersäure; die Bestandtheile der letztern sind der Salpeterstoff und Sauerstoff. Dieser letztere hat eine nähere Verwandtschaft zum Kohlen- und Wasserstoff der Weinstein säure, als zum Salpeterstoff; er verbindet sich daher mit beiden ersteren, und es entsteht Kohlen säure und Wasser; letzteres entweicht in Dunstgestalt, erstere hingegen wird zum Theil von dem Kali aufgenommen, welches nun im kohlen sauren Zustande erscheint; der aus der Salpetersäure abgeschiedene Salpeterstoff verbindet sich mit der Wärme und entweicht in Gasgestalt. In dem Gemenge von einem Theil Salpeter zu 2 Theilen Weinstein ist nicht genug Salpetersäure vorhanden, um allen in der Weinstein säure enthaltenen Kohlenstoff in Kohlen säure zu verwandeln; es bleibt daher ein Theil Kohlenstoff zurück, und ertheilt der Masse eine schwarze Farbe, im zweyten Fall hingegen wird aller Kohlenstoff zerstört, und das Kali bleibt also weiß zurück; in beiden Fällen

*) Bei der Anwendung eines Gemenges von gleichen Theilen Weinstein und Salpeter bleibt allemal ein Theil Salpeter unzerlegt und mit dem Kali verbunden. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das auf diesem Wege bereitete Kali durch zugesetzte Schwefelsäure salpetersaure Dämpfe fahren läßt. H.

wird so wohl das Kali aus dem Weinstein als aus dem Salpeter abgeschieden.

Das Kali wird zwar bei allen jetzt angegebenen Operationen im kohlsauren Zustande erhalten, doch ist es nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt. Denn durch die bei jeder Operation anzuwendende Hitze wird ein Theil der Kohlensäure wieder ausgetrieben. Bei der Ausziehung des Kali's aus der Pottasche findet zwar keine beträchtliche Hitze Statt, da diese beim Einkochen der Lauge die Temperatur des kochenden Wassers nicht viel übersteigt, allein hier ist dem Kali schon bei der Calcination der Pottasche ein Theil Kohlensäure entzogen worden. Die vollkommene Sättigung des Kali's mit Kohlensäure giebt auch zugleich ein Mittel an die Hand, die geringste Menge der ihm beigemischten Kiesel und Thonerde abzuscheiden, und dasselbe, wenn es sonst keine Schwefel- und Salzsäure enthielt, vollkommen rein darzustellen.

Herbstädt *) giebt eine vortreffliche und ganz kostenlose Methode an, das Kali vollkommen mit Kohlensäure zu sättigen. Man stellt das trockene Pulver desselben am besten in einer flachen irdenen Schüssel, welche etwa einen Zoll hoch damit bedeckt seyn kann, auf den Fußboden eines stark bewohnten Zimmers. Durch die Respiration wird in einem solchen Zimmer sehr viel Kohlensäure erzeugt, welche nun von dem Kali eingesogen wird. Nach einiger Zeit erscheint das Kali feucht, und zerfließt wohl auch vollkommen; nach und nach wird es wieder trocken, und zeigt jetzt eine beträchtliche Gewichtszunahme. Zur vollkommnen Sättigung desselben werden 8 bis 12 Wochen erfordert. Man löst nun

*) Berl. Jahrb. der Pharmacie 1797. S. 125., auch in dessen system. Grundrifs der allg. Experimentalchem. 2te Aufl. 2. Bd. S. 67. C.

das Salz, welches einen sehr milden, von dem gewöhnlichen Kali sehr verschiedenen, Geschmack hat, in kaltem destillirtem Wasser auf; es scheidet sich dabei die vorher mit demselben verbundene Kiesel- und Thonerde aus, welche durchs Filtrum abgeschieden werden. Man evaporirt nun die Flüssigkeit entweder bis zur Trockene, oder bis zum Krystallisationspunkte, wo dann in der Kälte sehr schöne tafelförmige Krystalle anschießen, die beträchtlich schwerer in Wasser auflösbar sind als das gewöhnliche Kali, welches ohne dies nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Sonderbar ist es, daß das Kali im aufgelösten Zustande weit schwerer sich mit Kohlensäure sättigt, als wenn es trocken hingestellt wird.

Eine andere kostspielige Methode, das Kali vollkommen zu sättigen, besteht darin, daß man entweder destillirtes Wasser mit durch Schwefelsäure aus der Kreide entbundener Kohlensäure sättigt, und in diesem Wasser das Kali auflöst, welches nun die Kohlensäure daraus in sich nimmt, oder daß man in die Flaschen des bei der oxydirten Salzsäure beschriebenen Woulfischen Apparats (9) eine Auflösung des Kali's in destillirtem Wasser bringt und die erste Flasche desselben mit einer Gasentwickelungsgeräthschaft verbindet. In die Entbindungsgeräthschaft bringt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, und schüttet hierzu etwas zerflossene Kreide, worauf das Gefäß sogleich wieder verschlossen werden muß. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der Kalkerde, und die Kohlensäure wird in Gasgestalt frey; sie streicht, da sie keinen andern Ausweg findet, durch die in den Flaschen befindliche Flüssigkeit, und wird von dem Kali eingesogen. Die Flüssigkeit trübt sich dabei mehrentheils sehr stark, weil die vorher mit dem Kali verbundenen Erden abgeschieden werden. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nun bloß das reine koh-

lensaure Kali, welches durch Evaporation und Krystallisation dargestellt werden kann.

Die Eigenschaften des gewöhnlichen Kali's sind von denen des völlig mit Kohlensäure gesättigten sehr verschieden. Ersteres zerfließt an der Luft, und ist zum Theil im Weingeist auflösbar, es hat einen sehr ätzenden Geschmack und die Auflösung desselben, mit einer Säure gesättigt, trübt sich sehr stark, indem die von demselben aufgelösten Erden abgetrennt werden. Alles dieses rührt von dem demselben beigemischten ätzenden Kali (19) her. Das völlig mit Kohlensäure gesättigte hingegen ist an der Luft beständig, im Weingeist ist es gar nicht, im Wasser etwas schwerer auflöslich als das gewöhnliche. Sein Geschmack ist milde und fast gar nicht alkalisch; es löst sich nicht nur vollkommen klar in destillirtem Wasser auf, sondern zeigt auch bei der Sättigung mit Säuren keine Trübung. Bei der Auflösung in gewöhnlichem Brunnenwasser hingegen wird jedes kohlen-saure Alkali eine Trübung hervorbringen, denn das Brunnenwasser enthält Gyps, die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Alkali und die Kohlensäure desselben bildet mit der Kalkerde einen Niederschlag (kohlen-saure Kalkerde). Aus dem bereits gesagten lassen sich nun auch die Prüfungsmethoden ableiten, durch welche man sich von der Reinheit des kohlen-sauren Kali's, es sey nun vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, oder nicht, überzeugen kann. In destillirtem Wasser muß es sich vollkommen klar auflösen, und diese Auflösung darf, wenn sie mit einer Säure gesättigt wird, keinen Niederschlag geben; dieß zeigt die Gegenwart der Erden an. Die mit Essig oder reiner Salpetersäure gesättigte Auflösung darf mit der salpetersauren Silberauflösung (42) keinen Niederschlag geben, weil sonst Salzsäure vorhanden ist.

ist. Eben so darf die salzsaure Barytauflösung (26) keinen Niederschlag bewirken, denn dieß beweist die Gegenwart der Schwefelsäure.

System. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ter und 2ter Th. §. 414 — 418. 970 — 983. 1000 — 1004.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 58.

Praktische Verbesserungen pharm. chem. Operationen von D. J. P. A. Gütting, 1789. S. 243. u. 247. 17

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt 3ter Theil, 1808, 4
75
15

66) Kali aceticum. Alkali vegetabile aceticatum, Terra foliata Tartari, Arcanum Tartari. Tartarus regeneratus. Oxytartarus. (Essigsäures Kali oder Pflanzenalkali. Blättriges Weinstein Salz, Geblätterte Weinsteinerde.)

Eine beliebige Menge reines kohlen saures Kali überschütte man in einem irdenen oder gläsernen Gefäß mit einigen Quart reinen destillirten Essig (2). Dieser darf nicht auf einmal zugegossen werden, um das zu starke Aufbrausen zu verhüten. Nach vollkommener Auflösung des Kali bringe man die Lauge in einem reinen zinnernen Kessel über mäßiges Feuer, und schütte nun so lange noch destillirten Essig hinzu, bis das Kali völlig neutralisirt ist, und das Lackmuspapier (S. 280) von der schon etwas vorstechenden Säure schwach geröthet wird. Man dunste nun die Lauge so weit ab, daß auf ein

Pfund des angewendeten Kali ungefähr vier Pfund Flüssigkeit bleiben, welche noch warm filtrirt wird. Diese helle concentrirte Lauge bringe man nun in eine gläserne oder porzellanene Schale und setze diese entweder ins Wasserbad, oder auf Sand, welcher nur die Temperatur des kochenden Wassers (80° Reaumur oder 212° Fahrenheit) haben darf; am besten aber, welches freilich nur im Winter geschehen kann, auf den geheizten Stuben Ofen, zum völligen Eintrocknen, hin. Das trockene weiße, zuweilen aber auch etwas gelb gefärbte, blätterichte Salz wird noch warm in eine völlig trockene Flasche mit weiter Mündung gebracht, welche deshalb mit einem gut passenden Korkstöpsel und noch übergebundener trockener Blase genau verschlossen werden muß, weil das Salz sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Es verbindet sich bei dieser Arbeit die Essigsäure mit dem Kali, wodurch die Kohlensäure ausgeschieden wird, und unter Aufbrausen entweicht. Das erhaltene trockene essigsaure Kali ist sehr leicht auflöslich im Wasser, und zerfließt sogar an der Luft, indem es die Feuchtigkeit aus derselben anzieht. Auch von dem Weingeiste wird es aufgenommen. Krystallisirt hat es bis jetzt noch nicht dargestellt werden können. Wird aber die Evaporation nicht übereilt, so nimmt das nach und nach trocken werdende Salz eine blätterichte Gestalt an, woher auch die verschiedenen Benennungen rühren. Blätterichtes Weinstein Salz nannte man es sonst deswegen, weil das dazu nöthige Kali (65) aus dem Weinstein abgeschieden wurde; der Name *Terra* zielt auf gar nichts, und ist daher so wie auch die erste Benennung höchst unrichtig.

Eine hier ganz am unrechten Orte angebrachte Eleganz verlangt dieß Salz mit der möglichst weißesten Farbe, und da bei der gewöhnlichen Berei-

tung desselben die Farbe mehrentheils ins Gelbe fällt, so hat man eine Menge Methoden angegeben, dasselbe ganz weiß zu erhalten. Nach den Erfahrungen sehr berühmter Aerzte ist aber dasjenige, welchem noch empyreumatisch öhlichte Theile, die der destillirte Essig enthält, anhängen, weit wirksamer, und noch auflösendere Kräfte zeigt das mit reinem rohen Essig bereitete schmutzige Salz, welches jetzt hier und da unter dem Namen *Terra foliata Tartari pauperum, medicorum Londinensium*, bekannt ist. Der Arme hat also hier doch den Vortheil, daß er für weniger Geld geschwinder curirt wird, als der Reiche für vieles. Die möglichste Reinlichkeit bei der Arbeit, das leichte Verdecken der Gefäße mit Papier oder mit ausgespanntem Mousselin, und ein sehr geringer Wärmegrad bei der Evaporation, tragen sehr viel zur Farbenlosigkeit dieses Salzes bei. Völlig weiß und überhaupt von schönem Ansehen erhält man es, wenn man zur Sättigung des Kali nur den bei der Destillation des Essigs zuerst übergegangen anwendet, weil der zuletzt übergehende, ob er gleich stärker ist, schon etwas empyreumatisches Öl enthält, welches besonders zur Farbe des Salzes beiträgt. Die neutra lisirte Flüssigkeit muß sehr langsam abgedunstet und bei ihrer schon angegebenen Concentration filtrirt werden. Um diese filtrirte Flüssigkeit zur Trockene zu bringen, verfährt man wie oben, doch kann zu dieser Evaporation auch ein zinnerner Kessel angewendet werden. Bei allmählicher Concentration bildet sich auf der Oberfläche ein Häutchen, welches man mit einem silbernen Löffel abnimmt, es entsteht sogleich wieder ein neues, und man fährt mit dem Abnehmen fort, bis endlich nur sehr wenig Flüssigkeit mehr vorhanden ist, die man noch bis zur Trockene verdunsten lassen kann; das zuerst abgenommene Salz ist das reinste und weißest-

ste, sehr locker und schaumartig. Jede einzeln abgenommene Portion muß man sogleich in ein erwärmtes trockenes Glas bringen, welches wegen der leichten Zerfließbarkeit des Salzes an der Luft immer verdeckt gehalten werden muß. Herr Lowitz hat durch die Entdeckung, daß das Pulver der gut ausgeglüheten Kohlen verschiedenen gefärbten Flüssigkeiten die Farbe benimmt, auch zugleich ein Mittel an die Hand gegeben, das essigsäure Kali völlig farbenlos zu erhalten. Nach ihm soll dazu der Essig, welches überhaupt zu empfehlen ist, über Kohlenpulver destillirt werden, und die damit gesättigte alkalische Lauge ebenfalls mit Kohlenpulver gekocht, filtrirt und wie gewöhnlich ganz langsam abgedunstet werden. Das behutsame Abdunsten ist deshalb bei einer jeden Methode zu empfehlen, weil besonders gegen das Ende der Evaporation, wo die Flüssigkeit immer concentrirter wird, die in dem Salze enthaltene Essigsäure durch zu starke Wärme eine anfangende Zersetzung erleidet, wo dann durch das erzeugte empyreumatische Öl und den ausgeschiedenen Kohlenstoff das Salz gefärbt werden muß.

Die am wenigsten zu empfehlende Entfärbungsmethode besteht darin, daß man die Lauge bis zur Trockene abraucht, und die trockene Masse in einem eisernen Kessel, oder auch in einem irdenen Geschirre, über starkem Feuer schnell zum Schmelzen bringt, die schmelzende Masse fleißig umrührt und sehr bald wieder vom Feuer entfernt. Man löst nun die schwarzbraune Masse von neuem in Wasser auf; und da sie jetzt wieder alkalisch reagirt, so sättigt man sie wieder vollkommen mit destillirtem Essig, filtrirt sie, wobei der die Masse vorher färbende Kohlenstoff auf dem Filter zurück bleibt, die Flüssigkeit aber wasserhell abläuft, und bringt letztere auf die schon beschriebene Art zur Trockene. Durch dieses Schmelzen will man die Zerstörung der

schleimichten und empyreumatisch öhlichten Theile, welche das Salz gelb färben, bewirken; allein es wird auch zugleich ein großer Theil der Essigsäure mit zerstört, und da hierdurch ein Theil Kali frey wird, so wird auch zu dessen Neutralisation eine neue nicht unbeträchtliche Quantität destillirter Essig erfordert; über dies gelingt diese Methode nicht immer gut, und wegen ihrer Kostspieligkeit ist sie, da wir jetzt bessere kennen, ganz zu verwerfen.

Man hat verschiedene Methoden, das essigsaure Kali durch doppelte Wahlverwandtschaft zu bereiten, wovon doch nur die erste hier anzuführende dem Apotheker erlaubt seyn kann. Man sättigt Kalkerde (am besten gestoßene Austerschalen) mit destillirtem Essig, und um diese Auflösung recht rein zu erhalten, kann man sie noch vor dem Filtriren mit Kohlenpulver kochen. Zweitens bereite man sich eine Auflösung des weinsteinsäuren Kali's (*Kali tartaricum*) (67), welche ebenfalls vor dem Filtriren einige Zeit mit Kohlenpulver gekocht werden kann. Man gießt nun von der letztern so lange zu der Auflösung der essigsauren Kalkerde, als noch ein Niederschlag entsteht. Die überstehende Flüssigkeit enthält das essigsaure Kali; sie wird von dem Bodensatze abgossen, dieser noch einmal mit destillirtem Wasser ausgewaschen, welches zur ersten Lauge gebracht wird, die gesammte Flüssigkeit wird filtrirt, und unter den schon angegebenen Umständen der Evaporation bis zur Trockene unterworfen. Es verbindet sich hier die Weinsteinsäure, wegen ihrer nähern Verwandtschaft mit der Kalkerde, woraus der schwer auflöslche Weinsteinselesnit (39) entsteht, welches zu der Bereitung der Weinsteinsäure angewendet werden kann; das ausgeschiedene Kali nimmt nun die Essigsäure in sich auf, und constitüirt mit derselben das essigsaure Kali, welches in der über-

stehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Man muß mit dem Zugießen der Auflösung des weinsteinsaurten Kali's sehr behutsam zu Werke gehen, um nicht zu viel hinzu zu bringen, weil sonst die essigsäure Kalkerde nicht vollkommen zersetzt wird, und ein Theil derselben mit dem bezweckten Salze vermischt bleibt. Doch kann man dieses verbessern, wenn man der Auflösung, welche noch etwas unzersetzte essigsäure Kalkerde enthält, so lange kohlen-saures Kali zusetzt, als sich noch ein Niederschlag zeigt. Das Kali verbindet sich nämlich mit derjenigen Essigsäure, welche mit der in der Auflösung noch vorhandenen Kalkerde verbunden war, letztere nimmt die Kohlensäure des Kali's auf, und wird ausgeschieden.

Zwey andere Methoden, welche auf der Zersetzung des essigsäuren Bleyes (Bleyzucker 55) beruhen, sollten in Apotheken schlechterdings nicht gestattet werden; denn wenn ein geschickter Arbeiter auch bei einem zweckmäßigen behutsamen Verfahren nach diesen Methoden ein reines essigsäures Kali erhält, so ist zu bedenken, wie fehlerhaft von den Unkundigen, besonders aber von dem eigennützigem Apotheker, die simpelsten Dinge bereitet werden, und nun schliesse man von da auf diejenigen Arbeiten, welche schon die größte Behutsamkeit des geübten Arbeiters erfordern. Lieber sollte man auf die Ehre, eine neue Bereitungsart angegeben zu haben, Verzicht leisten, ehe man dadurch neue Gelegenheit zur Sünde giebt, besonders wenn eine solche Methode Kostenersparnis erwarten läßt.

Die erste besteht darin, daß man in eine Auflösung des Bleyzuckers eine Auflösung des kohlen-saurten Kali's gießt; es verbindet sich hier das Kali mit der Essigsäure, und die Kohlensäure tritt mit dem Bleykalk in Verbindung, welche ausgeschieden wird,

Der Verdacht, daß das aus Fabriken gezogene essigsaure Kali auf diese Art bereitet seyn mag, scheint nicht ungegründet, da der Fabrikant das hierbei erhaltene kohlen saure Bleyoxyd als eine schöne Mahlerfarbe benutzen kann; auch läßt dieß der oft wirklich sehr niedrig angesetzte Preis dieses Salzes vermuthen.

Die zweyte Methode besteht darin, daß man eine Auflösung des essigsauren Bleyes mit einer Auflösung des schwefelsauren Kali's (*Kali sulphuricum*, *Tartarus vitriolatus*) vermischt. Die Zersetzung geschieht hier wie oben durch die doppelte Wahlverwandschaft, indem die Schwefelsäure mit dem Bleyoxyd einen sehr schwer auflöslchen Niederschlag bildet, das Kali hingegen die Essigsäure aufnimmt, und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Allein das schwefelsaure Bley ist ebenfalls, obgleich nur in sehr geringer Menge, auflöslch, und kann daher leicht das Salz verunreinigen, und wie leicht kann nicht, so wohl hier, als im vorigen Fall, ein kleiner Theil des essigsauren Bleyes unzersetzt bleiben, welcher nun das Salz offenbar vergiftet. Es darf nur durch Unvorsichtigkeit zu wenig von der Auflösung des kohlen sauren oder des schwefelsauren Kali's zugesetzt werden.

Wie schon erwähnt, ist die gelbe Farbe des Salzes kein großer Fehler, und dieser einzige kann auch im Grunde nur bei der Bereitung dieses Salzes durch die Sättigung mit Essigsäure entstehen. Doch kann auch noch ein zweyter Statt finden, wenn nämlich statt eines zinnernen Kessels ein eiserner angewendet wurde. In diesem Fall wird das Salz eisenhaltig seyn, welches durch Blutlauge *) zu entdecken ist, auch wird Galläpfeltinktur einen schwarzen Niederschlag bewirken. Ob aber das

*) Man sehe die Prüfung der Salzsäure auf Eisen Nro. 31.

aus Fabriken erhaltene Salz bleyhaltig ist, dieß entdeckt man am sichersten durch die Hahnemannsche Weinprobe (27).

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band S. 133.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil, S. 1954. — 1958.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Götting. 1789. S. 19.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstadt 3ter Theil, 1800.

67) *Kali tartaricum*, *Tartarus tartarisatus*, *Alcali vegetabile tartarisatum*, *Sal vegetabilis*. (Weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein).

Eine beliebige Menge reines kohlensaures Kali (55) löse man in einem zinnernen Kessel in 8 bis 10 Theilen Wasser auf, und trage, nachdem die Auflösung bis zum Kochen erhitzt worden ist, unter beständigem Unrühren derselben mit einem hölzernen Spatel löffelweise fein gepülverte Weinstein-krystalle hinzu. Es entsteht jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen. Wenn durch Zusatz von Weinstein kein Aufbrausen mehr erfolgt, so ist die Arbeit beendigt. Man filtrire nun die Flüssigkeit durch, über Leinwand ausgebreitetes, Löschpapier, wobei auf dem Filter nicht nur der vielleicht im Überschuss zugesetzte Weinstein, sondern zugleich ein erdichtes Pulver mit schmutzigen Schläm, zurück bleibt. Man läßt die filtrirte Flüssigkeit eine Nacht durch an einem kalten Orte stehen, wo dann mehrentheils kleine Krystalle anschießen, welche theils durch die

Kochhitze aufgelöset im Ueberschufs zugesetzter Weinstein, theils aber auch weinsteinsaure Kalkerde, sind. Die klare Flüssigkeit wird abgossen, und in einem zinnernen Kessel bei, gegen das Ende, sehr schwachem Feuer zur Trocknis abgeraucht. Man muß hierbei durch Rühren das Anhängen des Salzes an den Kessel zu verhüten suchen, weil sonst dasselbe nicht nur eine schmutzige Farbe erhält, sondern auch das Schmelzen des Kessels befürchten läßt. Überhaupt thut man wohl, das Salz nicht zur vollkommenen Trockene zu bringen, sondern dasselbe, wenn es noch feucht, doch aber schon bröcklig ist, heraus zu nehmen, und auf, mit Papier belegten, Sieben in zollhohen Lagen noch einige Tage in den Trockenofen zu stellen. Man erspart hier nicht nur die sehr beschwerliche Arbeit, das Salz, besonders in großen Quantitäten, im Kessel völlig zu trocknen, sondern man erhält es auch von weißerer Farbe; da es die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muß es in gut verbundenen Gläsern aufbewahrt werden.

Die Lauge, welche bei der Bereitung der Weinsteinsäure (39) von der weinsteinsauren Kalkerde abgossen wird, liefert, nachdem sie filtrirt worden ist, ebenfalls ein sehr reines weinsteinsaures Kali.

Es ist bereits bei der Weinsteinsäure erörtert worden, daß der Weinstein so wohl im rohen als gereinigten Zustande kein vollkommenes Neutralsalz ist, sondern daß in ihm die Säure vorwaltet. Er ist daher fähig, noch eine Quantität Kali in sich aufzunehmen, und dann ein vollkommenes Neutralsalz darzustellen. Setzt man also der kohlensauren Kalilösung Weinsteinkristalle zu, so nimmt es die überschüssige Säure daraus in sich, und die Kohlensäure wird unter Aufbrausen ausgetrieben. Der erdichte Niederschlag, welcher sich jederzeit bei dieser

Sättigung des Weinstein zeigt, ist nach den Untersuchungen des Bürgers Vauquelin *) weinsteinsaure Kalkerde, welche so wohl dem rohen als dem gereinigten Weinstein beige mischt ist. Vauquelin's Erfahrungen zeigen, daß ersterer davon 16, letzterer hingegen nur 7 Procent enthalte. Da aber bei der Reinigung des Weinstein Thonerde angewendet wird, so enthält er im gereinigten Zustande auch diese; sie wird bei der Sättigung mit Kali ausgeschieden, und bildet den schmutzigen Schlamm, welcher auf dem Filter zurück bleibt. Die weinsteinsaure Kalkerde ist in kochendem Wasser nicht ganz unauflöslich, und deshalb wird auch jederzeit die Lauge, wenn sie besonders sehr verdünnt ist, einen beträchtlichen Theil desselben aufgelöst enthalten, welcher sich aber in der Kälte mit dem überschüssigen Weinstein zugleich heraus krystallisiert. Kocht man aber die Lauge sogleich bis zur Trocknis ein, so bleiben diese Salze mit dem weinsteinsäuren Kali gemischt, welches sich nun im kalten Wasser nicht vollkommen klar auflöst.

Das reine weinsteinsaure Kali braucht zu seiner Auflösung bei der mittleren Temperatur des Dunstkreises nicht mehr als höchstens 2 Theile Wasser. Auch der Weingeist löst es auf, und aus dieser Auflösung ist es in der Kälte leicht krystallisirbar, wenn die Auflösung kochend gemacht wurde. Auch die wässerichte sehr concentrirte Auflösung krystallisiert bei niedriger Temperatur.

Die Krystalle, so wie das durch Abrauchen zur Trockne gebrachte Salz, ziehen sehr leicht die Feuchtigkeit aus der Luft an. Im Feuer ist das Salz leicht zerstörbar, indem die Säure desselben zersetzt

*) Allgem. Journ. der Chemie von A. N. Scherer, B. 3. Heft. 15. S. 322 — 331.

wird, und das Kali im kohlelsauren Zustande zurück bleibt.

Die merkwürdigste Eigenschaft desselben, auf welche hauptsächlich der Arzt bei dessen Verordnung Rücksicht zu nehmen hat, ist, daß es fast durch jede, auch die schwächste Säure, sogar durch einige Neutral- und Mittelsalze zersetzt wird. Wegen der großen Neigung der Weinsteinssäure, sich im Überschuss mit dem Kali zu verbinden, hängt ihr das den Weinstein vollkommen neutralisirende Kali nur sehr schwach an, und beim Zusatz einer Säure verläßt es die Weinsteinssäure, um sich mit jener zu verbinden, wodurch nun wieder Weinstein erzeugt wird, welcher sich mehrentheils, wenn die Auflösung concentrirt ist, wegen seiner schweren Auflösbarkeit ausscheidet. Die erdichten Mittelsalze setzen ihre Säure an das neutralisirende Kali ab, und die nun im ausgeschiedenen Weinstein vorhandene freye Säure verbindet sich mit der ausgeschiedenen Erde; es werden also hier aus zwey zusammen gemischten Salzen drey, vielleicht auch vier, entstehen. Ich wähle als Beyspiel die schwefelsaure Talkerde (Bitersalz). Die Schwefelsäure verbindet sich zuerst mit einem Theil des Kali's, zu schwefelsaurem Kali, hierdurch entstand Weinstein, welcher seine überschüssige Säure an die ausgeschiedene Talkerde absetzt, wodurch die schwer auflösliche weinsteinsaure Talkerde entsteht. Durch den Verlust an Säure wird ein Theil des Weinstens in den vollkommen neutralisirten Zustand versetzt, und bildet also von neuem etwas weinsteinsaures Kali. Die Verbindungen der Säuren mit dem Ammonium und dem Natrum zersetzen das weinsteinsaure Kali ebenfalls.

Wenn dieses Salz gut bereitet ist, so muß es sich aus dem schon angegebenen Grunde vollkommen klar im Wasser auflösen. Die Auflösung darf

weder das geröthete Lackmuspapier (55. Anmerkung) blau, noch das blaue roth färben. Im ersten Fall enthält es prädominirendes Kali, im zweiten nicht gesättigten Weinstein, und dann löst es sich auch nicht klar auf. Im reinen Zustande ist es vollkommen weiß. Mehrentheils rührt seine schmutzig gelbe Farbe von der Bereitung in eisernen Kesseln und von zu starker Feuerung gegen das Ende der Evaporation, her.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 126.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil, S. 1007 — 1010.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil, 1808.

68) *Tartarus natronatus*, Sal Seignette, Sal polychrestum de Seignette, Sal rupellensis, Soda tatarisata. (Seignette Salz, Polychrestsalz, tartarisirte Soda, Rochellsalz).

Man löse eine beliebige Quantität krystallisirtes kohlen saures Natrum (72) in acht Theilen kochendem Wasser auf, und setze der kochenden Auflösung so lange gepülverte Weinstekrystalle zu, bis die letzte hinzu gebrachte Portion kein Aufbrausen mehr bewirkt. Es darf nicht eher eine neue Portion Weinstein zugesetzt werden, bis die vorhergehende völlig aufgelöst ist, und das Aufbrausen nachgelassen hat. Gewöhnlich werden auf einen Theil krystallisirtes Natrum $2\frac{3}{4}$ Theile Weinstein gebraucht; man thut indessen wohl, das Natrum et-

was prädominiren zu lassen, wenn man schöne Krystalle erhalten will. Man filtrirt nun die Lauge, und läßt sie 11 bis 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, wo sich die dem Weinstein beigemischte weinsteinsaure Kalkerde (58) in sehr kleinen Krystallen ausscheidet. Die abgegossene Lauge wird nun langsam evaporirt, bis ein auf ein kaltes Blech gebrachter Tropfen langsam erstarrt. Eine Salzhaut zeigt sich wegen der leichten Auflöslichkeit des Salzes nicht. Man überläßt sie nun an einem kalten Orte der Krystallisation, die nach dem zweiten oder dritten Anschufs rückständige Lauge liefert mehrentheils unansehnliche Krystalle. Man kann dies verbessern, wenn man sie nicht weiter über dem Feuer abdunstet, sondern an einem mäßig warmen Orte dem freywilligen Verdunsten überläßt. Überhaupt erhält man, wenn man gleich im Anfange mit der Lauge so verfährt, sehr ausgezeichnete und schöne Krystalle. Die eigentliche Gestalt der Krystalle ist die gemeine achtseitige Säule, ohne Zuspitzung, welche mehrentheils der Länge nach getheilt ist, und also nur einen halben Krystall oder eine fünfseitige Säule mit ungleich breiten Seitenflächen vorstellt. Das Seignettesalz ist ein dreyfaches Salz, welches aus Weinsteinsäure, Kali, und Natrum besteht. Das Kali war nämlich schon im Weinstein vorhanden, und mit der Weinsteinsäure im Überschufs verbunden; diese überschüssige Weinsteinsäure wird nun durch das Natrum vollkommen gesättigt. Es ist deshalb dies Salz von dem weinsteinsäuren Natron (*Natron tartaricum*), welches durch unmittelbare Verbindung der reinen Weinsteinsäure mit Natrum erhalten wird, sehr verschieden; letzteres ist schwerer auflöslich und krystallisirt in kleinen Nadeln oder Blättchen. Wird nach Vauquelin's *) Beobach-

*) Allgemeines Journal der Chemie. 3ten Bandes, 15tes Heft. S. 324.

tungen eine concentrirte Auflösung des weinsteinsäuren Natrums mit einer concentrirten Auflösung von weinsteinsäurem Kali (67) gemischt, so schießt Seignette-Salz an. Auch hat dieser Chemiker, wie schon bei dem weinsteinsäuren Kali erwähnt worden ist, gefunden, daß bei der vollkommenen Sättigung des Weinstein mit Alkali jederzeit eine beträchtliche Menge weinsteinsäure Kalkerde, theils in Pulvergestalt, theils in kleinen nadelförmigen Krystallen, ausgeschieden werde, mit welcher vorher der Weinstein verunreinigt war.

Das Seignette-Salz hat einen kühlenden, wenig bitterlichen Geschmack. Es ist schon an mehreren Orten (39 und 67) bemerkt worden, daß die Weinsteinsäure ein großes Bestreben zeigt, sich mit dem Kali im Ueberschuß zu verbinden, wodurch der Weinstein gebildet wird. Wird die überschüssige Säure mit Natrum gesättigt, so hängt ihr dieses doch nur sehr locker an, und wird fast durch jede Säure (die Kohlensäure ausgenommen) abgeschieden, wodurch wieder Weinstein entsteht.

Es muß hierauf in der Receptur Rücksicht genommen und das Seignette-Salz weder mit sauren Dekokten, z. B. Tamarindendekokt, noch mit sauren Zuckersäften in Verbindung gebracht werden, weil sich dabei jederzeit wieder Weinstein erzeugt.

Man hat nun noch einige Methoden, das Seignette-Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft zu bereiten.

Man löse eine beliebige Menge kohlen-säures Kali (65) in einem zinnernen Kessel in sechs bis acht Theilen Wasser auf, und sättige diese Auflösung mit gepulverten Weinstein-krystallen, deren Gewicht man genau bemerkt; es ist nun weinsteinsäures Kali entsanden. Man löse jetzt in der Lauge auf sechs Theile der verbrauchten Weinstein-krystalle fünf Theile krystallisirtes Glaubersalz auf. Es wird

wegen der geringen Wassermenge schwefelsaures Kali niederfallen. Man filtrirt die Lauge noch kochend heiß, und setzt sie an einem kalten Ort zum Krystallisiren hin. Es schießt zuerst noch etwas schwefelsaures Kali an, wovon die Lauge abgegossen wird. Man stellt sie von neuem zum Krystallisiren hin, und bemerkt, ob noch schwefelsaures Kali anschießt, wo dann die Lauge von neuem abgegossen und zur Krystallisation des Seignette-Salzes befördert wird. Wenn man hierbei vorsichtig verfährt, so erhält man das Seignette-Salz rein, und ohne eingemengtes schwefelsaures Kali; man muß nur die Lauge so lange stehen lassen, bis an dem letzten Anschusse des schwefelsauren Kali's schon Spuren der Seignette-SalzkrySTALLISATION bemerkbar sind, worauf sie sogleich abgegossen wird; das erstere Salz krystallisirt auch schon, wenn die Lauge noch ziemlich warm ist, das letztere nur bei völliger Erkältung derselben.

Man darf sich hier nicht vorstellen, daß hier eine totale Verwechslung der Bestandtheile beider Salze Statt findet, dann könnte kein Seignette-Salz entstehen. Die Schwefelsäure des Glaubersalzes entzieht der Weinsteinsäure nur so viel Kali, daß sie mit dem übrigen wieder in den Zustand des Weinstein versetzt wird; das aus dem Glaubersalze frey gewordene Natrum verbindet sich nur mit der im Weinstein prädominirenden Säure, und es entsteht Seignette-Salz.

Diese vom Herrn Professor Göttling zuerst angegebene Methode ist sehr zu empfehlen, weil man dadurch nicht nur ein reines Seignette-Salz, sondern auch ein ganz reines schwefelsaures Kali erhält, welches durch Wiederauflösen und Krystallisiren von der wenigen anhängenden Seignette-Salzlauge gereinigt werden kann.

Scheele schlug, ehe diese Methode bekannt ward, die Zersetzung des weinsteinsäuren Kali's durch Kochsalz vor. Man sättigt wie vorher die Weinsteinkrystallen mit Kali, und setzt dann auf 2 Pfund der ersteren 5 Unzen 2 Drachmen Kochsalz hinzu. Es schießt hier beim Erkalten der Lauge das Seignette-Salz zuerst an, und aus der abgossenen Lauge krystallisirt salzsaures Kali (Digestivsalz). Es verbindet sich hier ebenfalls die Salzsäure aus dem Kochsalze mit einem Theile Kali, das frey gewordene Natrum aber geht mit dem neu entstandenen Weinstein in Verbindung, und bildet das Seignette-Salz.

Es ist diese Methode deshalb nicht sehr zu empfehlen, weil beide Salze in ihrer Krystallisationsfähigkeit nicht sehr verschieden sind, und es hält aus diesem Grunde schwer, besonders die letzten Anschüsse des Seignette-Salzes ganz rein von salzsaurem Kali zu erhalten. Es werden dazu wiederholte Auflösungen und Krystallisationen erfordert. Bey dem jetzigen wohlfeilen Preise des Glaubersalzes ist daher die Göttingische Methode mehr zu empfehlen.

Der Erfinder dieses Salzes war ein Apotheker Namens Seignette zu Rochelle.

Ist das Seignette-Salz nach einer der beiden letzten Methoden durch doppelte Wahlverwandschaft erhalten worden, so kann es entweder mit schwefelsaurem Kali oder mit salzsaurem Kali verunreinigt seyn. Dieses zu entdecken, theilt man eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser in 2 Theile, und tröpfelt in den einen Theil eine Auflösung von essigsäurem Bley (55). Es wird auf jeden Fall ein Niederschlag entstehen, welcher, wenn das Salz rein war, reines weinsteinsäures Bley ist; dieses löst sich aber, wenn reine Salpetersäure zugetröpfelt

zugetröpfelt wird, vollkommen wieder auf; geschieht dies nicht, so war Schwefelsäure zugegen, und der unaufgelöste Niederschlag ist schwefelsaures Blei. In den andern Theil tröpfele man etwas salpetersaure oder schwefelsaure Silberauflösung (42); bewirkt diese einen käsichten Niederschlag, so war entweder Kochsalz oder salzsaures Kali vorhanden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Bd. S. 127.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben 1795. 2 Theil. §. 1011 — 1014.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Göttling 1789. S. 161.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt. 2ter Theil. 1801.

Herbstädts Grundriss der allgem. Experimentalpharm. 3ter Theil, 1800.

69) *Tartarus ammoniatus.* *Tartarus solubilis ammoniacalis.* (Ammoniakweinstein. Auflöslicher Weinstein.)

Man löse eine beliebige Menge gepölverte Weinsteinkrystalle in einem zinnernen Kessel mit 8 Theilen kochendem Wasser auf, und setze dieser Auflösung so lange *Liquor Ammonii carbonici* (70) zu bis das Lakmuspapier (5) von der Auflösung nicht mehr geröthet wird. Es verbindet sich hierbei die im Weinstein prädominirende Säure mit dem Ammonium, und die Kohlensäure des letztern entweicht unter Aufbrausen. Man lasse nun die Lauge 24 Stunden an einem kalten Orte stehen, wo sich die im

Weinstein vorhandene weinsteinsaure Kalkerde *) ausscheidet. Die klare Flüssigkeit bringt man in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäße ins Sandbad, und läßt sie, nach der Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, bis zur Trockniß abdampfen; die trockene Salzmasse wird in gut verwahrten Gläsern aufbewahrt. Einige Vorschriften verwerfen das Abdampfen bis zur Trockne, und verlangen die Krystallisation der Lauge, wobei aber das Ammonium im Überschufs vorhanden seyn muß. Die Krystalle sind mehrentheils geschobene Würfel, doch zuweilen auch vierseitige Säulen, mit zweyflächiger Zuspitzung; sie verwittern an der Luft, und werden mit einem weissen Pulver überzogen; dabei entweicht zugleich das im Überschufs vorhandene Ammonium. Wenn man die erste Methode deshalb verwirft, weil während des Abdampfens das vielleicht im kleinen Überschufs vorhandene Ammonium entweicht, so muß erst entschieden werden, ob dieses in dem Salze vorhanden seyn soll oder nicht.

Dieses Salz ist eine Verbindung der Weinsteinsäure mit zwey verschiedenen alkalischen Stoffen; das Kali liegt nämlich schon in dem Weinstein selbst vorhanden, und das Ammonium ist mit der überschüssigen Säure verbunden. Es hat einen bitterlich kühlenden Geschmack, ist sehr leicht auflöslich im Wasser, und, was viel Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, die Auflösung desselben schimmelt leicht. In der Hitze wird das Salz zersetzt. Das Ammonium verflüchtigt sich, die Säure des Weinstein wird zerlegt, und liefert die Produkte, welche wir schon bei der Kali-Bereitung (65) haben kennen lernen: es bleibt bloß Kali mit Kohle gemengt zurück.

*) Man sehe Kali tartaricum (67).

Man begreift in den Apotheken unter dem Namen *Tartarus solubilis* noch ein anderes Salz, nämlich das *Kali tartaricum* (67); eigentlich kommt aber dieser Name dem hier abgehandelten Salze allein zu; nicht selten wird aber ersteres dafür substituirt, obgleich der Unterschied zwischen beiden Salzen beträchtlich ist, denn ersteres enthält bloß Kali mit Weinstein säure, dieses noch Ammonium. Letzteres läßt sich indess sehr leicht unterscheiden, wenn es auch nicht krystallisirt ist. Mit feuerbeständigen Alkalien, oder gebrannter Kalkerde zusammengerieben, entwickelt sich das Ammonium und giebt sich durch den Geruch zu erkennen.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §, 1015 — 1019.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 810 — 812.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 3ter Theil. 1803.

70) *Tartarus boraxatus. Cremor Tartari solubilis. Borax tartarisata.* (Boraxweinstein. Auflöslicher Weinsteinrahm.)

In einem zinnernen Kessel wird ein Theil Borax (33) in zehn Theilen Wasser aufgelöst. Dieser Auflösung setzt man drey Theile gepülverte Weinsteinkrystalle, oder überhaupt so viel davon zu, bis sich nichts mehr auflösen will. Die filtrirte Auflösung wird nun in einem gläsernen oder porzellanenen Geschirre so weit abgedampft, bis eine kleine Quantität da-

von, auf einen kalten Stein oder andere Körper gebracht, brüchig wird. Man nimmt nun die zähe gummiartige Salzmasse mit einem hölzernen oder hörnernen (nicht eisernen) Spatel heraus, dehnt sie in dünnen Lagen aus, und stellt sie auf den Stubenofen zum völligen Eintrocknen hin. Da sie die Feuchtigkeit ans der Luft sehr stark anzieht, so muß sie sehr schnell zerrieben, und in ganz trockenen Gläsern mit gut passenden Stöpseln aufbewahrt werden. Der Boraxweinstein ist von gelblich weißer Farbe, sehr leicht auflöslich im Wasser, und hat einen auffallend sauren Geschmack; er fühlt sich klebricht an, und zerfließt sehr leicht an der Luft, wobei er im Anfange ein glasartiges Aneehen erhält; man muß ihn zwar in verstopften trockenen Gläsern, aber nicht an einem zu warmen Orte aufbewahren, weil er dann sehr leicht zusammen bakt. Bei seiner Bereitung müssen alle metallene Geräthschaften vermieden werden, weil durch die überschüssige Säure desselben das Metall aufgelöst wird.

Es ist eine sonderbare Erscheinung, daß zwey im Grunde schwer auflösliche Salze (denn der Borax braucht doch immer sechs Theile kochendes Wasser und der Weinstein noch weit mehr) bei ihrer Verbindung ein so leicht auflösliches Salz darstellen. Die Ursachen hiervon sind bis jetzt wohl noch ganz unbekannt, denn daß der Weinstein deshalb auflöslicher werden soll, weil ein Theil seiner Säure mit dem im Borax im Ueberschufs vorhandenen Natrum in Verbindung tritt, ist deshalb gar nicht anzunehmen, weil der mit Natrum gesättigte Weinstein (68) ein nicht zerfließbares, sondern sehr leicht krystallisirbares, Salz liefert; zweitens ist auch die Säure des Weinstein nicht vollkommen gesättigt, dies zeigt der saure Geschmack des Salzes, und endlich ist die Gegenwart des Natrums gar nicht nothwendig, sondern die reine Boraxsäure (33),

welche für sich noch weit schwerer auflöslich als der Borax selbst ist, liefert mit dem Weinstein ein ähnliches Salz. Es wäre wohl interessant, zu untersuchen, ob in diesem Salze die Weinsteinsäure, die Boraxsäure, und das Kali noch ganz unverändert vorhanden lägen oder nicht.

Verfälschungen können mit diesem Salze nicht wohl vorgenommen werden, und es ist Pflicht eines jeden Apothekers, es selbst zu bereiten. Um zu erfahren, ob es vielleicht durch unreinliche Arbeit eisen- oder kupferhaltig ist, darf man zu der Auflösung desselben nur einige Tropfen Blutlauge (31) setzen. Im ersten Falle entsteht ein blauer, im zweiten ein brauner Niederschlag. Übrigens bürgt schon die weiße, wenig ins Gelbe fallende, Farbe für die reinliche Bereitung desselben.

Handbuch der Chemie von P. A. C. Gren, 2ter Theil.
S. 1060 — 1062.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb,
S. 813 und 814.

Hermstädt's Grundriß der allgem. Experimentalchemie,
3ter Theil. 1808.

71) *Natrum phosphoricum*, Alkali minerale phosphoratum, Soda phosphorata. (Phosphorsaures Natron oder Mineralalkali.)

Man verbinde die flüssige Phosphorsäure (28), welche man durch Schwefelsäure aus den Knochen abgeschieden hat, mit reinem kohlensauren Natron, so daß letzteres merklich prädominirt. Es entsteht jederzeit hierbei ein Nieder-

schlag, von welchem die Flüssigkeit durchs Filtrum geschieden wird. Man dampft dieselbe ab, und überläßt sie, wenn sie den gehörigen Grad, der Concentration erreicht hat, der Krystallisation. Der rückständigen nicht krystallisirten Lauge wird nur beim weiteren Abdampfen noch etwas kohlensaures Natrum zugesetzt, welches die Krystallisation befördert.

Diese Vorschrift wird zwar in den mehresten Apotheker-Büchern gegeben, allein man wird hierbei nie ein völlig reines phosphorsaures Natron erhalten, denn es ist schon bei der Bereitung der Phosphorsäure gezeigt worden, daß dieselbe nach der Abscheidung durch die Schwefelsäure aus den Knochen noch Gyps und Kalkerde und übersäuerte phosphorsaure Kalkerde aufgelöst enthält. Bei der Sättigung mit Natron wird zwar so wohl die in dem Gypse vorhandene, als auch die durch die freie Phosphorsäure aufgelöst erhaltene, Kalkerde ausgeschieden, dagegen aber verbindet sich die Schwefelsäure des Gypses mit dem Natrum, und es wird daher jederzeit das auf diese Art bereitete phosphorsaure Natron etwas Glaubersalz enthalten; doch ist dieses bei Anwendung des Salzes als Arzneymittel nicht nachtheilig. Um aber doch ein etwas reineres Salz zu erhalten, könnte man die zur Syrupsdicke abgedampfte Phosphorsäure erst mit Alkohol auf die bei der Phosphorsäure bereits beschriebene Art reinigen, wodurch der Gyps weggeschafft wird.

Das phosphorsaure Natron, wenn es vollkommen neutralisirt ist, krystallisirt nicht, sondern liefert beim Abdunsten eine dem Gummi ähnliche Masse; ist es hingegen mit Natrum übersättigt, so bildet es sehr ausgezeichnete Krystalle, welche aber sehr veränderlich, wegen der verschiedenen Menge des freien Natrums, erscheinen; die gewöhnliche Krystallisation

ist der Rhombus. Die Krystalle beschlagen zwar an der Luft weiß, aber sie zerfallen nicht zu Pulver. Im Wasser sind sie sehr leicht auflöslich, im Weingeiste aber gar nicht. Der Geschmack ist nicht unangenehm, dem des Kochsalzes ähnlich, weshalb es auch jetzt ein beliebtes Laxiermittel ist. Im Feuer schmilzt es mit Verlust seines Krystallisations-Wassers zu einem weißen durchsichtigen Glase, welches im Wasser wieder auflöslich ist, und durch die Krystallisation das vorige Salz wieder darstellt.

Herr D. Hahnemann giebt zur Bereitung dieses Salzes eine andere Vorschrift. Es werden 2 Pfund reines verprasseltes Kochsalz mit einem Pfunde bis zur Trockniss abgerauchter und geschmolzener Phosphorsäure in einem gläsernen Mörser genau gemengt; das Gemenge wird nun in einem porcellanenen Geschirre in Flusß gebracht, und so lange geschmolzen, bis kein aufsteigender salzsaurer Dampf mehr bemerkbar ist, wozu einige Stunden erfordert werden. Hierauf wird die ausgegossene gröblich zerstoßene Masse in 5 Pfund kochenden Wassers aufgelöst und filtrirt. Man dunstet sie nun ab, und stellt sie in den Keller; nachdem sie erkaltet ist, wirft man einen guten Krystall schon fertiges phosphorsaures Natrum hinein, und überläßt sie der Krystallisation. Die nicht krystallisirte Lauge wird von neuem abgedampft und mit etwas kohlensaurem Natrum vermischt, der Krystallisation überlassen, welche man ebenfalls wieder durch Einwerfen eines vorher angeschossenen Krystalls befördern kann, und diese Arbeit wird so oft wiederholt, bis kein bedeutender Anschuß mehr zu erwarten ist. Bei dieser Arbeit verbindet sich die Phosphorsäure mit dem Natrum des Kochsalzes, wodurch die Salzsäure ausgeschieden wird, welche in Dnnstgestalt entweicht; es kann daher diese Arbeit wegen des häufig entweichenden Dunstes für die Lungen schädlich werden, wenn sie

nicht unter einem gut ziehenden Schornsteine vorgenommen wird, und auch dann noch muß sie beschwerlich seyn, denn Zusatz von kohlsaurem Natrum bei der ersten Krystallisation, schreibt Herr D. Hahnemann nicht vor. Das Einwerfen eines Krystalls vom phosphorsaurem Natrum befördert die Krystallisation. Wir finden dies auch bei mehreren Salzen, wenn man z. B. in eine erkaltete bis zum Krystallisationspunkt evaporirte Salpeter- oder Glaubersalzlauge einen regelmäßigen Salpeter- oder Glaubersalzkrystall wirft, so krystallisirt das Salz weit ausgezeichneter und regelmäßiger. Herr Lowitz hat meines Wissens diese Bemerkung zuerst gemacht. Um das phosphorsaure Natrum auf Schwefelsäure zu untersuchen, muß die Auflösung vorher vollkommen mit reiner Salpetersäure oder Essigsäure gesättigt werden. Hierauf setzt man einige Tropfen Salpeter oder salzsaure Barytauflösung (82) zu, welche, wenn sie eine Trübung oder Niederschlag bewirkt, die Schwefelsäure anzeigt. Essigsäure Baryterde darf hier nicht angewendet weil dieselbe durch die Phosphorsäure auf jeden Fall zerlegt wird, und einen Niederschlag hervor bringt, denn die phosphorsaure Baryterde ist ebenfalls sehr schwer auflöslich, hingegen hat die Salpeter- und Salzsäure eine nähere Verwandtschaft zu der Baryterde als die Phosphorsäure, und es werden diese Auflösungen nur durch die Schwefelsäure zerlegt; übrigens ist schon erwähnt, daß ein geringer Glaubersalzgehalt bei der medizinischen Anwendung nicht nachtheilig ist, und er wird sich auch jederzeit darin finden, wenn zur Bereitung nicht die reinste, durchs Verbrennen des Phosphors erhaltene, oder die vorher mit Ammonium gereinigte Phosphorsäure angewendet wird.

Pharmacologie von G. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band S. 122.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799 2ten Th. 2te Abth. S. 230.

Handbuch der Apothekerkunst, von J. F. Westrumb, §. 969 und 970.

System. Grundrifs der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 2te Aufl. 1ter Bd. S. 212. etc.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 2ter Theil. 1808.

72) *Natrum carbonicum crystallisatum*, *Alkali minerale crystallisatum*, *Soda depurata*, *Sal Sodae*, *Sal Rochette*. (Krystallisirtes kohlensaures Natron, oder Mineralkali, Sodasalz).

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Natrums, wodurch es sich auch besonders von dem Kali (65) unterscheidet, sind folgende. Es ist im kohlensauren Zustande sehr leicht krystallisirbar, doch erhalten wir es auf den gewöhnlichen Wegen nie vollkommen mit Kohlensäure gesättigt; hierin stimmt es zwar mit dem Kali überein, aber letzteres zerfließt in diesem Zustande an der Luft, da hingegen das Natron nicht nur leicht krystallisirbar ist, sondern die Krystalle desselben setzen umgekehrt ihr Krystallisationswasser an die Luft ab, und verwittern. Mit den Säuren bildet es leicht krystallisirbare Salze, doch steht es in der Verwandtschaft zu denselben dem Kali nach, und wird durch dieses ausgeschieden. Hierauf gründen sich die verschiedenen Gewinnungsmethoden desselben, wovon ich folgende anführe.

Herr Prof. Göttling hat zuerst eine Methode bekannt gemacht, das Natron aus dem Glaubersalze

abzuscheiden. Man löse 8 Theile krystallisirtes Glaubersalz und drei Theile gereinigtes kohlen-saures Kali in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers auf; man filtrire die Auflösung und überlasse sie an einem kalten Orte der Krystallisation. Es schießt zuerst schwefelsaures Kali (*Tartarus vitriolatus*) an. Die Lauge liefert nach wiederholten Abdampfen immer noch das nämliche Salz, bis dasselbe ziemlich vollkommen ausgeschieden ist, worauf sich das kohlen-saure Natrum krystallisirt. Die erste Krystallisation ist zwar noch mit etwas schwefelsaurem Kali verunreinigt, die nachfolgenden aber sind mehrentheils sehr rein; auch die erste Quantität kann durch nochmaliges Auflösen und Krystallisiren rein dargestellt werden. Wird die Lauge nur langsam und nicht zu stark abgeraucht, so erscheinen die Krystalle als vierseitige Säulen, mit abgestumpften Seitenkanten, und dachförmigen Endflächen; bei übereilter Evaporation hingegen krystallisirt dieses Salz in über einander gehäuften rhomboidalischen Tafeln oder Blättern. Diese Operation gründet sich auf die wechselseitige Zerlegung des Glaubersalzes und des kohlen-sauren Kali's. Die Schwefelsäure des erstern verbindet sich mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali, welches wegen seiner Schwerauflöslichkeit zuerst anschießt. Das aus dem Glaubersalz abgeschiedene Natrum nimmt nun die vorher mit dem Kali verbundene Kohlen-säure in sich auf, und krystallisirt als kohlen-saures Natrum, wegen seiner Leichtauflöslichkeit, erst bei starker Concentration der Lauge, wenn das erste Salz schon größten Theils ausgeschieden ist. Es ist daher diese Methode der Zerlegung des Kochsalzes durch Kali sehr vorzuziehen, weil dort die Auflösbarkeit beider Salze nur wenig verschieden ist. Noch vortheilhafter und geschwinder arbeitet man, wenn man 2 Pfund, nicht krystallisirtes, sondern völlig

trockenes zerfallenes, Glaubersalz mit anderthalb Theilen reinen kohlensauren Kali mengt, das Gemenge in einem bedeckten Tiegel zum Flusse bringt, die fließende Masse in einen eisernen Mörser oder Kessel ausgießt und pülvert. Diese gepülverte Masse übergießt man mit 3 Theilen reinen kochenden Wassers und läßt sie 4 bis 6 Stunden an einem temperirten Orte stehen, während welcher Zeit sie einige Male umgerührt wird. Man scheidet hierauf die überstehende Flüssigkeit von dem unaufgelösten Salz durch Leinwand und stellt sie in die Kälte, wo dann das kohlensaure Natron heraus krystallisirt, und durch wiederholtes Abdampfen gänzlich abgeschieden werden kann. Man hat hierbei den Vortheil, daß das schwefelsaure Kali wegen des wenigen Wassers, welches nur das Natrum auflösen kann, nicht erst durch die Krystallisation abgeschieden werden darf, sondern gleich unaufgelöst zurück bleibt; indess enthält doch der erste Anschuß des Natrums noch etwas davon, und muß daher weiter gereinigt werden.

Aus dem Kochsalze wird das Natrum durch das Kali ebenfalls abgeschieden; es geht dabei die nämliche Wechselzerlegung vor sich, und die Produkte sind kohlensaures Natron und salzsaures Kali (Digestivsalz); allein, wie schon erwähnt, ist die Abscheidung beider Salze schwieriger als im vorigen Falle, und die letzte Krystallisation ist als reines Natrum zu betrachten, indess besteht auch diese die Proben auf Salzsäure nicht. Die Verfahrensart ist folgende. Man löse 16 Theile Kochsalz und 20 Theile reines kohlensaures Kali in 30 bis 32 Theilen kochenden Wassers auf, die Auflösung wird filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Es krystallisirt zuerst eine Quantität Digestivsalz in spiefsichten Krystallen, oder vielmehr in sehr dünnen Säulen; man gießt nun die Lauge ab, und stellt sie

ohne weitere Evaporation an einen kalten Ort, wo nun eine Partie Natrum, aber jederzeit mit noch etwas Digestivsalz, anschießt. Die Lauge wird wiederholtlich abgedampft und man verfährt wie vorher, indem man nämlich zuerst die Krystallisation des Digestivsalzes abwartet, dann die Lauge abgiesst, und an einen etwas kältern Ort bringt, um das Natrum anschießen zu lassen. Es ist schon erwähnt, daß hier keine reine Scheidung bewerkstelligt werden kann, und wenn man auch wirklich das erhaltene krystallisirte Natrum mehrere Male von neuem auflöst, und krystallisiren läßt, denn das Digestivsalz ist viel zu leicht auflöslich, um durch die Krystallisation von dem Natrum rein abgeschieden werden zu können, und über dies gelingt diese Arbeit auch nur im Winter, im Sommer schießt beides zugleich an; es bleibt auch wegen des großen Volumens der Digestivsalzkrystalle sehr viel Natrum daran hängen, und man kann daher nicht einmal das erstere, welches ohne dies wenig gebraucht wird, ohne nochmalige Auflösung und Krystallisation anwenden. Im Großen ist diese Arbeit noch weit schwieriger als im Kleinen. Indefs zu verschiedenen Zwecken anwendbares Natron erhält man wohl, aber niemals reines. Herr van Mons hat diese Gewinnungsmethode des Natrons sehr verbessert; man setzt nämlich der Auflösung ätzenden Kalk zu, dieser entzieht dem Natrum die Kohlensäure und macht es dadurch unkrystallisirbar; man kann also durch das Abdampfen und Krystallisiren alles Digestivsalz ausscheiden und die rückständige Lauge, welche das ätzende Natrum enthält, wird entweder nach der von Hermbstädt angegebenen Methode (65) an einen Ort gestellt, wo sie Kohlensäure wieder anzuziehen Gelegenheit hat, oder man kocht sie bis zur Trockniß ein, mengt die Masse mit Kohlenstaub und glüht sie unter beständigem Umrühren in einem unbedeckten

Schmelztiegel. Gut ist es, wenn die Kohle in hinreichender Menge genommen wird, um das leichte Zusammenfließen des Natrums zu verhüten. Bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft verbrennt hier die Kohle, und es entsteht Kohlensäure, welche sich mit dem Natrum verbindet. Man löst die Masse im Wasser auf, und nach dem Filtriren krystallisirt ziemlich reines kohlensaures Natrum. Doch hat man, ehe man sich dieser Arbeit unterzieht, zu bedenken, daß mit derselben ebenfalls Unannehmlichkeiten verknüpft sind, denn es bleibt entweder in dem rückständigen Oxydbrey eine große Menge Natron hängen, welches man verliert, oder wenn man dieses durch häufiges Auslaugen gewinnen will, so zieht es während der Zeit Kohlensäure an, und es krystallisirt dann doch ein Theil kohlensaures Natron mit dem Digestivsalze zugleich; dennoch ist diese Verfahrungsart der ersten weit vorzuziehen.

Man kann sich auch das kohlen saure Natron verschaffen, wenn man trockenes gröblich zerstoßenes Glaubersalz mit dem vierten Theil seines Gewichts Kohlenstaub zusammen schmelzt, das Gemenge muß, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, auch mit einer Schicht Kohlenstaub bedeckt werden, und der Tiegel darf höchstens auf 2 Drittel damit angefüllt seyn. Man löst die geschmolzene Masse mit Wasser auf, filtrirt sie und stellt sie an einen Ort, wo viel Kohlensäure vorhanden ist, z. B. auf den Boden des Laboratoriums oder in den Keller; man läßt sie hier so lange stehen, bis etwas von der Flüssigkeit mit Säure weder einen Niederschlag giebt, noch Schwefelwassertstoffgas entwickelt. Man sondert hierauf die Lauge von dem Bodensatze, welcher theils Schwefel, theils Kohle ist, ab und evaporirt bis zum Krystallisationspunkte, wo dann in der Kälte kohlen saures Natrum krystallisirt; doch ist dieses selten rein, sondern mehrentheils enthält es auch Glaubersalz. Daß

durch das Zusammenschmelzen des Glaubersalzes mit Kohlenstaub, geschwefeltes Natron entsteht, ist schon bei der geschwefelten Kalkerde (83) und dem geschwefelten Kali (64) gezeigt worden. Beim Austellen der Auflösung an eine viel Kohlensäure haltende Luft zieht das Natron die Kohlensäure an sich, wodurch sowohl der Schwefelwasserstoff als der Schwefel ausgeschieden werden; zugleich wirkt aber auch der Sauerstoff der Luft ein, und verwandelt einen Theil des Schwefels in Schwefelsäure, welche sich mit dem kohlensauren Natron verbindet, und dieses verunreinigt. Um allen Schwefelwasserstoff von dem Natron abzuscheiden, wird eine sehr lange Zeit erfordert, und deshalb wird man auf diesem Wege nur selten ein reines kohlensaures Natron erhalten, und es kann nur zu verschiedenen Arbeiten, z. B. zu Schwefelberäuerungen, nicht aber zum medicinischen Gebrauch, angewendet werden. Das Natron findet sich aufer der Verbindung mit Salzsäure und Schwefelsäure als Kochsalz und Glaubersalz, auch mit Kohlensäure verbunden sehr häufig in der Natur. In Ungarn, in dem Distrikte Debreczin, finden sich einige Seen, aus welchen man, wenn sie ausgetrocknet sind, dieses Salz gewinnt. Es wird in eigenen dazu eingerichteten Fabriken gereinigt, und wir erhalten es unter dem Namen ungarische Soda in sehr reinem Zustande, denn, wenn man dieses trockene feste Salz in Wasser auflöst, und die filtrirte Auflösung zur Krystallisation befördert, so schießt völlig reines kohlensaures Natrum daraus an. In einigen heißen Ländern wittert auch kohlensaures Natrum aus dem Erdboden aus, so wie man auch schon bei uns zuweilen an den Mauern einen Anflug von kohlensaurem Natrum wahrnimmt. Seit dem wir so viele Ausscheidungsmethoden des Natrum kennen, welche ich, um nicht zu weitläufig zu werden, hier übergehen muß, gewinnt

man dasselbe nur selten durch das Auflösen und Krystallisiren der Soda, welche wir aus Spanien und Frankreich erhalten, und deren geringer Gehalt oft die Mühe des Auslaugens nicht vergütet; der Unreinheit des gewonnenen Salzes nicht zu erwähnen. Zwar bereitet man in Aegypten eine sehr gute Soda, sie kommt aber im Handel nicht bis zu uns. Man gewinnt die Soda von mehreren am Meeresstrande wachsenden Pflanzen, welche auch zu diesem Behuf angebauet werden. Das abgemähetete trockene Kraut wird in Bunde gebunden, welche man in Gruben zusammen häuft und anzündet; wenn die Asche derselben nach dem Verbrennen noch glüht, wird sie durchgekrückt, wobey dieselbe einen Anfang des Schmelzens erleidet, und in diesem Zustande erhalten wir sie. Besonders benutzt man hierzu die *Reaumuria vermiculata*, *Salsola Kali*, *Salsola Soda*, *sativa* und *Troglus*, *Mesembryanthemum copticum*, *Chenopodium maritimum*, und einige Arten der *Salicornia*. Die Soda enthält jederzeit fremde Salze beigemischt, besonders aber Glaubersalz, Digestivsalz und Kochsalz, und ihr schwefelichter Geruch, welcher sich beim Anfeuchten zeigt, beweiset, daß ein Theil des Glaubersalzes während des Glühens, durch noch vorhandene unzersetzte Kohle zerlegt, und in geschwefeltes Natrium verwandelt worden ist; deshalb erfordert die Lauge oft mehrere Tage, ehe sie krystallisirt, weil das Natrium noch nicht genug Kohlensäure enthält, um krystallisiren zu können. Das erhaltene Natrium muß noch durch öfteres Auflösen und Krystallisiren gereinigt werden, ehe man es zum Medizinalgebrauch verwenden kann.

Wir mögen das Natron nach irgend einer der bereits angegebenen Methoden gewinnen, so ist es noch nicht vollkommen mit Kohlensäure gesättigt, deun es nimmt weit mehr Kohlensäure in sich auf, als das Kali, und da auch das Kali, wie schon am gehörigen

Orte (65) erwähnt worden ist, in seinem gewöhnlichen Zustande nicht ganz mit Kohlensäure gesättigt ist, so sieht man leicht ein, daß das durch das Kali ausgeschiedene Natrum verhältnißmäßig noch weniger enthalten muß, da es nur die Kohlensäure des Kali's aufzunehmen Gelegenheit hat, ob es gleich eine noch grössere Menge Kohlensäure, als das vollkommen gesättigte Kali enthält, aufzunehmen im Stande ist. Man kann die Sättigung des Natrons mit Kohlensäure auf die schon bei dem Kali beschriebene Art vornehmen; am geschwindesten erreicht man den Zweck im Woulfischen Apparat. Das vollkommen mit Kohlensäure gesättigte Natron unterscheidet sich beträchtlich von dem gewöhnlichen. Es ist im Wasser schwerer auflöslich, und die Auflösung hat einen sehr milden gar nicht alkalischen Geschmack, auch reagirt sie nicht mehr alkalisch. Es geht aber schon beim starken Einkochen dieser Auflösung ein Theil der Kohlensäure wieder fort, und deshalb darf sie nur langsam abgedunstet werden. Man macht jetzt medicinischen Gebrauch von diesem Salze, da man sonst nur das gewöhnliche kohlensaurere Natrum anwendete. In 225 Theilen des ersteren ganz trockenen Salzes sind 100 Theile Kohlensäure enthalten.

An der Luft verliert das krystallisirte Natron, wie schon erwähnt ist, sein Krystallwasser und zerfällt in ein weißes Pulver, welches häufiger als das krystallisirte Salz gebraucht wird. Um es zu erhalten, kann man auch das Salz in einem reinen eisernen Kessel unter beständigem Umrühren so lange über dem Feuer halten, bis dasselbe in ein völlig trockenes weißes Pulver verwandelt ist. Will man es aber an der Luft zerfallen lassen, wobei man es lockerer erhält, so breitet man die Krystalle, in einen bis zwey Zoll hohen Schichten, auf mit Papier belegten

belegten Brettern oder Sieben aus, und stellt diese leicht bedeckt entweder in eine mäßig warme Stube, oder in den Luftzug. Das weiße Pulver wird von den ganzen Stücken durch ein Sieb abgesondert, und letztere von neuem hingestellt.

Das reine kohlen saure Natrum erscheint entweder als ein vollkommen weißes Pulver, oder in farblosen Krystallen. Es darf weder Kochsalz, Digestivsalz, noch Glaubersalz enthalten, so wie es auch, wenn es aus der Soda erhalten wurde, keinen schwefelichten Geruch oder Geschmack haben darf. Auf die beiden ersteren Salze prüft man es, indem man dasselbe vorher mit Essigsäure sättigt und hierauf etwas Silberauflösung (42) zusetzt; es darf kein käsichter Niederschlag entstehen, weil dieser die Gegenwart der Salzsäure beweist. Mit Baryterdenauflösung (26) darf die mit Essigsäure gesättigte Natronauflösung ebenfalls keine Trübung erleiden, weil sie sonst Schwefelsäure enthält; doch ist die genaue Sättigung und sicherer noch die Uebersättigung mit Säure nothwendig, weil sonst das kohlen saure Natrum auf jeden Fall einen Niederschlag mit diesen Auflösungen hervor bringen würde. *)

System. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Bd. S. 419 — 423.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band S. 68.

*) Nach meiner Angabe wird in der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg eine vortreffliche Soda aus Küchensalz bereitet, und aus dieser durchs Auflösen und Krystallisiren ein sehr reines kohlen saures Natron geschieden, welches chemisch rein ist, und sehr wohlfeil, der Zentner für 16 Thaler, verkauft wird. H.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Th. 2te Abtheil. S. 225 — 229.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Götting. 1789. S. 90.

Hermstädt's Grundriss der allgem. Experimentalchemie 2te Aufl. 2ter Bd. S. 23 — 38 und 63.

Hermstädt's Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

73) *Natrum seu Natron aceticum, Soda acetata, Alkali minerale acetatum, Terra foliata Tartari crystallisabilis.* (Essigsäures Natron, essigsäures Mineralalkali, Sodaessigsalz, krystallisirbare Blättererde).

Man sättigt in einem zinnernen oder irdenen Gefäße über dem Feuer eine beliebige Menge kohlen-säures Natron (72) mit destillirtem Essig (34), wobei die aus dem Natrum entbundene Kohlensäure unter Aufschäumen entweicht. Um das Salz schön krystallisirt zu erhalten, thut man aber doch wohl, das Alkali etwas hervor stechen zu lassen. Die filtrirte Lauge wird nun im zinnernen Kessel so weit abgedampft, bis ein auf ein kaltes Blech gebrachter Tropfen nach dem Erkalten Krystallisationspuren zeigt. Zur Erhaltung schöner Krystalle trägt das gelinde Abdampfen viel bei. Man überläßt die Lauge an einem kalten Orte der Krystallisation. Es schießen ausgezeichnete spießsige Krystalle mit gestreiften Seitenflächen an, die, wenn das Natrum in der Lauge prädominirt, an der Luft verwittern. Ihr Geschmack

ist etwas stechend und scharf, im Weingeiste sind sie auflöslich.

Auf eine andere Art kann man dieses Salz durch doppelte Wahlverwandschaft bereiten. Man sättigt reine kohlen saure Kalkerde, wozu sich am besten reiner Kalkspath oder Marmor, in Ermangelung derselben aber auch reine eisenfreie Kreide, schickt, mit destillirtem Essige und dampfe die Flüssigkeit bis auf ein Drittel ein, worauf man sie filtrirt. Das Gewicht der verbrauchten Kalkerde bemerke man genau, und mache nun eine concentrirte Auflösung von zwey Theilen Glaubersalz gegen einen Theil Kalkerde. Beide Auflösungen giesse man kalt zusammen, und zwar die Glaubersalzauflösung in kleinen Portionen zu der ersten, bis weiter kein Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird hierauf abfiltrirt, abgedampft und zur Krystallisation hingestellt; zuerst wird sich noch etwas Gyps auskrystallisiren, und hierauf schießt das essigsäure Natrum an, welches noch mit etwas Gyps verunreinigt ist, von welchem es durch neue Auflösung und Krystallisation befreyt werden muß.

Es verbindet sich bei dieser Operation die Schwefelsäure des Glaubersalzes mit der Kalkerde, wodurch Gyps entsteht, welcher als sehr schwer auflöslich zu Boden fällt. Das Natrum aus dem Glaubersalze tritt nun zu der Essigsäure, und es entsteht essigsäures Natrum, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Doch erhält man bei dieser Methode das Salz selten, und dann nur durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren, ganz rein, theils wegen des mit aufgelösten Gypses, welcher die Krystallisationen verunreinigt, theils wegen des Glaubersalzes, welches, wenn es etwas im Ueberschuß zugesetzt wurde (was nicht leicht zu vermeiden ist), mit dem essigsäuren Natrum zugleich krystallisirt, und gar

nicht durch die Krystallisation abgetrennt werden kann. Ist das Salz bloß zur Destillation der concentrirten Essigsäure (36) bestimmt, so kann diese Gewinnungsmethode ohne Nachtheil befolgt werden; bei seinem arzeneylichen Gebrauch hingegen muß man sich vorher von seiner Reinheit überzeugen, indem man es auf Schwefelsäure und Kalkerde prüft. Ersteres geschieht durch die salzsaure Baryterdenauflösung (26), welche keinen Niederschlag (schwefelsaure Baryterde) hervorbringen darf. Eine Auflösung der Sauerkleesäure (37) oder des Sauerkleesalzes darf ebenfalls keine Trübung bewirken, weil diese die Kalkerde zu erkennen giebt, denn die Sauerkleesäure scheidet die Kalkerde aus allen Verbindungen, und bildet mit ihr einen schwer auflöselichen Niederschlag.

Handbuch der Chemie, von F. A. C. Gren, 2ter Theil. §. 1959.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. §. 778 und 779.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstadt 3ter Theil, 1808.

74) Sapo medicatus, medizinische Seife. Sapones acidi et Starkeyani, saure und Starkeyische Seifen.

Die zum innerlichen Gebrauch bestimmte Seife muß der Apotheker jederzeit selbst bereiten, um von der Reinheit derselben überzeugt zu seyn, da bei ihrer Bereitung in Fabriken nicht immer reines, frisches Öhl angewendet wird, und die Seife daher, nicht nur durch dieses, sondern auch durch das Alter, ranzigt wird. Auch werden in dergleichen An-

stalten die Seifen mehrentheils in kupfernen Kesseln gekocht. Schon das Kochen ist nachtheilig, noch mehr aber das Kupfer, welches von der Seife angegriffen wird. Zur Bereitung einer vollkommen reinen und guten Seife giebt die neue preuss. Pharmacopoe folgende Vorschrift.

Man bereite sich Aetzlauge, indem man einen Theil krystallisirtes kohlessaures Natron (72) in fünf Theilen kochendem Wasser auflöst, zu dieser Auflösung einen Theil reine gebrannte Kalkerde setzt, und alles einige Zeit kochen läßt; man verfhärt hier überhaupt so, wie bei der Bereitung des ätzenden Kali's (19; die klare abfiltrirte Lauge wird nun so weit eingekocht, bis ein Glas, welches genau 6 Unzen Wasser hält, 8 Unzen von der Lauge fassen kann. Man gießt jetzt die Lauge in einen Napf, setzt, nachdem sie erkaltet und gewogen worden ist, 2 Theile feines Baumöhl oder Provenceröhl zu, und rühret alles anhaltend unter einander; die Mischung nimmt eine dickliche Consistenz an; man läßt sie einige Tage stehen, während welcher Zeit sie oft ungerührt werden muß. Man bringt nun die Masse in eine hölzerne oder blecherne mit Papier ausgelegte Kapsel, läßt sie bei mäßiger Wärme völlig austrocknen, und hebt sie in Stücke zerschnitten auf.

Man kann die Seife zwar geschwinder bereiten, wenn man gleich die Aetzlauge, wenn sie den gehörigen Grad der Concentration hat, der gewöhnlich dadurch bestimmt wird, daß ein Ey darauf schwimmt, mit dem Öhl bis zur genauen Vereinigung und dicklichen Consistenz kocht, worauf man sie ausgießt und wie gewöhnlich trocknet. Allein das Öhl erleidet hierbei schon einen Anfang der Zersetzung und eine so bereitete Seife wird leicht ranzigt; wollte man sie aber doch so bereiten, so dürfen wenigstens

keine andere als unglasurte irdene, oder zinnerne, Gefäße angewendet werden.

Das ätzende Natron giebt mit denjenigen Öhlen, welche in der Kälte leicht erstarren, wie z. B. das Baumöhl, sehr feste Seifen; andere Öhle, welche an der Luft leicht austrocknen, wie das Leinöl, Mohnöl u. m., geben nur dann feste Seifen, wenn sie mit Öhlen der ersten Art gemischt sind. Das Kali bildet, so wohl mit den thierischen Fetten, als mit den Öhlen, nur schmierige Seifen, welches durch die große Verwandtschaft des Kali zu dem Wasser erklärbar wird, wodurch das vollkommene Austrocknen der Seife verhindert wird. Doch bedient man sich in Deutschland, besonders zur Verfertigung der gemeinen Waschseife, immer nur des Kali's, indem man die mit Kalk ätzend gemachte Holzaschenlauge anwendet, gleichwohl ist diese Seife hart; dieß beruht aber auf einem Zusatze von Kochsalz. Die Seifensieder kochen nämlich das Fett mit der ätzenden Holzaschenlauge nicht bis zur Consistenz, sondern bloß bis zur innigen Vereinigung, worauf sie Kochsalz zusetzen; dieses wird durch das ätzende Kali zersetzt, welches sich mit der Salzsäure verbindet, das Natron wird ausgeschieden und geht nun mit dem Öhl in Verbindung, woraus eine feste Seife entsteht. Das entstandene salzsaure Kali bleibt aber größtentheils auch mit der Seife gemengt, und hat noch den Nutzen, daß es die Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfließen; es ertheilt also der Seife noch mehr Festigkeit. Die reinste im Handel vorkommende Seife ist die alikantische (*Sapo alicantinus*). Sie wird aus reinem Sodasalze in Baumöhl bereitet, und zwar kocht man sie in steinernen Kesseln, dennoch aber darf sie nicht zum medizinischen Gebrauch angewendet werden, da man nicht von der Reinheit des dazu genommenen Öhls überzeugt ist; über diese wird sie, da sie natürlich in großen Vorräthen be-

reitet wird, alt und wir erhalten sie mehrentheils schon mit ranzichtigem Geruch.

Die bunte venetianische Seife (*Sapo venetus*) wird zwar auch aus Natron und Sodasalz bereitet, doch kennt man noch die Ursache ihrer bunten Flecke nicht. Einige glauben, sie werde durch Eisenkalk, gelbe Erde und Indigoauflösung gefärbt, andere vermuthen schädliche giftige Zusätze, als Operment und dergleichen; auf keinen Fall aber darf sie, besonders wegen ihrer ranzichten Beschaffenheit, zum innerlichen Gebrauch angewendet werden.

In den Apotheken ist auch die Mandelseife und Cacao-seife (*Sapo amygdalinus, Sapo Butyro Cacao*) officinell; sie wird wie die medizinische bereitet, nur daß zur erstern statt des Baumöhl's Mandelöhl und zur letztern Cacaobutter angewendet wird.

Nur die ätzenden Alkalien sind vermögend, mit den Fetten Seife zu bilden, die kohlen-sauren nicht, und wenn diese mit den Öhlen eine unvollkommene Verbindung darstellen, so ist das ein Beweis, daß sie nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt sind. Hingegen verbinden sich nicht nur die Fette und fetten Öhle mit den ätzenden Alkalien, sondern auch die ätherischen Öhle und die Harze. Besonders ist eine Verbindung des Terpenthinöhl's mit ätzendem Natron unter dem Namen Starkeysche Seife (*Sapo Starkeyanus, seu terebinthinatus*) bekannt, welche man durch das Zusammenreiben von heißem gepulverten ätzenden Natrum mit Terpenthinöhl erhält; um das überflüssige Natrum wegzuschaffen, löst man die Mischung in Weingeist auf, und zieht denselben aus einer Retorte wieder davon ab. Man irrt sich sehr, wenn man hier eine wahre Verbindung des Terpenthinöhl's mit dem Natrum vermuthet. Das Öhl ist als solches gar nicht mehr vorhanden, sondern es ist in

den Zustand des Harzes übergegangen, und man erhält eine von dieser gar nicht verschiedene Seife, wenn man statt des Terpenthinöhl's den venetischen Terpenthin selbst anwendet. Auch die Verbindungen der Harze mit den ätzenden Alkalien sind officinell, wovon die Guajakseife (*Sapo Guajacinus*) ein Beispiel giebt. Man kocht fein gepulvertes Guajakharz mit Aetzlauge, bis diese nichts mehr davon auflöst, die durchgeseibete seifenhafte Flüssigkeit wird zur Pillenmasseconsistenz abgeraucht.

Man hat nun noch eine andere Art der Seifen, welche unter den Namen saure Seifen (*Sapones acidi*) bekannt sind; sie verdienen aber diesen Namen gar nicht, da sie bei einer gehörigen Bearbeitung nicht sauer schmecken, noch weniger aber sind sie als Seifen zu betrachten, da sie im Grunde nichts anders als durch die Säuren in Harz verwandelte Öhle sind. Als Beispiel wähle ich hier die schwefelsaure Seife; man bereitet sie, indem man zu 2 Theilen reinen Baumöhl in einem gläsernen Mörser nur tropfenweise einen Theil concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren zumischt, es entsteht eine harzähnliche Masse, welche mit Wasser ausgewaschen wird, bis sie allen sauren Geschmack verloren hat. Auf ähnliche Art kann man auch die ätherischen Öhle behandeln; auch wendet man hierzu die Salpetersäure und oxydirte Salzsäure (32) an; in allen diesen Fällen entstehen Harze. Die ätherischen und fetten Öhle unterscheiden sich nämlich besonders von den Harzen durch einen geringern Gehalt an Sauerstoff. Bei der Behandlung mit den hier genannten Säuren entziehen sie denselben einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandeln sich in Harze, welche eine Auflöslichkeit im Wasser zeigen, vom Weingeiste aber vollkommen aufgelöst werden. Die Säuren werden hierbei unvollkommen, sie bleiben aber nicht in der Mischung des Harzes, sondern

werden durch das Auswaschen mit Wasser wieder weggeschafft.

Mich dünkt, die Bereitung dieser so genannten sauren Seifen giebt uns Aufschluß über die Entstehung der alkalischen, wenn wir die Erfahrungen über die Bildung der alkalischen Seifen mit denen über die der sauren in Vergleichung stellen und Schlüsse daraus ziehen. Bei der Behandlung irgend eines Öhls mit einer der bereits genannten Säuren erhalten wir Harze; diese entstehen durch Vermehrung des Sauerstoffs, indem die Öhle den Säuren einen Theil des Sauerstoffs entziehen. Dafs dies der Fall ist, beweist uns die Unvollkommenheit der rückständigen Säure. Aetherische Öhle, wenn sie mit ätzenden Alkalien in Verbindung treten, werden in Harze verwandelt; zur Harzerzeugung gehört Sauerstoff, und diesen konnten sie nur hier von dem Alkali erhalten, denn sonst war kein Körper vorhanden, es ließe sich also hier die Gegenwart des Sauerstoffs in den Alkalien vermuthen. Nun ist aber noch die dritte Erfahrung vorhanden, dafs nämlich die fetten Öhle ebenfalls eine Veränderung erleiden und zwar in so fern, als sie, wenn sie durch den Zusatz einer Säure aus den Seifen wieder abgeschieden werden, im Weingeiste auflöslich sind, sie scheinen also in diesem Zustande zwischen den ätherischen Öhlen und den Harzen mitten inne zu stehen; bei ihrer Annäherung an die Harze mußte aber das Verhältniß des Sauerstoffs in ihnen ebenfalls vergrößert werden; denn wollte man den entgegen gesetzten Fall annehmen, so müßte man zuerst die auf Erfahrung gegründeten Vordersätze widerlegen. Es würde nun aus alle diesem folgen, dafs die Alkalien in der Verbindung mit fetten Öhlen und Harzen in einem sehr veränderten Zustande, so wie diese Körper selbst, vorhanden sind, welches auch der gänzliche Verlust ihrer Aetzbarkeit vermuthen läßt; doch scheint mir diejenige Vorstel-

lungsart nicht richtig, wobei man annimmt, daß die in den Öhlen zuweilen in sehr geringer Menge vorhandenen Pflanzensäuren die Verbindung beider Stoffe bewirken; die Ursache der Verbindung dieser Stoffe ist uns wohl bis jetzt noch völlig unbekannt. Die fetten Seifen sind so wohl im Wasser als im Weingeist vollkommen auflöslich, eben so die Harzseifen. Beide werden durch die Säuren zerlegt, indem diese sich mit dem Alkali verbinden, wodurch das Öl oder das Harz ausgeschieden wird; die Auflöslichkeit des erstern im Weingeiste ist bereits erwähnt. Auch durch die erdigen und metallischen Mittelsalze werden die Seifen zersetzt, die Säure verbindet sich hier ebenfalls mit dem Alkali, und die ausgeschiedenen Erden und Metallkalke bilden mit dem Öhle unauflösliche Verbindungen, welche man als erdige und metallische Seifen betrachten könnte; aus diesem Grunde löst sich auch die Seife nicht vollkommen in dem Brunnenwasser auf, sondern es bilden sich jederzeit Flecken. Dieses Wasser enthält nämlich Gyps aufgelöst, welcher zersetzt wird, indem die Schwefelsäure desselben zu dem Alkali tritt, die Kalkerde hingegen mit dem Fette oder dem Öhle die unauflösliche Kalkseife bildet.

Eine gut bereitete Seife muß einen milden gar nicht ätzenden Geschmack besitzen, weil sonst das Alkali prädominirt; man verbessert diesen Fehler, wenn man noch etwas Öl zusetzt. Sie muß sich vollkommen im Wasser auflösen, ohne Öhlropfen zu hinterlassen, weil sonst das Alkali in zu geringem Verhältniß da ist; sie darf nicht ranzigt riechen, und muß eine reine weiße Farbe haben.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, §. 1235. — 1249.

Pharmacologie von eben demselben, 2ter Theils, 2ter Band, §. 157 — 164.

Apothekerlexicon von D. S. Hahemann, 2ten Theils, 2te Abth. S. 199.

System. Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 2ter Theil. S. 248 — 257.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt 3ter Theil. 1802.

Grundsätze der Kunst, Seife zu sieden etc. von eben demselben, Berlin 1808.

75) *Liquor Ammonii sulphurati.* Spiritus Sulphuris Beguini. (Flüssiges geschwefeltes Ammonium, Beguins flüchtiger Schwefelgeist).

— Man nehme 6 Theile gebrannten Kalk, und lösche ihn mit so vielem Wasser, daß derselbe zu einem weissen feuchten Pulver zerfällt, hierauf menge man zwey Theile Salmiak und einen Theil Schwefel genau darunter, schütte das Gemenge in eine Retorte, und lutire eine Vorlage luftdicht an. Die Retorte, welche ins Sandbad gebracht wird, erhitzt man nur sehr langsam, so wie überhaupt die Feuerung sehr mäßig betrieben werden muß, weil sonst die zu schnell übergehenden Dämpfe des geschwefelten Ammoniums die Gerätschaft leicht zersprengen können. Es geht zuerst eine geringe Menge wenig gefärbter Flüssigkeit über, und hierauf folgen dunkelgelbe stark dampfende Tropfen; wenn diese sparsamer fallen, so verstärkt man das Feuer beträchtlich, bis endlich gar nichts mehr übergeht. Man erhält hier eine sehr concentrirte Auflösung des geschwefelten Ammoniums im Wasser. Sicherer aber arbeitet man, wenn man in der Vorlage gegen einen Theil Salmiak einen halben bis ganzen

Theil Wasser vorschlägt; man erhält hierbei freilich einen weniger concentrirten Liquor, aber man vermeidet das im ersten Falle sehr leichte Zeraprennen der Vorlage, weil hier die besonders zuerst übergehenden elastischen Dämpfe sogleich vom Wasser abgekühlt und eingesogen werden. Auch kann man bei dieser Destillation sehr vortheilhaft den Woulfischen Apparat (32. Anmerk.) anwenden, und man hat dann nicht nöthig, den Kalk mit Wasser zu löschen, sondern er kann hier trocken gepülvert mit dem Salniak und Schwefel gemengt werden. Die Flaschen des Apparats dürfen, wenn man einen concentrirten Liquor haben will, nur wenig Wasser enthalten, und es ist hinreichend, wenn dieses den Boden einige Zoll hoch bedeckt.

Das geschwefelte Ammonium erscheint im Gaszustande, wenn es nicht Gelegenheit hat, sich mit dem Wasser zu verbinden, doch wird es auch vom Weingeiste aufgenommen. Der Geruch der wässerichten Auflösung ist sehr stechend und unangenehm, und gleicht dem der faulenden Eyer, nur daß er weit penetranter ist. An der Luft stößt dieser Liquor, wenn er sehr concentrirt ist, weiße Dämpfe aus, wird derselbe aber noch mit etwas Schwefel digerirt, so löset er denselben auf, und verliert seine dampfende Eigenschaft. Eben so kann man schon bey der Destillation eine nicht dampfende Flüssigkeit erhalten, wenn man die zuerst übergegangene weniger gefärbte Flüssigkeit, welche sehr stark dampft, wegnimmt, und die noch übergehende dunklere für sich allein auffängt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Säure, so entwickelt sich, unter Aufbrausen, Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsaures Gas), und es wird Schwefel niederschlagen.

Wenn man die Aetiologie bei der geschwefelten Kalkerde (83) richtig gefaßt hat, so wird man auch bei der Erklärung dieses Prozesses keine

Schwierigkeiten finden. Das geschwefelte Ammonium besteht aus Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure), Schwefel und Ammonium. Hat man den Kalk mit Wasser gelöscht, so ist die Entstehung des Schwefelwasserstoffs zwar auch durch dieses erklärbar, indem es seinen Sauerstoff an den Schwefel absetzen kann, wodurch ein Theil desselben in Schwefelsäure verwandelt wird; der frey gewordene Wasserstoff hingegen kann mit dem Schwefel den Schwefelwasserstoff bilden, welcher nun, indem er mit dem Ammonium in Verbindung tritt, auch noch einen Theil Schwefel mit demselben in Verbindung bringen kann. Doch ist es wahrscheinlich, daß hier keine Zerlegung des Wassers statt findet, sondern daß ein Theil Ammonium zerlegt wird, indem sein Wasserstoff mit dem Schwefel den Schwefelwasserstoff bildet, welcher nun mit dem noch unzerlegten Ammonium und dem Schwefel die dreifache Verbindung hervor bringt. Beim Zusatze einer Säure verbindet sich das Ammonium mit derselben, es wird der Schwefelwasserstoff ausgeschieden, und der Schwefel, welcher bloß mittelst des Schwefelwasserstoffs in der Verbindung bestehen konnte, wird nun ausgeschieden. Läßt man Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung des ätzenden Ammoniums, (*Liquor Ammonii caustici* No. 21) streichen, so entsteht schwefelwasserstoffenes Ammonium, welches eine farblose Auflösung bildet, beim Zusatze einer Säure wird daraus bloß Schwefelwasserstoffgas ohne Trübung der Flüssigkeit ausgeschieden, weil hier kein überflüssiger, mit dem Wasserstoff nicht verbundener, Schwefel vorhanden war. Die bei der Destillation zuerst übergehende, wenig gefärbte, dampfende Flüssigkeit besteht theils aus freyem ätzenden Ammonium, theils aus schwefelwasserstoffenem Ammonium; geschwefeltes Am-

monium enthält sie wenig oder gar nicht, denn eine zugesetzte Säure bringt darin nur eine schwache Trübung hervor. Die dampfende Eigenschaft derselben rührt von freyem Ammonium her, welches sich verflüchtigt, und zugleich etwas Schwefelwasserstoff mit sich nimmt, diesen setzt es bei der Berührung mit der Luft ab, indem es die Feuchtigkeit aus derselben anzieht, daher der Dampf, welcher von verdichtetem freyen Ammonium und Schwefelwasserstoff herrührt. Ist aber dieses freye Ammonium vollkommen mit Schwefel und Schwefelwasserstoff gesättigt, so dampft es nicht mehr.

Die Güte des *Liquoris Ammonii sulphurati* beruht auf seiner Concentration, welche sich schon aus dem mehr oder minder starken Geruch und seiner dunklen Farbe ergibt. Soll er vollkommen mit Schwefel gesättigt seyn, so darf er bei der Berührung mit der Luft nicht dampfen, doch wird man ihn bei der Destillation nie so erhalten, und er muß, wie schon erwähnt ist, noch mit Schwefel digerirt werden. Man bewahrt ihn wegen seiner Flüchtigkeit in gut verschlossenen Gläsern auf.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 197.

Dessen Handbuch der Chemie, 1ter Th. §. 605 — 608.

Allgemeines Journal der Chemie, von D. A. N. Scherer, 1ten Bandes, 4tes Heft. S. 379.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

76) *Ammonium muriaticum martiatum.* Flores Salis ammoniaci martiales. Sal ammoniacus martialis. Ferrum ammoniacale. (Eisenhaltiger Salmiak. Eisensalmiakblumen).

Die neue preuss. Pharmacopoe giebt unter allen jetzt vorhandenen Vorschriften zur Bereitung dieses Eisensalzes die zweckmässigste und beste.

Man löse zwei Theile Eisen in einer Mischung aus 2 Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure auf. Die Auflösung geht schon in der Kälte ziemlich lebhaft vor sich, doch kann sie durch wenige Wärme unterstützt werden. Während derselben zeigen sich häufig rothe Dämpfe, welche von entweichendem salpeterhalbsauren Gase (29) herrühren. Nach vollendeter Auflösung werden 12 Theile Salmiak, welche vorher in einer hinlänglichen Menge kochenden Wassers aufgelöst worden, damit gemischt, worauf alles bis zur Trockne abgedampft wird, welches in einem eisernen Kessel geschehen kann, wenn anders die vorher bereitete Eisenauflösung keine überschüssige Säure mehr enthält. Die trockne Masse wird in eine geräumige weithalsige Retorte gebracht, welche ohne Vorlage in einem Sandbade einem Anfangs schwachen, nach und nach bis zum Rothglühen des Retortenbodens verstärkten, Sublimationsfeuer ausgesetzt wird. Die Retorte muß 3 bis 4 Zoll höher mit Sand umschüttet werden, als die in derselben befindliche Masse reicht. Das schwache Feuer im Anfange ist nicht nur deshalb nöthig, um das Zerspringen der Retorte durch die schnelle Erhitzung zu vermeiden, sondern auch um der noch bei der Masse befindlichen Feuchtigkeit zum Verdunsten Zeit zu lassen, weil durch eine zu schnelle Expansion der

Wäſrigkeit die Retorte ebenfalls zersprengt werden kann. Es zeigt ſich bei nach und nach verſtärktem Feuer ein pomeranzenfarbener Anflug in dem obern Theil der Retorte, und es wird endlich bei hinlänglich verſtärkter Hitze alles bis auf einen geringen Rückſtand aufgetrieben. Man hat während der Arbeit darauf zu ſehen, daß durch den aufſteigenden Sublimat der hintere Theil des Retortenhalses, wo der Sublimat ſich am häufigſten anlegt, nicht völlig verſtopft werde, weil ſonſt der durch die Hitze in Dämpfe verwandelte Salmiak die Retorte zersprengen würde. Bei einer weithalsigen Retorte hat man dieſs, wenn die Maſſe nicht zu voluminös iſt, nicht zu befürchten; müſte man aber in Ermangelung einer ſolchen eine enghalsige anwenden, ſo kann man dem Verſtopften dadurch vorbeugen, daß man von Zeit zu Zeit mit einem ſtarken eiſernen vorher erwärmten Drahte die Öffnung ſondirt, und den ſich an einem Orte zu dick anſetzenden Sublimat abſtößt, welches, da der Salmiak ſich jederzeit erſt in dünnen Nadeln abſetzt, welche nur nach und nach durch die Zuſammenhäufung compact werden, ſehr leicht geſchehen kann. Nachdem ſich alles ſublimirt hat, wird die Retorte behutsam zerschlagen; auf dem Boden derſelben findet ſich noch etwas wenigſes einer ſchwarzbraunen Maſſe, welche ſalzsaurer Eiſen iſt. Um bei dem Zerschlagen der Retorte den Sublimat nicht mit Glassplittern zu verunreinigen, iſt folgender Handgriff, deſſen ich mich bei jeder Gelegenheit mit Vortheil bediene, ſehr zu empfehlen. Man erhitzt die Retorte da, wo ſich der Sublimat angeſetzt hat, ſo ſtark als möglich, und hierauf windet man ſchnell einen nassen Leinwandſtreifen ſpiralförmig um dieſelbe herum. Dieſs muß jedoch ſehr geſchwind geſchehen, wenn das Glas noch glühend heiß iſt; allenfalls kann man auch bloß etwas kaltes

Wasser

Wasser darauf gießen. Das Glas zerspringt jetzt gleichförmig ohne Splitter. Das Ablösen der Glasscherben von dem compacten Kuchen hat ebenfalls oft Schwierigkeiten, welchen man entgeht, wenn man denselben mäsig erwärmt, wo sich dann die Glasscherben mit einem Messer ziemlich leicht abstoßen lassen, ohne zu splintern. Im Anfange steigt der Salmiak mit weniger Eisentheilen gemischt auf, als gegen das Ende der Arbeit; dies giebt ihm ein sehr schönes couleurtes Ansehen, welches aber zugleich beweist, daß das Präparat von ungleichem Eisengehalt ist. Es muß daher vor dem Gebrauch zerrieben und gleichförmig gemengt werden.

Die bisher übliche und gewöhnliche Bereitung der eisenhaltigen Salmiakblumen besteht darin, daß man 1 Theil Eisenkalk, wozu der Blutstein (*Lapis haematitis*) anwendbar ist, nach den hierzu sehr verschiedenen Vorschriften mit 4, 8 bis 16 Theilen Salmiak genau mengt, und dieses Gemenge ganz auf die vorher beschriebene Art einer Sublimation unterwirft. Es entbinden sich dabei zuerst ätzendes Ammonium, hierauf steigt der Sublimat auf, und als Rückstand bleibt, wie im vorigen Fall, etwas salzsaurer Eisenkalk. Statt des schon verkalkten Eisens wendet man zuweilen auch metallisches an, und in diesem Fall entbindet sich mit dem Ammonium zugleich Wasserstoffgas.

Herr Apotheker Borberg *) in Nidda giebt eine Methode an, den eisenhaltigen Salmiak durch die Krystallisation zu bereiten. Er mischte 4 Unzen Salmiak, 3 Drachmen Blutstein und 2 Drachmen concentrirte Salzsäure mit Zusatz von einer Unze Wasser in einer Reibschale zusammen, ließ das

*) Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1ter Bd. 2tes Stück, S. 227.

Gemisch in einem gläsernen Gefäß 24 Stunden in gelinder Wärme, löste hierauf die Masse in einer hinlänglichen Menge Wasser auf, filtrirte die Flüssigkeit, und überließ sie der Krystallisation, durch welche er einen sehr schönen krystallisirten eisenhaltigen Salmiak erhielt. Wenn der Salmiak nach dieser Bereitung das Eisen in hinlänglicher Quantität enthält, so würde diese Methode sehr zu empfehlen seyn.

Der eisenhaltige Salmiak ist ein dreyfaches Salz, welches aus Ammonium, Salzsäure, und Eisenkalk besteht, oder mit andern Worten, es ist eine innige Mischung aus Salmiak und salzsaurem Eisenkalk.

Nach der ersten Vorschrift wird dieser salzsaure Eisenkalk durch unmittelbare Auflösung des Eisens in Salzsäure erhalten. Die gegenwärtige Salpetersäure dient bloß zur Oxydation des metallischen Eisens, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs an dasselbe absetzt, wodurch dieses vollkommen oxydirt, und von der Salzsäure aufgelöst wird. Die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure erscheint nun als salpeterhalbsaures Gas, welches entweicht. Die Auflösung stellt also eine Verbindung des vollkommenen Eisenoxyds mit der Salzsäure dar. Diese wird nun mit dem Salmiak in Verbindung gebracht, und um die innigste Vereinigung beider Salze zu bewirken, wird die bis zur Trockne abgerauchte Masse einer Sublimation unterworfen. Der Rückstand, welcher sich auf dem Boden des Sublimirgefäßes findet, ist überflüssiges salzsaures Eisen, welches nicht mit in die Verbindung eingehen konnte; dieses ist sehr leicht auflöslich im Wasser, und zieht sogar die Feuchtigkeit aus der Luft an, wobei es zerfließt, und nichts weiter als eine wässrige Auflösung des salzsauren Eisens darstellt; es war in diesem Zustande ehemals wegen seiner dicklichen Consistenz unter

dem Namen Eisenöl (*Oleum martis*) officinell, und kann auch jetzt zu verschiedenen Eisenpräparaten angewendet werden.

Bei der zweyten Bereitung wird der Salmiak in der Hitze durch das Eisenoxyd zum Theil zersetzt. Das Eisenoxyd verbindet sich mit der Salzsäure, wodurch das Ammonium frey wird, und in Gasform entweicht. Es ist nun ebenfalls ein Gemenge aus Salzsäure, Eisenoxyd und Salmiak entstanden, dessen innige Verbindung durch die Sublimation befördert wird. Eine zu grosse Menge Eisenoxyd ist hierbei nachtheilig, weil dasselbe eine verhältnißmäßige Menge Salmiak zersetzt; wodurch eine sehr überflüssige Quantität salzsaures Eisenoxyd entsteht, welches gar nicht von dem noch vorhandenen unzersetzen Salmiak aufgenommen werden kann. Das meiste bleibt daher als Rückstand auf dem Boden der Retorte. Das Verhältniß von 16 Theilen Salmiak gegen 1 Theil Eisenoxyd ist das zweckmässigste und beste. Wird statt des Eisenoxyds metallisches Eisen genommen, so bedarf dies einer vorhergehenden Oxydation, ehe es von der Salzsäure aufgenommen werden kann. Diese erlangt es durch das Wasser, welches der Salmiak auch noch in seinem sublimirten Zustande enthält. Dieses Wasser setzt seinen Sauerstoff an das metallische Eisen ab, wodurch dieses oxydirt wird und nun mit der im Salmiak enthaltenen Salzsäure in Verbindung treten kan. Der durch die Zersetzung des Wassers frey gewordene Wasserstoff wird durch die Wärme expandirt und entweicht mit dem aus dem Salmiak entbundenen Ammonium zugleich in Gasgestalt.

Die von dem Herrn Borberg empfohlne Bereitungsart ist aus dem schon gesagten leicht erklärbar. Das in dem Gemenge befindliche Eisenoxyd wird von der zugesetzten Salzsäure aufgelöset. Das hierdurch

entstandene salzsaure Eisen tritt mit dem Salmiak in Verbindung, und constituirt den eisenhaltigen Salmiak. Diese letzte Bereitungsart scheint mir in so fern den Vorzug vor den übrigen zu verdienen, weil hierdurch immer ein an Eisengehalt gleichförmiges Salz erhalten werden muß, wenn anders der Salmiak auf diesem Wege so viel salzsaures Eisen in sich aufnehmen im Stande ist, als auf dem Wege der Sublimation. Bei der Sublimation kann deshalb der Eisengehalt nie genau bestimmt werden, weil bei einem etwas länger fortgesetzten Feuer noch salzsaures Eisen aufsteigt, welches sich dem eisenhaltigen Salmiak bloß mechanisch beimengen wird. Durch eine zu früh unterbrochene oder zu lange fortgesetzte Sublimation muß daher das Präparat immer ungleich ausfallen.

Eine fehlerhafte Bereitung des eisenhaltigen Salmiaks kann nur in so fern Statt finden, als er zu viel oder zu wenig Eisen enthält. Seine gewöhnliche Farbe ist ein lebhaftes Orange. Ist dieses sehr licht, so ist der Eisengehalt geringe, da hingegen eine dunkelbraunrothe Farbe einen sehr beträchtlichen Eisengehalt anzeigt; im letztern Fall zieht auch das Salz weit leichter die Feuchtigkeit aus der Luft an sich. Der saffranähnliche Geruch ist dem eisenhaltigen Salmiak eigenthümlich.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Bd. S. 127.

System. Handbuch der Chemie von eben demselben 1795. 2 Theil. §. 3032 — 3034.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt. 2ter Theil. 1801.

77) *Ammonium carbonicum*. Alkali volatile carbonicum, vel siccum. Sal alcali volatile Salfis ammoniaci. (Kohlensaures Ammonium, kohlenſaures Ammoniak, flüchtiges kohlenſaures Laugenſalz, mildes Ammonium).

Man erhält das kohlenſaure Ammonium, wenn man den Salmiak *) mit verſchiedenen kohlenſauren alkalischen Stoffen behandelt. Der Wohlfeilheit wegen wählt man jetzt mehrentheils die Kreide, ſeltener das kohlenſaure Kali im unreinen Zuſtande, als Pottasche. Die neue preuß. Pharmacopoe ſchreibt als ein ſchickliches Verhältniß zwey Theile Kreide und ein Theil Salmiak vor.

Zwey Theile völlig trockne feingeriebene Kreide werden mit einem Theil trocknen pulverisirten Salmiak genau durchs Zusammenreiben gemengt, in eine nicht zu große Retorte gebracht, deren Hals aber ſo weit als möglich ſeyn muß, um mit ihr eine ebenfalls weithalsige Vorlage bequem in Verbindung bringen zu können; der Hals der letztern muß ſo weit ſeyn, daß man mit entblößtem Arm bequem bis auf den Boden derſelben gelangen kann, um das kohlenſaure Ammonium, welches ſich an die Seitenwände der Vorlage oft ſehr feſt anlegt, leicht heraus nehmen zu können. Hat man eine gläſerne Re-

*) Ein in Fabriken bereitetes Produkt; es iſt ein vollkommenes Neutralsalz, welches durch die Verbindung des aus dem faulen Urin, oder andern thierischen Theilen abgeſchiedenen Ammoniums mit Salzsäure erhalten wird. Ein mehreres ſehe man unter folgender Nummer.

torte angewendet, so wird sie ins Sandbad gebracht, und völlig mit Sand umschüttet. Eine irdene Retorte hingegen ist vortheilhafter, weil man diese ins offene Reverberirfeuer bringen kann, wobei viel Feuerung und, wegen der schnelleren Beendigung der Arbeit, auch Zeit erspart wird. Man verbindet die Retorte luftdicht mit der gläsernen Vorlage, welches hier am besten mit einem aus weißem Bolus und Wasser verfertigten Teig geschieht, den man auf Leinwandstreifen streicht, mit diesen die Fugen zwischen Retorte und Vorlage luftdicht belegt, und mit Bindfaden noch fest umschnürt. Man fängt, wie bei jeder Sublimation, wenn das Zerspringen der Gefäße vermieden werden soll, mit gleichförmigen schwachen Feuer an, welches nach und nach verstärkt wird. Die innern Wände der Vorlage werden mit einem weißen Salzanflug bedeckt, welcher immer dichter wird, zugleich geht eine kleine Quantität wässrige Flüssigkeit über, welche von der dem Salmiak und der Kreide noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. So lange noch Ammonium übergeht, ist die Vorlage merklich warm, welches von den aus der Retorte übergehenden Dämpfen herrührt, die in der niedern Temperatur der Vorlage sich verdicken, und als konkretes kohlensaures Ammonium erscheinen, indem sie ihren Wärmesoff an die Vorlage absetzen. So lange also diese, zwar nicht hohe, aber doch von der äußern Luft beträchtlich verschiedene Temperatur der Vorlage statt findet, ist die Arbeit noch nicht beendigt, und sie ist erst dann als beendigt anzusehen, wenn beim starken Glühen der Kapelle oder des untern Theils der irdenen Retorte im Reverberirfeuer die Temperatur der Vorlage nicht beträchtlich erhöht wird, doch darf man diesen Feuergrad nicht eher anwenden, als bis man aus der Menge des schon herüber gegangenen Salzes nur noch auf eine kleine rückständige Quantität schliessen kann, weil sonst durch

die schelle und häufige Entwicklung der Dämpfe die Gefäße zerprengt werden können. Man findet dies schon bei allmählicher Verstärkung des Feuers, wobei die Temperatur der Vorlage zugleich stufenweise erhöht wird, wenn die Arbeit noch nicht beendet ist; in diesem Falle muß die Feuerung sogleich wieder gemäßiget werden. Um sich zu überzeugen, ob während der Arbeit das Lutum völlig luftdicht ist, kann man eine mit starker Salzsäure befeuchtete Glasröhre oder irgend einen andern Körper in die Nähe des Lutums bringen, wo dann, wenn wirklich ein kleiner Theil des dunstförmigen Ammoniums, durch die Fugen dringt, sichtbare weißse Wolken entstehen. Dies beruht darauf, daß die dampfende Salzsäure mit dem dunstförmigen Ammonium einen konkreten sichtbaren Körper, den Salniak, hervorbringt, welcher aber in der Luft äußerst fein zertheilt erscheint. Oft entweicht im Anfange eine so geringe Menge Ammonium, daß es durch den Geruch kaum bemerkbar ist, die Oeffnung erweitert sich aber nach und nach, und es entweicht mehr; man hat also gleich im Anfange auf genaue Verschließung der Oeffnung zu sehen. Doch rührt dies Entweichen, wenn das Lutum vorher sonst völlig luftdicht war, mehrentheils von zu starker Feuerung her, wo die zu häufig übergehenden Dämpfe sich einen Ausweg bahnen. In diesem Fall muß vorher das Feuer gemindert werden, ehe man auf ein genaues Verschließen der Oeffnung denkt.

Nach beendigter Arbeit wird die Gerätschaft aus einander genommen, das kohlen-saure Ammonium von den Seitenwänden der Vorlage abgelöst, und in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt. In der Retorte findet sich salzsaure Kalkerde; hat man aber zur Bereitung des kohlen-sauren Ammoniums Pottasche angewendet, so ist der Rückstand salzsaures Kali.

Der Salmiak besteht aus Ammonium und Salzsäure, die Kreide besteht aus Kalkerde und Kohlensäure; durch eine doppelte Verwandtschaft verwechseln diese Körper ihre Bestandtheile gegenseitig. Die Kalkerde hat in dieser Temperatur eine nähere Verwandtschaft zur Salzsäure als das Ammonium, sie verbindet sich daher mit jener, wodurch salzsäure Kalkerde (*Calcareo muratica*) entsteht. Das Ammonium wird hierdurch abgeschieden; in seinem reinen Zustande erscheint dasselbe aber nicht in konkreter Gestalt, sondern mit Wärmestoff verbunden in Gasform; hier aber wurde mit dem Ammonium zugleich die Kohlensäure aus der Kreide frey, deren Stelle jetzt die Salzsäure einnimmt. Kohlensäure und Ammonium treten daher in Verbindung, und stellen einen konkreten Körper, das kohlen-säure Ammonium, dar. Diese gegenseitige Zersetzung der Kreide und des Salmiaks findet aber nur in hoher Temperatur Statt, in niederer Temperatur zersetzen sie sich nicht, daher bemerkt man auch bei dem Zusammenkommen der Kreide mit dem Salmiak keinen ammonialischen Geruch. Ist zur Entbindung des Ammoniums nicht Kreide, sondern Pottasche, angewendet worden, so verhält es sich anders. Die Pottasche, besteht aus kohlen-säurem Kali und einigen andern fremdartigen Salzen. Kohlen-säures Kali und Salmiak zersetzen sich schon in niederer Temperatur gegenseitig, und beim Zusammenreiben beider zeigt sich der stechende Geruch des frey gewordenen Ammoniums; die Aetiologie ist ganz der vorigen ähnlich. Es verbindet sich die Salzsäure des Salmiaks mit dem Kali, woraus salzsaures Kali (*Kali muriaticum*) entsteht; die aus dem Kali frey gewordene Kohlensäure verbindet sich mit dem freyen Ammonium, wodurch kohlen-säures Ammonium entsteht. Der Rückstand in der Retorte wird daher in diesem Falle salzsaures

Kali mit den der Pottasche vorher beigemischten fremdartigen Salzen seyn.

Ueber die Natur des reinen Ammoniums sehe man die folgende Nummer (*Ammon. carb. pyroaleos.*) nach. Verfälschung kann mit dem kohlen-sauren Ammonium nicht wohl vorgenommen werden. Sollte man es aus Fabriken erhalten, so könnte allenfalls eine Verfälschung desselben mit einem Neutralsalze, z. B. Kochsalz oder Salmiak, Statt finden. Diefs findet man, wenn man dasselbe einer mäßig hohen Temperatur aussetzt, wo sich das kohlen-saure Ammonium gänzlich verflüchtigen muß, das Kochsalz wird zurück bleiben; der Salmiak läßt sich zwar auch verflüchtigen, erfordert aber eine weit höhere Temperatur. Man kann den Rückstand auflösen, und das ihm noch anhängende freye Ammonium mit Essigsäure (34) sättigen, hierauf etwas salpetersaure Silberauflösung (42) zusetzen, welche, im Fall wirklich Salmiak oder Kochsalz zugegen war, einen weissen käsichten Niederschlag hervor bringen wird, indem sich die Salzsäure dieser Neutralsalze mit dem Silber verbindet, woraus salzsaures Silber entsteht.

Die Salpetersäure, welche vorher das Silber aufgelöst enthielt, verbindet sich jetzt mit dem aus dem Kochsalz oder Salmiak ausgeschiedenen Alkali, wodurch entweder salpetersaures Natrium oder salpetersaures Ammonium entsteht, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Das kohlen-saure Ammonium muß trocken und von weißer Farbe seyn.

Pharmacologie von G. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band S. 75.

System. Handbuch der gesammten Chemie von eben demselben, 1794. 1ter Theil. §. 424 — 427.

System. Grundriß der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 2te Aufl. 2ter Bd. S. 33. etc.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstadt, 3ter Theil. etc.

78) Ammonium carbonicum pyrooleosum. Sal cornu Cervi volatile. (Brenzlichtohlichtes Ammonium. Flüchtig es Hirschhornsalz).

Alle thierische Theile, die Fette ausgenommen, liefern, wenn sie einer trocknen Destillation unterworfen werden, kohlen saures Ammonium, welches mit dem zugleich entstehenden empyreumatischen Öhl imprägnirt ist. Ehemals bereitete man dieses Salz nur aus dem Hirschhorn, und davon hat es den damals passenden Namen flüchtiges Hirschhornsalz bis auf unsere Zeiten behalten, es mag nun aus Hirschhorn oder irgend einem andern thierischen Stoff bereitet worden seyn. Man wendet dabei die trockne Destillation am vortheilhaftesten aus einer eisernen tubulirten Retorte an, welche man mit Hirschhorn oder irgend einem andern beliebigen festen thierischen Körper bis zum vierten Theil anfüllt, und hierauf den Tubus mit einem ausgestoßenen Schmelztiegelscherben, oder Sand und Bolus, gefertigten Teige völlig luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverberirofen, 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. Diefs kann nur bei einer tubulirten Vorlage leicht geschehen, wenn man in den Tubus derselben den kürzeren Theil einer zwey-

schenklichten Röhre kittet, deren anderer Theil in ein Gefäß mit Wasser geleitet ist. Doch kann man eine weit bequemere und zweckmäßsigere Vorrichtung, die mit weniger Umständen und Kosten verknüpft ist, mit Vortheil anwenden. Man nimmt eine Kruke, deren obere Oeffnung ungefähr 3 bis 4 Zoll im Durchmesser hat, auf diese Oeffnung wird ein abgesprengter Kolben luftdicht aufgekittet, und in die Mitte des Bauchs der Kruke bohrt man mit einer Feile ein so großes Loch, daß der Hals der Retorte einige Zolle weit in dieselbe hinein geht auf der andern Seite der Kruke wird einige Zolle höher eine Oeffnung gebohrt, in welche das kürzere Ende eine rechtwinklicht gebogenen gläsernen Röhre, welche auch von Eisenblech oder Bley seyn kann, luftdicht eingekittet wird, und in den Boden wird ebenfalls ein Loch gebohrt, welches mit einem Stöpsel verschlossen wird. Am besten thut man, sich dergleichen Kruken bei dem Töpfer zu bestellen, wo man den Vortheil hat, daß an jede Oeffnung zugleich ein anderthalb bis zwey Zoll langer Rand angebracht werden kann, welches besonders bei der Oeffnung zur pneumatischen Röhre, um dieselbe fest einzukitten, vortheilhaft ist. Man kittet nun den Hals der Retorte mit dem schon erwähnten Kitt luftdicht in die Oeffnung der Kruke. Das zweyte Ende der ebenfalls luftdicht eingekitteten pneumatischen Röhre wird in ein Gefäß mit Wasser geleitet, aus welchem man, wenn dergleichen Röhren bei der Hand sind, eine zweyte Röhre leiten kann, welche entweder mit einem Schlauch oder mehreren Röhrenstücken so in Verbindung gesetzt wird, daß dieselben zu einem Fenster des Laboratoriums hinaus geleitet werden können; dies ist zwar nicht wesentlich nothwendig, aber es hat den großen Vortheil, daß der Arbeiter durch den oft äußerst penetranten Gestank, welcher bei dieser Arbeit besonders im Großen Statt findet,

nicht belästigt wird. Wendet man eine eiserne tubulirte Retorte an, so hat man den Vortheil, daß nach beendigter Arbeit und Abkühlung der Tubus geöffnet, die verkohlten Theile heraus genommen, und neue Knochen- oder Hörnerstücke hinein gebracht werden können, ohne daß dabei die zusammen gesetzte Vorlagegerathschaft aus einander genommen werden darf; denn sollte die Kruke zu weit mit Flüssigkeit angefüllt seyn, so kann man diese durch die untere Oeffnung, welche mit dem Stöpsel verschlossen ist, ablassen. Doch kann man, in Ermangelung einer eisernen Retorte, auch eine beschlagene irdene anwenden, und in Ermangelung dieser müßte die Arbeit im Sandbade in einer gläsernen Retorte vorgenommen werden, wobei aber der Aufwand an Feuerungsmaterialien sehr beträchtlich ist.

Man giebt nun im Anfange sehr mäßiges Feuer, und überhaupt arbeitet man weit vortheilhafter, wenn man während der ganzen Arbeit, bis gegen das Ende derselben, die Feuerung mäßig betreibt. Es erscheint in dem auf die Oeffnung der Kruke gestülpten Kolben ein im Anfang weißer Anflug, welcher bei seiner Vermehrung immer mehr ins Gelbe fällt. Zugleich geht eine wässerichte Flüssigkeit nebst einem braunen übel riechenden empyreumatischen Öhl über, welches letztere sich auch besonders bei zu starker Feuerung in dem gläsernen Kolben zeigt, da es sich bei gehörig mäßigem Feuergrade schon unten in der Kruke zu einer tropfbaren Flüssigkeit, welche bei zu großer Hitze dampfförmig in den Kolben steigt, wo sie sich in Tropfen verdichtet, einen beträchtlichen Theil des konkreten sublimirten Salzes auflöst, und bei ihrem Herablaufen in die Kruke dasselbe mit sich nimmt. Gleichmäßige Feuerung gewährt daher auch mehr konkretes Salz. Während der Arbeit entbinden sich Gasarten, welche viel empyreumatisches Öhl in Dunst-

form mit sich wegführen, und dadurch nicht nur den sehr ekelhaften Geruch, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Öhl, veranlassen. Größten Theils kann man dieses verhindern, wenn man diese gasförmige Flüssigkeiten auf die schon beschriebene Art durch Wasser streichen läßt, in welchem das mehreste Öhl sich abkühlt, und in tropfbar flüssiger Form über dem Wasser schwimmt; oft entweicht auch eine nicht unbeträchtliche Menge des Salzes in Dunstform, welches, wie hernach gezeigt werden wird, kohlensaures Ammonium ist; dieses verdichtet sich ebenfalls in der Flüssigkeit, und bleibt in derselben aufgelöst. Bedient man sich des Woulfischen Apparats (32 Anm.), dessen Flaschen halb mit Wasser gefüllt sind, wobei das entwickelte Gas mehrere Male durch eine kalte Flüssigkeit streichen muß, so setzt sich in den Flaschen nicht nur alles Öhl und Ammonium ab, sondern das Gas entweicht auch, ohne den auffallenden unangenehmen Geruch zu verbreiten. Drey mit einander in Verbindung gesetzte Flaschen sind dazu hinlänglich. Schon beim Anfange der Arbeit wird die Kruke beträchtlich warm, und dies bleibt sie bis gegen das Ende derselben, wo sie kälter wird. Die wasserichten und öhlichten Flüssigkeiten gehen nämlich aus der Retorte in Dampfform über, in der Kruke verdichten sie sich zu tropfbaren Flüssigkeiten, wobei Wärmestoff entbunden wird, welcher sich der Kruke mittheilt, so lange diese also mäßig warm ist, kann man auch überzeugt seyn, daß die Destillation noch nicht beendigt ist. Wird die Kruke nach und nach bei unterbrochener Feuerung kälter, so wird das Feuer bis zum Glühen der Retorte verstärkt, und damit so lange fortgefahren, bis die von neuem erwärmte Kruke bei diesem Feuergrade sich wieder abkühlt. Jetzt ist die Destillation als beendigt anzusehen. Man läßt daher alles erkalten, um entweder von neuem frische Knochen oder Hirschhörner in die

tubulirte Retorte zu bringen, oder, im Fall eine irdene angewendet werden mußte, die ganze Geräthschaft aus einander zu nehmen, und die Produkte der Operation zu sammeln.

In der Kruke findet sich eine wässrige mit vielem empyreumatischen Öhl verunreinigte Flüssigkeit *), welche kohlen saures Ammonium aufgelöst enthält. Das empyreumatische Öhl, welches in großer Menge vorhanden ist, hat eine braunlich schwarze Farbe, etwas dickliche Consistenz, einen eigenen brandigen unangenehmen Geruch, und äußerst penetranten Geschmack. In dem auf die Kruke gestülpten gläsernen Kolben findet sich ein ebenfalls mit brandigem Öhl verunreinigtes Salz, welches kohlen saures Ammonium ist. Es stellt das brenzlicht öhlichte kohlen saure Ammonium (*Ammonium carb. pyro oleosum*) dar. Da es aber noch mit zu vielem Öhle nicht gemischt, sondern gemengt ist, so muß es durch eine nochmalige Sublimation gereinigt werden. Diese veranstaltet man am bequemsten in einer Retorte mit Vorlage, welche wie bei der Destillation des kohlen sauren Ammoniuns (77) einen weiten Hals haben muß, um das in der Vorlage angelegte Salz nach beendigter Arbeit bequem heraus bringen zu können. Die Vorlage darf im Verhältniß zur Menge des zu rectificirenden Salzes nicht zu groß seyn, weil sich dieses sonst nicht compact genug anlegt, und nur in sehr dünnen Lagen die ganze innere Fläche der Vorlage bedeckt. Man vermengt das zu reinigende Salz vorher mit gleichen Theilen Holz asche oder Kreide, welche

*) Wird diese Flüssigkeit durch Filtration von dem Öhle geschieden, und in einer Retorte die Hälfte davon abdestillirt, so erhält man den *Liquor Ammonii pyro-oleosi rectificatus* (rectificirter Hirschhorngeist).

das Öl größten Theils verschlucken **). Die Sublimation läßt sich sehr gut, in gläsernen Retorten, im Sandbade vornehmen; das Salz erscheint jetzt mit mehr weißer Farbe, welche aber doch mit der Zeit wieder gelb wird. Es hat jetzt nicht mehr den Geruch nach brandigem Öl, sondern es nähert sich mehr dem ätherischen Öhle (*Oleum animale Dippeli*). Es muß, seiner Flüchtigkeit wegen, in gut verschlossenen Gläsern, welche man mit Blase verbindet, aufbewahrt werden.

Alle thierische Stoffe, ausgenommen die Fette, liefern zwar durch eine trockne Destillation die erwähnten Produkte, allein sie sind nicht alle gleich vortheilhaft anwendbar, wenn es auf die Benutzung der dabei zu erhaltenden Produkte ankommt; so liefern z. B. Klauen, Ziegen- und Ochsenhörner ein äußerst unreines Salz. Das Öl zeigt sich in sehr großer Menge, und dicker Consistenz, und die dabei erhaltene Flüssigkeit kann nur durch wiederholte Destillationen von der großen Menge des ihr innig beigemengten Öhls befreit werden, übrigens ist der Geruch dabei weit unangenehmer und ekelhafter, als von andern thierischen Stoffen. Am besten lassen sich zu dieser Arbeit Hirschhörner, Elfenbeinspäne, und am vortheilhaftesten kleingeshackte nicht ausgekochte Knochen anwenden;

*) Man darf dieß nicht als eine chemische Verbindung des Öhls mit diesen Körpern ansehen; sie saugen bloß das Öl so in sich ein, wie ein Schwamm das Wasser. Ein auffallendes Beispiel giebt hiervon die Thonerde, welche die Fettflecke sehr leicht aus dem Papier, den Kleidungsstücken u. s. w. wegbringt, indem sie das Fett einsaugt. Diese Erden enthalten aber doch das Öl und Fett nur mechanisch beigemischt, denn durch eine hohe Temperatur kann man sie, wenn die Fettigkeiten flüchtig sind, wie z. B. hier das brandige Öl, völlig davon befreien.

denn thierische Theile, z. B. geronnenes Blut, Muskeln, u. s. w. blähen sich bei der Erhitzung sehr auf, steigen oft über, oder zersprengen wohl auch die irdene Retorte.

Da sich dieses Ammonialsalz blofs in so fern von dem unter vorigen Nummer beschriebenen kohlen-sauren Ammonium unterscheidet, als es mit thierisch öhlichten Theilen imprägnirt ist, so läfst sich dasselbe weit vortheilhafter in gröiserer Menge und mit weniger Mühe bereiten, wenn man bei der unter voriger Nummer beschriebenen Bereitung des kohlen-sauren Ammoniums dem Gemenge aus zwey Theilen Kreide, und einem Theil Salmiak, ungefähr den 60 bis 70sten Theil seines ganzen Gewichts, des bei der jetzt beschriebenen Destillation erhaltenen empyreumatischen Öhls zusetzt; dieses geht mit dem kohlen-sauren Ammonium zugleich über, vermischt sich mit demselben, und dieses ist nun von einem durch nochmalige Sublimation erhaltenen Hirschhorn- oder Knochensalze nicht zu unterscheiden.

Das Ammonium wird bei der trocknen Destillation thierischer Theile nicht als Edukt ausgeschieden, sondern es wurde während der Operation erzeugt. Ich halte es nicht für überflüssig, mich etwas weitläufig über die Erzeugung des Ammoniums zu erklären, da dieselbe in verschiedener Hinsicht eine der merkwürdigsten chemischen Operationen ist.

Das Ammonium erzeugt sich bei der Fäulnis aller thierischen Stoffe. Hier eine vollständige Theorie über die faule Gährung zu führen, würde mich viel zu weit führen; daher werde ich mich bemühen, sie in möglichster Kürze und Deutlichkeit aufzustellen.

So weit jetzt unsere Zerlegungskunst der Körper reicht, wissen wir, daß alle verschiedentlich gear- teten thierischen Stoffe den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; hierzu ist noch der Salpeterstoff zu rechnen, welcher einen Hauptbestandtheil der thierischen Körper aus- macht, doch ist er, da er nicht im Fette enthalten ist, zu den allgemein im Thierreiche verbreiteten Stoffen nicht zu rechnen; der Schwefel und Phos- phor sind ebenfalls Bestandtheile des thierischen Körpers. Die soliden Theile, z. B. Knochen, Horn, Muskelfasern u. s. w. enthalten besonders noch Phosphor, Phosphorsäure und kohlen- saure Kalkerde. Zur Fäulnis wird erfordert *): 1) eine nicht zu niedere Temperatur, 2) Zufluß der atmosphärischen Luft, und 3) eine gehörige Menge Feuchtigkeit. Sind diese Bedingungen erfüllt, so geht durch die Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmo- sphärischen Luft, und der Wärme, eine Zersetzung des Körpers vor sich. Der Sauerstoff der atmosphä- rischen Luft wirkt auf die vorhandenen säuerungs- fähigen Stoffe, ob er sich gleich nicht bis zur völli- gen Sättigung damit zu verbinden scheint, denn bloß ein Theil des Kohlenstoffs erscheint völlig mit Sau- erstoff gesättigt, als kohlen- saures Gas, welches bei dem Anfange der Gährung sich zeigt. Ein Theil des Wasserstoffs verbindet sich mit dem Kohlenstoff, mit dem Phosphor und mit dem Schwefel, wodurch drey verschiedene durch die Wärme in Gaszustand versetzte Produkte entstehen, nämlich das gekoh- te Wasserstoffgas, das geschwefelte Wasserstoffgas (27) und gephosphorte Wasserstoffgas. Diese entweichen und verur-

*) Hermbstädt's Grundriß der allgem. Experimentalchemie 2te Aufl. 4ter Theil, etc.

sachen den bei der Fäulung auffallenden ekelhaften Geruch. Der vorhandene Salpeterstoff geht mit einem Theil des Wasserstoffs in Verbindung, woraus das Ammonium entsteht; dieses würde aber nicht in konkreter Form, sondern als Gas erscheinen, wenn es nicht Gelegenheit hätte, Kohlensäure in sich aufzunehmen, daher erscheint es bei dieser Operation auch in kohlensaurem Zustande. Da es hier aber nur nach und nach in sehr kleinen Mengen entstehen kann, welche durch die Wärme und die entweichenden Gasarten größten Theils mit verflüchtigt, und in der Luft vertheilt werden, daher man auch schon in mäßiger Entfernung von einem faulenden thierischen Körper die Gegenwart des Ammoniums bemerken kann, so ist es in der nach beendigter Fäulnis rückständigen Erde nicht mehr zu finden. So werden nach und nach alle vorher in konkreter Form vorhandene Theile des thierischen Körpers verflüchtigt, und es bleibt nichts als etwas kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde übrig.

Durch die trockne Destillation erzeugt sich ebenfalls Ammonium, wenn nämlich der, der Zerlegung unterworfenen, thierischen Körper den Salpeterstoff enthält. Doch sind die übrigen Produkte sehr von den bei der Fäulnis erzeugten verschieden, und wir erhalten bloß das kohlensaure Ammonium, das schon erwähnte brandige Öl und Wasser. Unterwerfen wir die dabei entwickelten Gasarten einer nähern Prüfung, so charakterisiren sie sich, als kohlensaures Gas und gekohltes Wasserstoffgas. Im Rückstande finden wir unzerstörte Kohle und phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde. Diese beiden Operationen der Fäulnis und die trockne Destillation thierischer Körper liefern einen merkwürdigen Beweis, wie mannigfaltig verschiedene Körper durch den Zusammentritt ein und derselben chemisch einfachen Stoffe gebildet werden können, wenn

diese unter verschiedenen Umständen und in verschiedenen, oft wenig differenten, Verhältnissen sich vereinigen. Dieselben Stoffe, welche bei der Fäulnis vorhanden sind, sind auch bei der trocknen Destillation gegenwärtig, nur in verschiednen quantitativen Verhältnissen. Denn bei der Fäulnis ist mehr Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden, da sie ohne Zufluss der Luft und der Gegenwart des Wassers nicht vor sich gehen kann. Bei der trocknen Destillation thierischer Körper verbindet sich ein Theil des im Körper selbst enthaltenen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff, wodurch Kohlensäure entsteht, welche, durch die Wärme in Gasform versetzt, entweicht. Der Wasserstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoff, wodurch Wasser gebildet wird, doch kann wegen Mangel an Sauerstoff nicht aller Wasserstoff vollkommen gesäuert werden; er verbindet sich daher zum Theil auch mit dem Salpeterstoff, welche Verbindung das *Ammonium* darstellt, dieses nimmt Kohlensäure in sich, und erscheint theils als ein konkretes kohlen-saures *Ammonium*, theils wird es von dem entstandenen Wasser aufgelöst. Der Wasserstoff geht nun auch noch mit einem Theil des Kohlenstoffs eine wenig gesäuerte Verbindung ein, die durch den Wärmestoff expandirt das gekohlte Wasserstoffgas darstellt; endlich entsteht noch durch den Zusammentritt eines Theils Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff das brandige Öl. Die in der Retorte rückständige thierische Kohle besteht, wie schon erwähnt ist, aus kohlen-saurer und phosphorsaurer Kalkerde; mit einem beträchtlichen Antheil Kohle verbunden, diese Kohle konnte wegen Mangel an Sauerstoff keine weitere Verbindung eingehen, und blieb daher wegen ihrer Feuerbeständigkeit in der Retorte zurück.

Der berühmte Chemiker Berthollet *) hat, als Produkt der trocknen Destillation thierischer und einiger Pflanzenkörper, auch noch eine eigne Säure entdeckt, welche er *Acide zoonique* **) nennt. Sie findet sich in der Flüssigkeit mit dem Ammonium verbunden, und es wäre zu schliessen, daß sie auch in dem konkreten Ammonium, welches bei dieser Arbeit erhalten wird, vorhanden sey, wenn Berthollet nicht als charakterisirende Eigenschaft derselben angegeben hätte, daß sie mit den Alkalien nicht krystallisirbare Salze bilde. So wohl die trockne Destillation thierischer Stoffe, als die faule Gährung derselben, wendet man in besonders dazu eingerichteten Fabriken zur Bereitung des Salmiaks an. Man läßt z. B. Harn faulen, wobei das erzeugte Ammonium in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Der gefaulte Harn wird einer Destillation unterworfen, bey welcher das Ammonium mit der Flüssigkeit zugleich übergeht. Die Flüssigkeit sättigt man mit Salzsäure, wo sich das Ammonium mit der Säure verbindet; es wird jetzt alles bis zur Trockne abgeraucht, das trockne Salz, welches der Salmiak, (salzsaures Ammonium) (*Ammonium muriaticum*) ist, wird entweder, um es von den noch anhängenden schleimichten thierischen Theilen, welche bei der Destillation mit übergerissen wurden, zu befreien, einer Sublimation unterworfen, wobei diese Theile völlig zerstört werden, oder man löst es von neuem auf, und reinigt es durch die Krystallisation. Hat man das Ammonium durch die trockne Destillation erhalten, so ist zur Reinigung des Salmiaks die Sublimation nothwendig, um denselben von dem noch

*) Allgem. Journ. der Chemie von A. N. Scherer, B. 1ter Heft, 1. S. 197.

**) Herr D. Scherer schlägt für den deutschen Namen zoonische Säure vor.

in großer Menge anhängenden brandichten Öhl zu befreyn, welches durch die bloße Krystallisation nicht leicht geschehen kann. Dem Apotheker ist die Selbstbereitung des Salmiaks in merkantilischer Hinsicht nicht zu empfehlen; da er nur im Großen vortheilhaft bereitet werden kann. Doch ist es wegen der nicht seltenen Verfälschung des Salmiaks mit andern Salzen, so wie auch deshalb, um ihn in größerer Reinheit darzustellen, dem Apotheker Pflicht, den zum innerlichen Gebrauch bestimmten durch eine nochmalige Auflösung und Krystallisation zu reinigen.

Diese nämlichen Fabriken liefern auch oft das Färschhornsalz, oder *Ammonium carb. pyro-oleos.*: und die Prüfungsmittel auf seine Güte und Reinheit sind die nämlichen, welche unter voriger Nummer bei dem kohlensauren Ammonium bereits angeführt worden sind.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 79.

Praktische Verbesserungen pharm. chem. Operationen von D. J. P. A. Gütting, 1789. S. 72 — 90.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstadt 3ter Theil, 1808.

79) Liquor Ammonii carbonici aquosus, Spiritus salis ammoniaci simplex, seu aquosus. (Gemeiner Salmiakgeist, wässriger Salmiakgeist).

Es ist dies bloß eine Auflösung des kohlensauren Ammoniums (77) im Wasser. Man vereinigt die Ausscheidung des Ammoniums aus dem Salmiak

mit der Auflösung desselben in einer Arbeit, indem man bei der Bereitung des kohlensauren Ammoniums Wasser zusetzt. Doch kann die Zerlegung des Salmiaks, aus nachher anzuführenden Gründen, hier nicht mit Kreide unternommen werden, sondern man bedient sich gewöhnlich dazu des kohlensauren Kali's, dessen Stelle auch das Natrum vertreten könnte, wenn dieses nicht kostbarer wäre. Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe ist folgende.

Einen Theil Salmiak und anderthalb Theile kohlensaures Kali übergiesse man in einer Retorte mit vier Theilen gemeinem Wasser. Die Retorte wird ins Sandbad gelegt, und mit einer Vorlage luftdicht verbunden. Man giebt im Anfange schwaches, nach und nach bis zum Kochen der Flüssigkeit verstärktes, Feuer. Das Ammonium, welches flüchtiger als das Wasser ist, geht zum Theil schon vor dem Kochen in Dunstgestalt über, und überzieht die inneren Wände der Vorlage mit einer Salzkruste. Indem aber nach einiger Zeit das Wasser herüber geht, löst es das feste Salz auf; die Destillation wird bis zur Trockene fortgesetzt, und der erhaltene wasserichte Salmiakgeist in gut verbundenen Gläsern aufbewahrt; im Rückstand der Retorte findet sich salzsaures Kali (Digestiv-Salz).

Es ist nicht nothwendig, zur Ausscheidung des Ammoniums gereinigtes Kali anzuwenden; man kann dazu eben so gut auch Pottasche nehmen, nur bleibt dann das salzsaure Kali mit den der Pottasche beygemischten fremden Salzen verunreinigt zurück.

Es verbindet sich bei dieser Operation die Salzsäure des Salmiaks mit dem Kali zu salzsaurem Kali. Aus dem Kali wird die Kohlensäure, und aus dem Salmiak das Ammonium abgeschieden, beide treten zusammen und bilden das kohlensaure Ammonium, welches verflüchtigt und von dem

übergehenden Wasser aufgelöst wird. Man kann dieses Salz zwar, wie bei seiner trockenen Ausscheidung (77) gezeigt worden ist, durch die Zerlegung des Salmiaks mittelst der Kreide gewinnen, aber es wird hierzu eine höhere Temperatur als die des kochenden Wassers erfordert. Hier aber erlaubt das gegenwärtige Wasser keine höhere Temperatur, indem es allen Wärmestoff verschluckt, und dadurch verflüchtigt wird. Man würde daher statt des Salmiakgeistes nur destillirtes Wasser erhalten. Zwar wird, wenn alles Wasser herüber gegangen ist, das trockene Gemenge durch die jetzt stärker werdende Hitze zerlegt und kohlen-saures Ammonium gebildet werden, doch würde diese Methode keine Nachahmung verdienen, weil man mit weniger Feuerungsaufwand das Ammonium trocken sublimiren, und es dann in destillirtem Wasser auflösen könnte. Durch bloßes Zusammenreiben des Salmiaks mit der Kreide geht keine Zerlegung vor sich. Dies geschieht aber mit dem Kali, welches schon während des Mischens das Ammonium entbindet, wie der Geruch zeigt.

Ob das Ammonium in dieser Auflösung völlig mit Kohlensäure gesättigt ist, kann man durch die Vermischung desselben mit vier Theilen höchst rectificirten Weingeist finden. Dieser verbindet sich mit dem Wasser, und das kohlen-saure Ammonium wird ausgeschieden, indem es eine Coagulation der Flüssigkeit bewirkt. War aber auch etwas ätzendes Ammonium (21) vorhanden, so wird dies vom Weingeist aufgelöst erhalten, welcher dann mit grüner Flanone brennt. Ein so ausgeschiedenes kohlen-saures Ammonium wurde sonst *Offa Helmonti* genannt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band S. 76.

Herrnstädts Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie 3ter Theil. 1808.

75) *Liquor Ammonii acetici*, *Spiritus Mindereri*, *Liquor Mindereri*, *Mixtura salina volatilis*, *Spiritus ophthalmicus Mindereri*, (*Essigsäures Ammonium*, *Minderers Geist*.)

Die neue preuss. Pharmacopoe giebt hierzu folgende verbesserte Vorschrift.

Drey Unzen kohlen-säures Ammonium (77) sättige man mit concentrirtem Essig (35). Es werden hierzu gewöhnlich 10 bis 11 Unzen verbraucht. Ist die Flüssigkeit vollkommen gesättigt, daß sie weder das geröthete noch blaue Lackmuspapier verändert, so setze man noch so viel destillirtes Wasser hinzu, daß das ganze 24 Unzen wiegt. Man sieht leicht ein, daß man auf diese Art einen immer gleich concentrirten *Liquor* erhalten muß, da, wie aus der Bereitung des concentrirten Essigs erhellt, auch dieser immer von gleicher Stärke ist. Die gewöhnliche Methode, dieß Medicament zu bereiten, besteht darin, daß man destillirten Essig entweder mit concretem kohlen-säuren Ammonium, oder wohl gar mit *Liquor Ammon. carb. aquos.* (79) sättigt. Aber die sehr geringe Menge der im destillirten Essig vorhandenen Säure, welche noch dazu von so verschiedener Concentration ist, beweist, daß ein so bereiteter *Liquor Ammonii acetici*, nicht nur sehr schwach, sondern auch von sehr verschiedener Stärke seyn muß. Herr Löwe hat eine Methode angegeben, diesen *Liquor* durch doppelte Wahlverwandschaft zu bereiten. Nach ihm werden vier Unzen kohlen-säures Kali mit destillirtem Essig gesättigt; die Flüssigkeit wird bis 36 Unzen abgedampft, und in einer Retorte auf zwey Unzen Salmiak gegossen. Man legt eine Vorlage vor,

verklebt die Fugen genau, und destillirt alles bis zur Trockene über. Das Destillat ist der bezweckte Liquor, welcher aber mehrentheils, wenn die Destillation bis zur völligen Trockene fortgesetzt wurde, etwas brandig riecht, und auch noch freyes Ammonium enthält, welches mit destillirtem Essige vollends gesättigt werden muß. Es verbindet sich bei dieser Operation die Salzsäure des Salmiaks mit dem Kali, hierdurch wird die Essigsäure frey, verbindet sich mit dem ebenfalls frey gewordenen Ammonium zu essigsäurem Ammonium, welches wegen seiner Flüchtigkeit in Verbindung mit den Wasserdämpfen herüber geht, da hingegen das salzsaure Kali in der Retorte zurück bleibt. Doch ist eine schnelle und starke Feuerung nothwendig, und die Flüssigkeit in der Retorte muß immer stark kochen, wenn alles essigsäure Ammonium mit den Wasserdämpfen zugleich übergehen soll; denn bei gelindem Feuer bleibt ein Theil desselben zurück, welcher sich, nachdem alle Flüssigkeit übergegangen ist, sublimirt, und in schönen sternförmig aus einander laufenden Strahlen im Retortenhalse ansetzt. Zugleich aber scheint ein Theil dieses Salzes durch die Hitze zersetzt, und dessen Essigsäure zerstört zu werden. Dies zeigt nicht nur der brandige Geruch des Destillats, sondern auch das mehrentheils schwach gelbbraun gefärbte, in der Retorte rückständige, salzsaure Kali, so wie auch das freye Ammonium, welches fast immer vorhanden ist. Es ist daher die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe dieser letztern weit vorzuziehen.

Das essigsäure Ammonium, welches man bei allen diesen Arbeiten im aufgelösten Zustande erhält, ist auch im Weingeist auflöslich. Es krystallisirt aus seiner wässerichten Auflösung sehr schwer, und ohne Evaporation nur dann, wenn das kohlen-säure Ammonium mit concentrirter Essig-

säure gesättigt, und diese Auflösung in die Kälte gestellt wird. Es schießt in spiefsichten Krystallen an. Will man es durch die Evaporation seiner Auflösung zum Krystallisiren bringen, so ist dieß mit sehr vielem Verlust verknüpft, weil sich ein Theil des Salzes verflüchtigt. Die Krystalle ziehen sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an. Ihr Geschmack ist stechend und etwas urinös, eben so die Auflösung. In concreter Form kann man dieß Salz in wissenschaftlicher Hinsicht am leichtesten und wohlfeilsten darstellen, wenn man einen Theil Salmiak mit zwey Theilen Bleyzucker (55) genau mengt, und einer Sublimation unterwirft; doch erscheint es besonders gegen das Ende der Arbeit wegen der leichten Zersetzbarkeit der Essigsäure mit gelber Farbe. Es verbindet sich hier die Salzsäure mit dem Bleyoxyd zu salzsaurem Bley, die Essigsäure und das Ammonium hingegen bilden das verlangte Salz, welches wegen Mangel an Wäſsrichkeit sich in concreter Gestalt sublimirt.

Ein gut bereiteter *Liquor Ammon. acetici* darf das geröthete Lakmuspapier nicht blau färben, weil sonst freyes Ammonium vorhanden ist. Ist der Liquor vorher etwas erwärmt worden, so darf er das blaue Lakmuspapier auch nicht roth färben, sonst prädominirt die Essigsäure. Doch muß er bei dieser Probe vorher erwärmt werden, weil, wenn derselbe durch die Sättigung des kohlensauren Ammoniums mit Essig erhalten würde, leicht ein Theil der entweichenden Kohlensäure in der Flüssigkeit bleiben könnte, welche nun die Röthung bewirkt, die aber durch die Erwärmung der Flüssigkeit ausgetrieben wird. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien, so wie auch die ätzende Kalkerde, zerlegen dieses Salz, indem sie sich mit der Essigsäure verbinden, wodurch das Ammonium ausgeschieden wird. Umgekehrt wird es auch von den mehresten Säuren zer-

legt, welche sich mit dem Ammonium verbinden und die Essigsäure ausscheiden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, S. 136.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil. §. 1960 — 1962.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

81) *Liquor Ammonii succinici. Liquor cornu Cervi succinatus.* (Bernsteinsäures Ammonium, bernsteinsaurer Hirschhorngest).

Die Bereitung dieses Liquors ist sehr einfach, und ich führe sie bloß deshalb hier an, um die Prüfungsmethoden beybringen zu können, durch welche sich die Echtheit dieses Liquors bestimmen läßt, da derselbe wegen seiner Kostbarkeit bald mit Essigsäure, bald mit Weinsäure (statt der Bernsteinsäure), bereitet wird. Man sättige eine beliebige Quantität rectificirten Hirschhorngest *) mit reiner Bernsteinsäure (41). Wenn die Flüssigkeit so vollkommen gesättigt ist, daß weder das geröthete, noch das blaue Lakmuspapier (55) durch sie verändert wird, filtrire man sie und hebe sie zum Gebrauch auf.

Der Hirschhorngest ist nichts anders, als eine Auflösung des kohlen-sauren Ammoni-ums in Wasser,

*) Die Bereitung desselben ist unter der Nummer: *Ammonium carbonicum pyrooleosum* in einer Anmerkung beige-fügt.

welches noch mit etwas empyreumatischen Öhl imprägnirt ist. Beim Zusatz der Bernsteinsäure verbindet sich dieselbe mit dem Ammonium, die Kohlensäure wird ausgeschieden, und entweicht unter Aufbrausen. Die Flüssigkeit enthält also bernsteinsaures Ammonium aufgelöst, nebst etwas empyreumatischen Öhl aus dem Hirschhorngeiste, und da die Bernsteinsäure nicht immer ganz frey von empyreumatischen Öhl ist, so wird auch etwas Bernsteinöhl in der Flüssigkeit vorhanden seyn.

Mehrere Apotheker bereiten, um die theure Bernsteinsäure zu sparen, diesen Liquor dadurch, daß sie den Hirschhorngeist mit destillirtem Essig sättigen, hierauf einige Tropfen Bernsteinöhl zusetzen, und das ganze überdestilliren; auch setzen sie dem Hirschhorngeiste bei der Rectification einige Tropfen Bernsteinöhl zu, und sättigen ihn dann mit Weinsteinsäure.

Der reine Liquor bildet mit essigsaurem Bley (55) einen Niederschlag (bernsteinsaures Bley). Wird dieser Niederschlag, nachdem man ihn etwas edulcorirt hat, auf eine glühende Kohle gebracht, so verflüchtigt sich die Bernsteinsäure ohne auffallenden Geruch. War aber der Niederschlag durch Weinsteinsäure hervor gebracht (weinsteinsaures Bley), so giebt er auf der Kohle einen Geruch nach verbranntem Weinstein zu erkennen. Ist die Sättigung mit Essigsäure geschehen, so entsteht gar kein Niederschlag.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von
D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1802.

82) *Baryta muriatica*, *Barotes salitus*. *Terra ponderosa muriatica*, seu *salita*. (Salzsaure Baryterde. Salzsaure Schwererde).

Es sind seit der Bekanntwerdung dieses Arzneymittels sehr viele Vorschriften zu dessen Bereitung gegeben worden, wovon ich nur diejenigen aushebe, bei deren Befolgung das Salz im reinsten Zustande dargestellt werden kann.

Die neue Preuss. Pharmacopoe giebt folgende:

Ein Theil Schwerspath (schwefelsaure Baryterde), welcher vor dem Pülvern von allen beigemengten fremden Erz- und Steinarten, die ihn häufig begleiten, befreyet worden ist, wird, nachdem er durch Schlämmen zum feinsten Pulver gebracht worden ist, mit zwey Theilen völlig mit Kohlensäure gesättigtem Kali und vier Theilen Wasser in einem zinnernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel eine Stunde lang gekocht, das verdampfende Wasser wird durch neu hinzu gegossenes ersetzt, so das immer vier Theile desselben gegen einen Theil Schwerspath vorhanden sind. Nach beendigtem Kochen läset man die entstandene kohlen-saure Baryterde absetzen, und giefst die überstehende Flüssigkeit, welche schwefelsaures und noch unzersetztes kohlen-saures Kali aufgelöst enthält, klar ab. Der Bodensatz wird so oft mit kochendem destillirten Wasser ausgewaschen, bis in der zuletzt ausgegossenen Portion desselben durch eine Auflösung der salzsauren Baryterde keine Trübung entsteht. Diese völlig von anhängenden Salztheilen befreyte kohlen-saure Baryterde wird in einem gläsernen Gefäse mit 6 Theilen ihres Gewichts destillirten Wasser übergos-

sen, worauf so lange völlig von Schwefelsäure befreite Salzsäure (31) in kleinen Portionen zugesetzt wird, als noch eine Aufschäumung erfolgt, wobei man sich hüten muß, die Salzsäure im Uebermaß zuzusetzen. Es bleibt etwas unauflöslich, welches noch unzersetzt Schwerspath ist, von welchem die Flüssigkeit durch das Filtrum rein ab geschieden wird. Letztere wird bis zur Trockne abgeraucht, welches, wenn die Salzsäure nicht im Ueberschuß vorhanden ist, ohne Nachtheil im eisernen Kessel geschehen kann.

Die trockne rückständige salzsaure Baryterde wird hierauf in einen hessischen Schmelztiegel gebracht, welcher, nachdem er vorher langsam angewärmt worden ist, einer Hitze ausgesetzt wird, bey welcher die Masse in gleichförmigen Fluß kommt. Nachdem sie eine Zeit lang, ungefähr eine Stunde; geflossen, gieße man sie in einen reinen eisernen Kessel aus. Nach dem Erkalten wird sie in einer vier bis sechsfachen Menge kochenden destillirten Wasser aufgelöst, filtrirt, bis zum Salzhäutchen sehr langsam evaporirt, und an einem kühlen Orte dem Anschuß überlassen. Die Krystalle sind länglichte Tafeln mit abgestumpften Ecken, und wenn die Evaporation sehr langsam geschehen ist, so bilden sie ausgezeichnet schöne Gruppen. Bei den letzten Krystallisationen zeigen sich nadelförmige oder spiefsichtige Krystalle, welche, da sie salzsaure Strontian- und Kalkerde sind, nicht zu den ersten Krystallisationen der reinen salzsauren Schwererde gebracht werden dürfen.

Nur im Allgemeinen bemerke ich, daß die meisten Vorschriften von der hier gegebenen hauptsächlich darin abweichen, daß der Schwerspath nicht mit kohlen saurem Kali gekocht, sondern zusammen geschmolzen wird. Übrigens differiren sie mehrentheils nur in dem Verhältniß des Kali zum Schwerspath. Die älteren Vorschriften erwähnen nichts von

dem Schmelzen der erhaltenen salzsauren Baryterde, welches aber seinen wesentlichen Nutzen hat.

Sehr zu empfehlen ist Herrn Westrumb's Methode, dieses Salz zu bereiten. Ein Theil völlig reiner fein gepülverter Schwerspath wird mit 3 Theilen kohlen-saurem Kali in einem hessischen Tiegel zusammen geschmolzen und eine halbe Stunde lang in gleichförmigen Fiusse erhalten. Man gießt hierauf die fließende Masse aus, läßt sie erkalten, und nachdem sie gepülvert ist, so wird sie so oft mit destillirtem Wasser ausgekocht, bis dieses durch die erwähnte Probe mit salzsaurer Baryterde keinen Salzgehalt mehr zeigt. Die rückständige kohlen-saure Baryterde wird in reiner Salzsäure aufgelöst, die filtrirte Auflösung wird zur Trockne evaporirt, und die rückständige Salzmasse auf die schon beschriebene Art in einem Tiegel geschmolzen, nachdem sie ausgegossen, erkaltet und fein gepülvert ist, wird sie mit ihrem zwölffachen Gewicht höchst rectificirten Weingeist stark ausgekocht, welches, um den verdampfenden Weingeist nicht zu verlieren, in einer Retorte mit Vorlage geschehen kann. Der Weingeist wird hierauf noch kochend heiß von der unaufgelösten Salzmasse durchs Filtrum abgedondert, und das Auskochen der letzteren mit der nämlichen Menge Weingeist noch einmal wiederholt. Das jetzt auf dem Filtrum zurück gebliebene Salz wird nun in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser aufgelöst, welcher Auflösung so lange völlig reines in destillirtem Wasser aufgelöstes kohlen-saures Natrium zugesetzt wird, als dieses noch einen weißen erdigen Niederschlag bewirkt. Nachdem sich derselbe völlig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und ersterer so oft mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis eine Silberauflösung (42) in dem zuletzt abgegossenen Wasser gar keine oder doch wenigstens eine unbedeutende Trübung hervor bringt. Der so gereinigte

trockene Niederschlag stellt eine reine kohlensaure Baryterde dar; diese löst man von neuem in völlig reiner Salzsäure (31) auf, und kocht jetzt die Auflösung, indem man ihr den vierten Theil des Gewichts der in ihr aufgelösten kohlensauren Baryterde an gebrannter Baryterde *) zusetzt, eine kurze Zeit. Die Auflösung wird hierauf verdünnt, filtrirt, evaporirt und der Krystallisation überlassen.

Salzsaure Strontian und Kalkerde kann gegen Ende der Krystallisation hier nicht erscheinen, da sie schon bei der Reinigung der kohlensauren Baryterde weggeschafft wurden.

Man kann sich auch eine sehr reine Baryterde, welche mit der Salzsäure ein völlig reines Salz darstellt, verschaffen, wenn man die unreine, durch kohlensaures Alkali aus dem Schwerspath geschiedene, Erde in rauchender Salpetersäure (29), die mit 8 Theilen Wasser verdünnt ist, auflöst, die Auflösung filtrirt und in einem gläsernen Kolben bis auf den zwölften Theil verdunstet. Es scheidet sich bei dieser Concentration die salpetersaure Baryterde wegen ihrer Schwerauflöslichkeit im Wasser, in kleinen Krystallen aus, da hingegen die vorhandenen fremden Salze

- *) Diese wird bereitet, wenn man die gereinigte kohlensaure Baryterde in einem Tiegel einem starken anhaltenden Glühfeuer ausgesetzt hat; sie verliert hierdurch ihre Kohlensäure und wird dadurch im Wasser auflöslich. Die Ursache ihrer Umänderung hierbei soll hernach erörtert werden, nur so viel merke ich hier an, daß ich, statt der gebrannten, lieber die kohlensaure Baryterde anwenden würde, weil erstere wegen ihrer Auflöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit die salzsaure Baryterde verunreinigen kann, oder sie zieht Kohlensäure aus der Luft, und scheidet sich während der Evaporation aus, welches das mit Verlust verbundene Filtriren der schon concentrirten Flüssigkeit nothwendig macht.

Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Flüssigkeit gesondert, und mit wenigem kaltem destillirten Wasser abgespült. Man löst sie nun in destillirtem Wasser auf, und setzt dieser Auflösung so lange aufgelöstes kohlen-saures Ammonium (79) zu, als sich noch ein Niederschlag, welcher reine kohlen-saure Baryterde ist, bemerkbar macht. Dieser wird durch Auswaschen mit kochendem destillirten Wasser von allen anhängenden Salztheilen befreuet, und kann jetzt als reine kohlen-saure Baryterde zur Bereitung der salz-sauren Baryterde angewendet werden.

Die Natur liefert uns auch eine kohlen-saure Baryterde, welche ihrem ersten Entdecker, dem Doctor Withering, zu Ehren den Namen Witherit erhalten hat. Sie wird jetzt ebenfalls mit vielem Vortheil zur Bereitung der salz-sauren Baryterde angewendet, doch muß das erhaltene Salz durch Schmelzung von den etwa beigemischten fremden Salzen gleichfalls gereinigt werden, wobei man, um ganz sicher zu gehen, nach der Westrumb'schen Methode das geschmolzene Salz noch mit Weingeist auskochen kann. Denn der Witherit enthält gar oft fremde Erz- und Steinarten beigemengt.

Der Schwerspath ist eine Verbindung der Schwefelsäure mit der Baryterde, welche letztere wegen ihres beträchtlichen specifischen Gewichts, das sie mit dem Schwerspath gemein hat, auch Schwereerde genannt wird. Diese Erde steht unter allen übrigen alkalischen Stoffen in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zur Schwefelsäure, oben an. Es scheint daher ein Widerspruch zu seyn, wenn zur Ausscheidung der Baryterde das Kali vorgeschrieben wird. Allein es ist hier auf die doppelte Wahlverwandtschaft Rücksicht zu nehmen, welche bei dieser Zerlegung Statt findet. Aetzendes Kali kann den Schwerspath nicht

zerlegen, denn die Schwefelsäure hat eine größere Verwandtschaft zur Baryterde als zum Kali. Ist letzteres aber mit Kohlensäure gesättigt, so wirkt hier nicht nur die Anziehungskraft des Kali zur Schwefelsäure, sondern auch die der Schwererde zur Kohlensäure, und die Zerlegung geht vor sich, indem schwefelsaures Kali und kohlen saure Baryterde entsteht. Man kann daher die Zerlegung sehr befördern, wenn man völlig mit Kohlensäure gesättigtes Kali anwendet, welches man sich auf den von Hermbstädt angegebenen Wege *) ohne viele Kosten verschaffen kann. Indessen bleibt doch immer ein Theil Schwerspath, man mag die Zerlegung durch Kochen oder Schmelzen vornehmen, unzersetzt. Es wird daher jederzeit bei der Auflösung dieser Erde in Salzsäure, wobei die Kohlensäure entbunden wird, und in Gasform entweicht, ein unauflöslicher Rückstand bleiben, welcher nichts anders als schwefelsaure Baryterde ist. Diese Auflösung der Baryterde in Salzsäure ist aber nichts weniger als rein, denn, wie schon erwähnt ist, bricht der Schwerspath in Gesellschaft vieler metallischen und erdigen Fossile, von welchen er durch mechanische Behandlung nicht leicht zu befreyen ist; auch ist besonders schwefelsaure Kalkerde und Strontinerde demselben oft beigemischt. Sein metallischer Gehalt gehört nicht selten unter die schädlichsten, indem er oft mit Arsenik, Bley und Kupfer bricht; das Eisen findet sich mehrentheils in seiner Mischung. Da diese Dinge in kohlen saurem Kali nicht aufgelöst werden, so müssen sie natürlich in der kohlen sauren Baryterde zurück bleiben, und bei der Auflösung der ersteren in Salzsäure werden sie ebenfalls mit aufgelöst. Es ist ein Hauptunterschied zwischen Erden und Metalloxyden, daß erstere die mit ihnen ver-

*) S. den Artikel kohlen saures Kali (Nro 65).

bundenen Mineralsäuren im Feuer hartnäckig zurück halten, da hingegen die Metalloxyde im Glühfeuer die Säure fahren lassen, und hierauf gründet sich die Reinigungsmethode der salzsauren Baryterde durch starkes Schmelzen; letztere wird hierbei nicht zersetzt, aber die salzsauren Metalloxyde lassen ihre Säure fahren, und werden hierdurch unauflöslich im Wasser, doch nimmt dieses die salzsaure Strontin- und Kalkerde ebenfalls in sich auf, und diese können nur auf die bei der Vorschrift bereits bemerkte Art durch Krystallisation weggeschafft werden, oder noch weit vollkommener, durch das Auskochen des angeschossenen Salzes mit Weingeist.

Das Schmelzen des unreinen Salzes hat zwar seinen entschiedenen Vortheil, denn die metallischen Salze werden dadurch gewiß zerlegt, und der etwa vorhandene Arsenik wird völlig verflüchtigt. Doch ist es möglich, daß während der kurzen Zeit des Schmelzens noch etwas Säure zurück bleibt, wodurch ein kleiner Theil der vorhandenen Metalle ebenfalls wieder mit aufgelöst werden kann; ob dies der Fall sey, erfährt man sehr leicht, wenn die Auflösung mit ätzendem Ammonium (61) geprüft wird; dieses hat eine nähere Verwandtschaft zur Salzsäure als die Metalloxyde, letztere werden daher ausgeschieden, und erscheinen als Niederschläge, doch muß man bei der Prüfung mit dem Ammonium sehr sparsam zu Werke gehen, weil dasselbe, im Überflusse zugesetzt, das etwa vorhandene durch dasselbe gefällte Kupferoxyd wieder auflösen würde (54), und bei der geringen Menge des letztern wird die hierdurch entstandene blaue Farbe in der verdünnten Flüssigkeit wenig oder gar nicht bemerkbar seyn. Das Ammonium muß aber auch völlig von Kohlensäure frey seyn, weil sonst durch die Mitwirkung der Kohlensäure auch die Erden gefällt werden, doch

wird die etwa vorhandene Thonerde durch das ätzende Ammonium ebenfalls ausgeschieden, welcher Umstand hier sehr zu Statten kommt. Zeigt sich nun durch dieses Prüfungsmittel wirklich ein Niederschlag, so kann der metallische und thonerdige Gehalt der ganzen Auflösung durch ätzendes Ammonium abgetrennt werden, wodurch etwas salzsaures Ammonium erzeugt wird, welches wegen seiner Auflöslichkeit im Wasser bey der Krystallisation der salzsauren Baryterde, mit der salzsauren Strontin- und Kalkerde zugleich zurück bleibt. Herrn Westrumb's Methode ist, ob sie gleich weitläufiger und kostbarer ist, dennoch deshalb sehr vortheilhaft, weil durch sie ein völlig reines Salz erhalten werden muß. Bei dem Zusammenschmelzen des Schwerspaths mit dem Kali geht die nämliche schon erwähnte wechselseitige Zerlegung vor sich, nur bleibt weniger Schwerspath unzersetzt. Das Schmelzen der erhaltenen salzsauren Baryterde hat den schon angeführten Zweck; nun aber schlägt Herr Westrumb das Auskochen des geschmolzenen fein gepulverten Salzes mit Weingeist vor, und dieß hat seinen wesentlichen Nutzen, denn der Weingeist löst nicht nur die salzsaure Strontin-, Kalk-, und Thonerde auf, sondern er nimmt auch das etwa noch vorhandene salzsaure Kupfer und Eisenoxyd in sich auf. Man könnte nun jetzt schon die zurück bleibende salzsaure Baryterde für rein erklären, doch geht Herr Westrumb noch weiter, indem die Baryterde aus der salzsauren Auflösung durch Natrum gefällt, ausgüßt, getrocknet, und von neuem in reiner Salzsäure aufgelöst werden soll. Das Kochen dieser Lauge mit Baryterde hat den Zweck, daß die noch vorhandenen Metalloxyde und Erden hierdurch völlig ausgeschieden werden müssen, weil sich die Baryterde mit der Salzsäure verbindet, wodurch erstere gefällt werden. Eine so gereinigte Auflösung der salzsau-

ren Baryterde wird bei der Krystallisation gewiß bis zum kleinsten Theil ein völlig reines Salz liefern.

Die letzte Methode, die Baryterde rein darzustellen, gründet sich auf die Eigenschaft der Salpetersäure, mit derselben ein schwer auflösliches Salz darzustellen. Bei der Auflösung der unreinen kohlen-sauren Baryterde, wobei der Schwerspath zurück bleibt, nimmt die Salpetersäure alle der erstern beigemengte Erden und Metalloxyde in sich auf, sie bildet mit denselben sehr leicht auflösliche Salze. Wird daher die Auflösung bis zum zwölften Theil ihres Volumens abgeraucht, so scheidet sich die salpetersaure Baryterde größten Theils in konkreter Gestalt aus, alle übrige mit der Salpetersäure verbundene Erden und Metalloxyde aber bleiben in der noch vorhandenen Flüssigkeit aufgelöst.

Die nahe Verwandtschaft der Baryterde zur Schwefelsäure qualificirt die leicht auflöslichen Verbindungen derselben mit Säuren, zu den empfindlichsten Reagentien gegen die Schwefelsäure. Diese bildet mit der Baryterde ein völlig unauflösliches Salz, die schwefelsaure Baryterde (wieder hergestellten Schwerspath), welche sich durch die Trübung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Deshalb muß auch zur Auflösung der Barytsalze jederzeit destillirtes Wasser angewendet werden, weil das Brunnenwasser jederzeit aufgelösten Gyps (schwefelsaure Kalkerde) enthält, welcher eine Zersetzung des Barytsalzes bewirkt. Auch die gebrannte Baryterde kann als treffliches Reagens gegen die Schwefelsäure angewendet werden, weil sie wie die Kalkerde in ihrem von Kohlensäure freyen Zustande im Wasser auflöslich ist.

Die salzsaure Baryterde muß von völlig weißer Farbe seyn, weil eine ins Gelbe oder Grüne sich neigende Farbe einen Gehalt an Eisen oder Kupfer

zeigt. An der Luft darf sie nicht feuchten, sonst enthält sie salzsaure Kalk- oder Thonerde. Der mit ihr gekochte Weingeist darf nicht mit karminrother Flamme brennen, denn dieß ist die Eigenschaft der Strontinerde. Völlig von Kohlensäure freyes Ammonium darf, wie schon erwähnt ist, die Auflösung nicht trüben, sonst war Thonerde, Eisen- oder Kupferoxyd zugegen, welches letztere, wenn es in merklicher Quantität vorhanden ist, die Auflösung beim Überschufs des Ammoniums blau färbt. Hahnemanns Weinprobe (27), so wie das geschwefelte Ammonium (75), darf keinen Niederschlag hervorbringen, weil hierdurch Metallgehalt angezeigt wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 95. und 112.

System. Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstadt, 1793. 2ter Theil. S. 487 — 489.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. 3te Abtheil. §. 559 — 562, und 4te Abtheil. §. 738 und 739.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt 3ter Theil. 1802.

83) *Calcareo sulphurata*, Hepar Sulphuris calcareum, seu terrestre. (Geschwefelte Kalkerde, kalkerdige Schwefelleber).

Die neue preuss. Pharmacopoe giebt hierzu folgende Vorschrift.

Zwei Theile reine zu gröblichem Pulver gestosene, gebrannte Kalkerde werden mit einem Theil reinen gepulverten Schwefel gemengt. Hier-

auf wird das Gemenge langsam mit sechzehn Theilen kochenden Wasser auf einen Theil Schwefel übergossen. Wird das Wasser, besonders im Anfange, in kleiner Menge zugegossen, so entsteht eine sehr starke Erhitzung, welche die innige Vereinigung des Schwefels mit der Kalkerde sehr befördert. Die breyartige Masse wird jetzt bis zur völligen Trockne abgeraucht, und in fest verschlossenen Gläsern zum Gebrauch aufbewahrt. — Wenn man kohlen saure Kalkerde mit dem halben Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel eine Viertelstunde lang roth glühen läßt, so erhält man ebenfalls eine geschwefelte Kalkerde. Nur aber muß der Tiegel sehr genau bedeckt, und noch sicherer müssen die Fugen zwischen dem Deckel und Tiegel, bis auf eine kleine Oeffnung, durch welche das sich entwickelnde Gas auströmen kann, mit einem aus Bolus und Sand angekneteten Teig verstrichen werden, damit ein Theil des Schwefels durch Zufluß der Luft nicht verbrannt und in Schwefelsäure verwandelt werden kann.

Auf eine dritte Art kann man die geschwefelte Kalkerde bereiten, wenn man 8 Theile reine schwefelsaure Kalkerde (Gyps) mit 1 Theil Kohlenpulver mengt, und dies Gemenge in einem ebenfalls gut verschlossenen Tiegel eine Viertelstunde lang durchglüht, und die durchgeglühete erkaltete Masse, welche nun nicht mehr schwefelsaure, sondern geschwefelte Kalkerde enthält, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Ehemals hielt man die geschwefelten Alkalien und Erden für eine bloße Verbindung dieser Stoffe mit dem Schwefel. Neuere Versuche aber haben bewiesen, daß diese einfache Verbindung gar nicht möglich sey. Denn völlig trockne Alkalien und Erden und völlig trockner Schwefel gehen keine Verbindung ein. Es ist zu dieser Verbindung jederzeit

der Wasserstoff nöthig, welcher, wie Berthollet *) bewiesen hat, mit dem Schwefel zuerst eine Verbindung eingeht, die wir Schwefelwasserstoff (*hydrogène sulfuré*) oder Hydrothionsäure (*acidum hydrothionicum*) nennen. Diese Verbindung erzeugt sich so wohl, wenn der freye Wasserstoff in Gasform unmittelbar mit schmelzendem Schwefel in Berührung gebracht wird, als auch durch die Zersetzung des bei der Bereitung der geschwefelten Kalkerde gegenwärtigen Wassers. Dieses tritt nämlich seinen Sauerstoff dem Schwefel ab, wodurch Schwefelsäure entsteht, die sich hier mit der Kalkerde, oder in andern Fällen mit der vorhandenen alkalischen Basis, verbindet; der aus dem Wasser frey gewordene Wasserstoff hingegen tritt mit einem Theil des Schwefels in Verbindung, wodurch der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) entsteht, welcher die Eigenschaft hat, sich mit den Alkalien und Erden zu verbinden; dies geschieht auch hier, indem sich der Schwefelwasserstoff mit der Kalkerde verbindet, und schwefelwasserstoffte Kalkerde (*hydrogène sulfuré de chaux*) oder hydrothionsaure Kalkerde (*calcareæ hydrothionica*) entsteht, welche nur die Fähigkeit besitzt, mit dem Schwefel in Verbindung zu gehen, da hingegen ohne den hier zwischen dem Schwefel und der Kalkerde aneignend wirkenden Schwefelwasserstoff keine Verbindung beider möglich ist. Wir haben für diese dreyfache Verbindung der Kalkerde mit dem Schwefel und Schwefelwasserstoff im Deutschen noch keinen passenden Namen, denn der Name geschwefelte Kalkerde, welchen wir dieser Verbindung geben, bezeichnet bloß die Kalkerde und den Schwefel, ohne den Schwefelwasserstoff anzudeuten. Die Fran-

*) Allgem. Journ. der Chemie von A. N. Scherer, B. 1ter Hest. 4. S. 367.

zosen nennen diese Verbindung *sulphure hydrogène de chaux* im Gegensatz der wirklich geschwefelten Kalkerde, von welcher der Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Glühen getrennt ist, welche sie *sulphure de chaux* nennen,

Doch werde ich den Namen geschwefelte Kalkerde hier für die dreyfache Verbindung des Schwefels, Schwefelwasserstoffs und der Kalkerde, aus den schon (27) angeführten Gründen beibehalten. (Richtiger könnte man diese Verbindung im Deutschen hydrothionisirte Schwefelkalkerde, *Calcaria sulphurata hydrothionica*) nennen. H). Aus dem hier Gesagten erklärt sich nun schon die erste Bereitungsart der geschwefelten Kalkerde von selbst. Die gebrannte Kalkerde, welche ihres Krystallisationswassers beraubt worden ist, verbindet sich mit einem Theil des zugesetzten Wassers, wodurch aus demselben eine sehr große Menge Wärmestoff abgeschieden wird, *) die sich nun als freye Wärme

*) Man hat sich lange über die Ursache der Erhitzung gestritten, welche bei der Vermischung der gebrannten Kalkerde mit Wasser Statt findet, bis endlich Hermbstädt durch entscheidende Versuche dargethan hat, daß diese Wärme, welche vorher in dem Wasser als unmerkliche Wärme (s. No. 26. Anm.) vorhanden war, aus demselben frey werde. Die Salze, worunter auch die Kalkerde im kohlen-sauren Zustande zu rechnen ist, enthalten nämlich in ihrem krystallinischen Zustande das Wasser in festem Zustande als Eis, weshalb es auch einige Chemiker Krystallisationseis nennen. Die Kalkerde wurde nun beim Brennen aller ihrer Feuchtigkeit beraubt, und zeigt in diesem wasserfreyen Zustande ein großes Bestreben, sich mit dem Wasser zu verbinden. Wird nun Wasser auf gebrannte Kalkerde gegossen, so verbindet sich die Kalkerde mit einem Theil desselben; dieses Wasser geht aber in den Zustand des Eises über, wodurch aller Wärmestoff, welcher es vorher in tropfbar flüssigem Zustande erhielt,

durch die Erhitzung der Masse bemerkbar macht. Sie befördert hierbei zugleich die Zerlegung des Wassers, bei der Entstehung des Schwefelwasserstoffs und der Schwefelsäure; auch befördert sie die Verbindung der hierdurch entstandenen schwefelwasserstofften (hydrothionsauren) Kalkerde mit dem noch gegenwärtigen Schwefel, wodurch nun erst die geschwefelte Kalkerde entstehen kann. Bei der zweyten Bereitungsart ist die Gegenwart des Wassers eben so unbedingt nöthig, als bei der ersten, und ob wir gleich nicht unmittelbar Wasser hinzubringen, so enthält doch die kohlen-saure Kalkerde, welche jederzeit ein, obgleich für uns zuweilen fast unmerkbares, krystallinisches Gefüge hat, ebenfalls Wasser, so wie auch dem trockensten Schwefel noch Feuchtigkeit anhängt, welche zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs beiträgt. Es geht aber hier keine Vereinigung der kohlen-sauren Kalkerde mit dem Schwefelwasserstoff und dem Schwefel vor sich, sondern die Kohlensäure entweicht in der Glüehitze, die Kalkerde wird ätzend, und geht erst in diesem Zustande jene Verbindung ein. Anders aber verhält sich die Sache beim Glühen des Gypses mit Kohle. Der Gyps kann vorher durchs Brennen von aller Wässrigkeit befreyt seyn, und doch wird diese Verbindung entstehen, weil die gewöhnliche Kohle nie ganz von Wasserstoff frei ist. Die Aetiologie ist folgende. Der Kohlenstoff und Wasserstoff entziehen der im Gyps enthaltenen Schwefelsäure ihren Sauerstoff, es entsteht Kohlensäure mit Wasser, und durch den gänzlichen Verlust an Sauerstoff wird die Schwefelsäure in Schwefel verwandelt. Jetzt sind dieselben Stoffe vorhanden, wie bei den vorigen Operationen. Das entstandene Wasser setzt seinen Sauer-

entbunden wird, und dieser frey gewordene Wärmestoff bewirkt nun die Erhitzung.

stoff an den Schwefel ab, ein kleiner Theil des letztern wird von neuem in Schwefelsäure verwandelt, welche mit der Kalkerde in Verbindung tritt; der frey gewordene Wasserstoff hingegen tritt nun mit dem Schwefel in die Verbindung des Schwefelwasserstoffs, welcher nun wie oben mit der Kalkerde und dem noch freyen Schwefel die dreyfache Verbindung hervor bringt.

Hieraus folgt, daß die Produkte dieser drey verschiedenen Bereitungsarten sich ganz gleich verhalten, und als nähere Bestandtheile enthalten müssen: Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kalkerde.

Die durch die Wasserzersetzung entstandene Schwefelsäure ist aber zur Erzeugung der geschwefelten Kalkerde nicht unbedingt nothwendig, und entsteht hier bloß zufällig. Denn wenn man mit Schwefelwasserstoff verbundene Kalkerde mit Schwefel behandelt, so entsteht ebenfalls geschwefelte Kalkerde, ohne daß eine Schwefelsäure Erzeugung dabei Statt findet, weil hier der Schwefelwasserstoff bereits gebildet ist.

In der Aetiologie bei der Weinprobe (27) ist gezeigt worden, daß, wenn man eine Auflösung des Schwefelwasserstoffs im Wasser der Luft aussetzt, ersterer nicht zersetzt werde, sondern wegen seines Bestrebens, in Gasform zu erscheinen, aus der Flüssigkeit entweiche, und sich mit der atmosphärischen Luft verbinde, ohne von derselben zersetzt zu werden; anders aber verhält es sich, wenn derselbe mit einer alkalischen Basis verbunden ist. Wird z. B. schwefelwasserstoffte (hydrothionsaure) Kalkerde der Luft ausgesetzt, so wirkt der Sauerstoff derselben zuerst auf den Wasserstoff, wodurch Wasser erzeugt wird, und zugleich scheidet sich der vorher mit dem Wasserstoff verbundene Schwefel aus; doch wirkt der Sauerstoff auch auf einen Antheil Schwe-

fel, und verwandelt denselben in schwefelichte Säure, welche nun mit der Kalkerde in Verbindung tritt. Das nämliche findet Statt, wenn geschwefelte Kalkerde der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Der Schwefelwasserstoff erleidet hier die nämliche Zersetzung wie im vorigen Fall, aber es wird hierbei eine weit grössere Menge Schwefel ausgeschieden, weil in dieser Verbindung der Schwefelwasserstoff auch noch bloßen Schwefel mit der Kalkerde in Verbindung erhalten hatte; wird nun dieses Verbindungsmittel zersetzt, so kann natürlich die Verbindung der Kalkerde mit dem Schwefel nicht mehr Statt finden, und letzterer wird ausgeschieden. Den Umstand, daß bei dieser Zersetzung des Schwefelwasserstoffs nicht Schwefelsäure, sondern schwefelichte Säure, gebildet wird, da doch bei der Bereitung der geschwefelten Kalkerde durch die Zersetzung des Wassers Schwefelsäure entsteht, erklärt Barthollet sehr scharfsinnig dadurch, daß im erstern Falle der Sauerstoff aus der Luft genommen werde, wo er dann wegen seines Bestrebens, mit dem Wärmestoff in Verbindung zu bleiben, nicht mit der Intensität auf den Schwefel wirken könne, als im zweyten Falle, wo derselbe aus der Verbindung mit dem Wasserstoff unmittelbar an den Schwefel trete, ohne vorher von der Verwandtschaft zum Wärmestoff afficirt zu werden; es müsse daher im erstern Falle schwefelichte Säure, im zweyten aber Schwefelsäure, entstehen. Die entstandene schwefelichte Säure trägt nun zur weiteren Zersetzung des Schwefelwasserstoffs mit bei, indem sie ihren Sauerstoff an den Wasserstoff abtritt, wodurch der Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff, und derjenige Theil, welcher durch den Verlust an Sauerstoff aus der Verbindung der schwefelichten Säure abgeschieden wurde, abgeschieden wird. Deshalb ist auch die schwefelichte Säure nicht eher als nach völliger Zersetzung der ge-

schwefelten Kalkerde bemerkbar, weil nun zur Zersetzung des zuletzt entstandenen Antheils derselben kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden ist.

Wird die ganz frisch bereitete schwefelwasserstoffte (hydrothionsaure) Kalkerde in aufgelösten oder trockenen Zustande mit einer Säure, welche an den Wasserstoff keinen Sauerstoff abtreten und hierdurch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs bewirken kann, behandelt, so scheidet sich kein Schwefel aus, denn der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem in der Säure vorhandenen Wärmestoff, und entweicht in Gasgestalt: hatte hingegen derselbe vorher schon durch die Einwirkung der Luft eine Zersetzung erlitten, so wird sich etwas Schwefel ausscheiden. Anders aber verhält es sich mit der geschwefelten Kalkerde; die Säure verbindet sich wie im ersten Fall mit der Kalkerde, und der Schwefelwasserstoff entweicht in Gasgestalt, aber der noch in der Verbindung enthaltene Schwefel wird ausgeschieden. Dies ist auch der Fall, wenn dieselbe der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wo nicht nur der Sauerstoff, sondern auch die Kohlensäure zur Zersetzung beiträgt, indem sich letztere mit der Kalkerde verbindet, wodurch der Schwefel und Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden.

Man kann die geschwefelte Kalkerde völlig vom Schwefelwasserstoff befreyen, wenn sie anhaltend geglüht wird, und es bleibt nun blofs der Schwefel mit der Kalkerde zurück. Behandelt man diese Verbindung mit völlig wasserfreyen Säuren, so entbindet sich nach Fourcroy *) kein Schwefelwasserstoffgas, welches zu erwarten ist, da dasselbe schon während des Glühens entwich, und hier wegen Mangels an Wasser die neue Entstehung des Schwefelwasser-

*) Berthollet a. a. O.

stoffs unmöglich ist. Werden hingegen mit Wasser verdünnte Säuren angewendet, so wird der Schwefelwasserstoff von neuem nach der schon hierüber aufgestellten Theorie gebildet, er verbindet sich aber zugleich mit dem Wärmestoff der Säure, und entweicht in Gasgestalt. Ein mehreres über die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs und dessen Eigenschaften sehe man No. 27. 43. 61. 64. 84.

Die geschwefelte Kalkerde ist im Wasser auflösbar, welches schon aus dem vorher Gesagten erhellet. Die Auflösung hat eine zitrongelbe Farbe, und den dem Schwefelwasserstoff eigenthümlichen Geruch nach faulen Eiern. Wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben muß so wohl die trockene geschwefelte Kalkerde, als auch die Auflösung derselben, in völlig luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Obgleich außer der Kalkerde noch mehrere Erden mit dem Schwefel und Schwefelwasserstoff in Verbindung gehen können, so ist bis jetzt doch nur die geschwefelte Kalkerde als Arzeneymittel angewendet worden. Bei ihrer so einfachen Bereitung können wohl nicht füglich Fehler vorkommen. Ihre Güte besteht darin, daß sie durch die Einwirkung der Luft noch wenig oder gar keine Zersetzung erlitten hat. Dies findet man, wenn man sie in Wasser auflöst, und dieser Auflösung eine Säure zusetzt, wovon sich Schwefel ausscheidet, und Schwefelwasserstoffgas, welches sich durch den Geruch bemerkbar macht, entweichen muß. Hat die Auflösung nur eine sehr blaßgelbe Farbe, so ist dies ein Beweis, daß durch die Einwirkung der Luft der größte Theil des Schwefels bereits ausgeschieden ist, und sie muß daher frisch bereitet werden.

System. Handbuch der gesammten Chemie von eben demselben, 1794. 1ter Theil. §. 609 — 613.

Handbuch der Apothekerkunst, von J. F. Westrumb, §. 675 und 676.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von eben demselben. 3ter Theil. 1808.

84) *Calcareo sulphurato stibiata*, *Calx Antimonii cum Sulphure*. (Kalkerdige Spießglanzleber, Hoffmanns Spießglanzalk mit Schwefel).

Nach Hoffmanns Vorschrift werden 10 Theile gebrannte Austerschalen, oder eine andere reine gebrannte Kalkerde, mit vier Theilen fein gepülverten Spießglanz, und drey Theilen reinem Schwefel innig gemengt. Das Gemenge wird in einem Tiegel, auf welchen man einen Deckel mit einem aus Bolus und Sand verfertigten Teig aufkittet, eine Stunde lang mäfsig geglüht. Nach dem Erkalten findet sich das vorher schwarze Gemenge in eine röthlich gelbe Masse verwandelt, welche das verlangte Präparat darstellt. Es wird, nachdem es zerrieben worden, in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man hat sich bei dieser Arbeit sehr vor zu starkem Feuer zu hüten, welches eine Zersetzung des Präparats bewirken kann.

Weit zweckmäfsiger ist die in der neuen Preuss. Pharmacopoe gegebene Vorschrift, nach welcher immer ein gleichförmiges Mittel erhalten werden muß. Es werden 3 Theile reine frisch gebrannte Kalkerde mit einem Theil Spießglanzschwefel (61) genau gemengt. Das Gemenge wird hierauf mit 6 Theilen kochendem Wasser übergossen. Letzteres muß wie bei Bereitung

der geschwefelten Kalkerde (83), nur in kleinen Portionen zugesetzt werden, um eine starke Erhitzung der Masse zu bewirken; nachdem alles Wasser zugesetzt ist, wird die Mischung in einer porzellanenen Schale bis zur vollkommenen Trockne abgeraucht, wo sie dann ein weißgelbes Pulver darstellt, welches in wohl verwahrten Gläsern vor dem Zutritt der Luft bewahrt werden muß.

Dieses Mittel ist eine Verbindung der geschwefelten Kalkerde (83) mit dem Spießglanzschwefel (61); beide sind an ihrem Ort weitläufig abgehandelt worden, so daß auch hier eine Aetiologie überflüssig seyn würde. Ich begnüge mich daher, nur folgendes hinzu zu setzen. Bei der ersten Bereitung wirkt das dem Spießglanz (dessen Bestandtheile Spießglanzmetall und Schwefel sind) und dem Schwefel anhängende Wasser auf das Spießglanzmetall, indem es seinen Sauerstoff an dasselbe absetzt und es oxydirt. Der hierdurch frey gewordene Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel, wodurch Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure) entsteht. Dieser verbindet sich nun so wohl mit dem entstandenen Spießglanzoxyd, als mit der Kalkerde, und diese Verbindungen nehmen nun noch einen Antheil Schwefel in sich auf. Das erhaltene Produkt ist also eine Verbindung der Kalkerde und des Spießglanzoxyds mit Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure) und Schwefel. Durch zu starkes und anhaltendes Glühen wird aber der Schwefelwasserstoff, (die Hydrothionsäure), so wie ein Theil des Schwefels selbst, entweichen, wodurch die Mischung zum Theil zersetzt wird.

Die zweyte Bereitungsart ist ganz derjenigen der geschwefelten Kalkerde (28), welche die neue
preuss.

preufs. Pharmacopoe angeibt, gleich; nur daß hier nicht bloßer Schwefel, sondern auch Spießglanzoxyd und schon gebildeter Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure), vorhanden ist. Das erhaltene Produkt muß von dem nach Hoffmanns Vorschrift erhaltenen beträchtlich verschieden seyn, da hier nur der mit dem Spießglanzoxyd verbundene Schwefel vorhanden ist, welcher nun auch mit der Kalkerde in Verbindung tritt. Hierbei wird derselbe durch das vorhandene Wasser auch noch zum Theil in Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt. Es muß daher diese Verbindung außer einem geringen Antheil Schwefelsäure *) weniger Schwefel und weit mehr Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure) enthalten, als die nach obiger Vorschrift erhaltene, weil in dem Spießglanzschwefel selbst Schwefelwasserstoff (Hydrothionsäure) vorhanden war. Der Unterschied zeigt sich auch schon durch die verschiedene Farbe beider Produkte. Diese Verbindungen sind durch die Einwirkung der Luft zersetzbar, es ist daher nothwendig, sie in fest verschlossenen Gläsern aufzubewahren. Beide sind im Wasser auflösbar, und eine zugesetzte Säure muß aus der Auflösung einen Spießglanzschwefel fällen, und Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsaures Gas) entbinden. Zu dieser Prüfung ist indeß eine Auflösung nicht unbedingt nothwendig, denn auch das trockene Pulver wird, wenn es mit einer mit Wasser

*) Bei der zuerst beschriebenen Operation konnte keine Schwefelsäure entstehen, weil das wenige vorhandene Wasser seinen Sauerstoff nicht an den Schwefel, sondern an das Spießglanzmetall absetze. Hier aber ist letzteres im Spießglanzschwefel schon oxydirt enthalten. Der Sauerstoff des Wassers muß daher auf den Schwefel wirken.

verdünnten Säure übergossen wird, Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsaures Gas) entwickeln, wenn es durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft noch keine beträchtliche Zersetzung erlitten hat.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2te Th. 2ter Bd. S. 365.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abth. §. 1328. 6.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

85) *Magnesia carbonica*, *Magnesia Salis amari*, *Magnesia Edinburgensis*, *Terra amara seu muriatica aërata*, *absorbens mineralis*, *Panacea anglica*. (Kohlensäure Talkerde, Bittererde, Bittersalzerde, kohlensäure Magnesia).

Man scheidet die kohlensäure Bittererde jetzt mehrentheils aus dem Seidschützer Bittersalz ab, indem man dieses durch kohlensaures Kali oder Natron zersetzt. Die ganze Arbeit ist im Grunde sehr einfach, nur sind verschiedene Handgriffe nothwendig, wenn man die *Magnesia* nicht nur in gehöriger Menge, sondern auch von gutem äußeren Ansehen, erhalten will. Die neue preuss. Pharmacopoe schreibt die Anwendung des kohlensauren Natrons vor.

Man löse 10 Theile Bittersalz in 20 Theilen Wasser auf, und filtrire die Auflösung noch kochend heiß; eben so löse man 12 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in 24 Theilen Wasser auf

und filtrire die Auflösung ebenfalls. Man schüttet nun beide Auflösungen noch kochend heiß zusammen, und bringt sie in einem zinnernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen; man entfernt jetzt den Kessel vom Feuer, und sondert die Flüssigkeit von der kohlensauren Bittererde am besten durch einen Spitzbeutel ab. Die zurückbleibende weiße Erde wird noch oft mit kochendem Wasser übergossen und umgerührt, bis dieses endlich geschmacklos abläuft. Die noch feuchte Bittererde wird nun an einen mäßig warmen Ort zum vollkommenen Austrocknen hingestellt; die zuerst von dem Niederschlage geschiedene Flüssigkeit enthält Glaubersalz. Sie kann daher abgedampft und zur Krystallisation befördert werden. Es findet bei dieser Operation eine wechselseitige Zerlegung des Bittersalzes und des kohlensauren Natrons Statt; die Schwefelsäure im ersteren verbindet sich mit dem Natrium zu Glaubersalz, und die hierdurch abgeschiedene Bittererde nimmt die Kohlensäure des Natrons auf und fällt zu Boden. Es ist bei dieser Arbeit unbedingt nothwendig, beide Laugen wenigstens kochend heiß zusammen zu gießen, noch besser aber die durch den Niederschlag verdickte Flüssigkeit ins Kochen zu bringen. Man erhält hierdurch mehr Magnesia, und zwar aus folgenden Gründen. Die kohlensaure Magnesia ist im Wasser sehr schwer auflöslich, und erfordert davon 800 bis 1000 Theile. Ist hingegen die Kohlensäure im Überschuss vorhanden, so löst sie sich weit leichter auf. Wenn man daher in mit Kohlensäure geschwängertes Wasser eine nicht zu große Quantität Bittererde bringt, so löst sie sich vollkommen auf. Auch die kohlensaure Kalkerde zeigt diese Eigenschaft; nur in geringerem Grade: wollte man nun die Fällung der Magnesia kalt vornehmen, so würde ein Theil des aus dem Alkali ent-

bundenen Kohlensäure in dem Wasser bleiben, und eine nicht unbeträchtliche Menge kohlen saure Bittererde aufgelöst erhalten, die nun bei dem Abgießen der Flüssigkeit verloren geht. Man kann sich hier von überzeugen, wenn man eine kalte Auflösung des Bittersalzes mit einer ebenfalls kalten alkalischen Auflösung vermischt. Es wird zwar ein Niederschlag entstehen; wenn man aber die abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt, so steigen Luftblasen aus derselben, und die kohlen saure Bittererde scheidet sich vollends aus, denn die Kohlen säure kann sich nur dann mit dem Wasser verbunden erhalten, wenn dieses eine niedere Temperatur hat.

Am gewöhnlichsten bedient man sich zur Fällung der *Magnesia des Kali's*, und dann nimmt man gleiche Theile Bittersalz und Kali *). Da aber das Natron jetzt fast eben so wohlfeil zu haben ist, so ist es jenem vorzuziehen, weil es mit der Schwefel säure das leicht auflösliche Glaubersalz bildet, da hingegen das Kali den weit schwerer auflöselichen *Tartarus vitriolatus* mit der Säure konstituirt; man wird also im letzteren Falle eine weit grössere Menge Wasser und öfteres Aussüßen zur Befreyung des Niederschlags von allen salzigen Theilen nöthig haben als im erstern Falle.

Man hat noch eine Methode, die *Magnesia* zu bereiten, die ehemahls, als das Glaubersalz noch im hohen Preise stand, wohl zu empfehlen seyn mochte, deren Vortheile aber jetzt wohl nicht von Belang sind. Man löset 2 Theile Bittersalz und einen Theil Kochsalz in kochendem Wasser auf, und stellt die

*) Da das Bittersalz verschiedene Grade von Trockenheit haben kann, so laßt sich das Verhältniß des Alkali's nicht genau bestimmen; am besten thut man, wenn man der Bittersalzauflösung so viel Alkali zusetzt, bis eine kleine Portion abfiltrirter Flüssigkeit mit einigen Tropfen der alkalischen Auflösung keinen Niederschlag mehr giebt.

durchgesehete Auflösung an einen kalten Ort zum Krystallisiren hin, wo sich dann eine beträchtliche Menge Glaubersalz in schönen Krystallen ausscheidet. Man dampft die Flüssigkeit noch etwas ab und versucht, ob sie zum zweyten Mahle zur Krystallisation gebracht werden kann. Aus der nicht mehr krystallisirbaren Flüssigkeit schlägt man nun auf die schon angegebene Art die Magnesia durch Kali oder Natrum nieder. Es verbindet sich hier zuerst die Schwefelsäure des Bittersalzes mit dem Natrum des Kochsalzes zu Glaubersalz, und die Salzsäure verbindet sich mit der Bittererde, woraus ein in Wasser sehr leicht auflösliches und sehr schwer krystallisirbares Salz entsteht, welches daher bei der Krystallisation aufgelöst bleibt und aus welchem die Bittererde durch das Kali oder Natrum abgeschieden wird, indem sich diese mit der Salzsäure verbindet und ihre Kohlensäure an die hierdurch abgeschiedene Erde absetzt. Der ganze Vortheil dieser Methode besteht also in dem erhaltenen Glaubersalz. Allein nun erhält man auch bei der Präcipitation statt des doch immer noch brauchbaren *tart. vitriolat.*, entweder salzsaures Kali (Digestivsalz) oder Kochsalz. Übrigens geht die gegenseitige Zerlegung des Kochsalzes und des Bittersalzes nur in strenger Kälte, welche wenigstens 4—5 Grad unter Null Reaum. seyn muß, vor sich. Bei höherer Temperatur krystallisirt sich das Bittersalz unzersetzt an, und die ganze Arbeit ist vergebens. Man hat verschiedene Handgriffe, durch welche man der Magnesia ein schöneres Aeußere giebt. Sie muß nämlich sehr leicht und vollkommen weiß seyn; compacte feste Stücke, welche beim Zerbrechen knacken, bilden, und zwischen den Fingern zerrieben das Gefühl, welches der Puder erregt, hervor bringen, ohne sich sandig zu zeigen; die englische Magnesia besitzt diese Eigenschaften im hohen Grade, und noch mehr die, wel-

che gegenwärtig auf der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg fabricirt wird. Zu ihrer Leichtigkeit trägt besonders die Concentration der Laugen bei; ist diese zu stark verdünnt, so wird der Niederschlag nicht nur schwer, sondern auch sandig. Zweytens muß man sie nicht überflüssig auslaugen; sie muß zwar vollkommen von allen Salztheilen befreyt seyn, doch darf das Wasser nicht zu häufig und wiederholt aufgegossen werden. So lange noch Salztheile zugegen sind, leidet die Magnesia nicht darunter; sie scheint aber nachher eine Zusammensinterung zu erleiden. Eine sehr schöne Magnesia erhält man, wenn man die vollkommen ausgesüßte, aber noch feuchte, Erde gefrieren läßt, und sie hierauf in einer warmen Stube wieder aufthauet und vollkommen trocknet; sie erscheint dann als ein zartes sehr leichtes Pulver, welches nicht weiter gerieben zu werden braucht.

Da die Bittererde in der Natur sehr häufig verbreitet ist, so findet sie sich auch zuweilen in der Mutterlauge des Salpeters, doch jederzeit mit Kalkerde verunreiniget. Die Salpetersieder schlagen die Erden durch kohlensaures Kali nieder und verkaufen den Niederschlag, welcher oft bloße Kalkerde ist, für Magnesia. Eben so enthalten auch die Mutterlaugen der Salzsoolen sa'zsaure Bittererde, aus welcher die Magnesia abgeschieden wird, doch ist diese nur dann von Kalkerde frey, wenn die Mutterlauge keinen sa'zsauren Kalk enthielt. Von diesen beiden Gewinnungsmethoden rühren die Namen *Magnesia Nitri* und *Magnesia Muriae* her; erstere darf aber nicht zum medizinischen Gebrauch verwandt werden.

Die Magnesia muß nicht nur frey von Kalkerde seyn, sondern auch nichts salziges mehr enthalten, welches von zu wenigem Auslaugen herrührt. Letzteres zeigt der Geschmack: die reine ist völlig ge-

schmacklos, auch darf sie, in mäßig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, nichts unauf lösliches zurück lassen: sie bildet mit derselben das sehr leicht auf lösliche Bittersalz; war aber Kalkerde vorhanden, so entsteht zugleich Gyps, welcher unaufgelöst zurück bleibt. Noch eine Prüfungsmethode giebt Herr D. Hahnemann an. Es werden 24 Gran Magnesia in destillirtem Essig aufgelöst, so daß dieser etwas prädominirt. Die Auflösung wird mit 16 Unzen kaltem destillirten Wasser verdünnt, und in eine zwey Pfund haltende Flasche gebracht; man gießt hierauf ein Quentchen aufgelöstes kohlen saures Natrum zu, verstopft die Flasche und schüttelt sie stark. Entsteht hierbei kein Niederschlag, so war es reine Bittererde, die Trübung der Flüssigkeit beweist Kalkerde. Es verbindet sich nämlich hier das Natrum mit der Essigsäure. Die Kohlensäure wird frei und verbindet sich im Überschufs mit der Bittererde, welche hierdurch in der großen Menge Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Da die Kalkerde im kohlen sauren Wasser weniger auflöslich ist, so verursacht sie Trübung *). Allein überschüssige Essigsäure löst so wie überschüssige Kohlensäure auch die Kalkerde auf.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, S. 139.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ter Theil. §. 168 — 372.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799 2ten Th. 1te Abth. S. 127.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Gütting. 1789. S. 60.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 3ter Theil. 1803.

*) In der chemischen Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg, bereitet man aus der eingedickten, schwach kal-

86) *Spiritus Vini rectificatissimus*, seu alcoholisatus, Alcohol Vini. (Höchst rectificirter Weingeist, alkoholisirter Weingeist, Alkohol).

Der Weingeist ist ein Produkt des ersten Grades der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, z. B. des Mostes, des jungen Bieres, und überhaupt aller Fruchtsäfte, welche süßen Geschmack zeigen. Durch die Destillation kann der Weingeist aus den gegohrenen Flüssigkeiten abgeschieden werden. In südlichen weinreichen Ländern, z. B. in Frankreich, gewinnt man ihn durch die Destillation des Weines, dagegen aber wird derselbe in dem nördlichen Deutschland größtentheils aus Getreidarten gewonnen, welche man mit Wasser erst der geistigen Gährung unterwirft, und nach Vollendung derselben den Weingeist durch die Destillation abscheidet.

Nur ganz im Kurzen will ich zuerst etwas über die geistige Gährung beibringen, welche man auch, wenn man die geistige Säure und Gährung als eine einzige, nur durch verschiedene Stufen unterbrochene, Operation betrachtet, den ersten Grad der Gährung nennt. Als Beispiel einer gährenden Flüssigkeit wähle ich hier den frisch gepressten Most. Setzt man diesen einer Temperatur von 60 bis 70° Fahrenheit aus, so geräth er in eine innere Bewegung; es steigen Luftblasen in die Höhe, welche sich als

zürten und wieder aufgelöst, Mutterlauge des Küchensalzes, welche salzsaure Talkerde ist, durch die Fällung mit kohlen-saurem Natron eine vortreffliche Magnesia, welcher in ihrer Reinheit, Leichtigkeit, und im wohlfeilen Preise jede andre, selbst die sogenannte englische, nachstehen muß. M.

kohlensaures Gas charakterisiren; er wird getrübt, die Temperatur der Flüssigkeit ist jederzeit um einige Grade höher, als die der äussern Luft, und auf der Oberfläche zeigt sich ein Schaum. Nach einiger Zeit läßt die innere Bewegung nach, die Flüssigkeit hellt sich auf, und es zeigt sich ein Bodensatz, welcher unter den Namen *Weinhefen* bekannt ist. Der Most hat jetzt eine große Veränderung erlitten: er besitzt nicht mehr den süßen Geschmack, und mit einem Wort, er ist in Wein ungeändert, aus welchen wir durch Destillation eine Flüssigkeit, nämlich den Weingeist, abscheiden können, welche vorher in dem rohen Moste nicht vorhanden war. Diese große Veränderung, welche der Most hier erlitten hat, ist einzig der hohen Temperatur und der gehörigen Menge in ihm vorhandener Wässerigkeit zuzuschreiben, ohne welche keine Gährung möglich ist, ob sie hier gleich nur als verdünnendes Mittel wirkt. Ehemals hielt man den Zutritt der äussern Luft bei der Weingährung für unumgänglich notwendig; neuere Versuche haben aber bewiesen, daß dieselbe ganz entbehrlich ist. Lavoisier unternahm die Gährung in einem luftdicht verschlossenen Apparat, um die dabei frey werdenden Gasarten aufzufangen zu können, und sie gelang vollkommen. Die wichtigsten Erscheinungen, auf welche wir unsere Aufmerksamkeit richten müssen, um eine richtige Vorstellung von dieser Operation zu erhalten, sind: 1) die hohe zur Gährung nöthige Temperatur, 2) das Entweichen von kohlensaurem Gas, und 3) das Verschwinden des vorher in dem Masse vorhandenen Zuckers, dessen Verlust der Geschmack zeigt. Der Most enthält hauptsächlich Wasser, Zucker, Schleim und einige wesentliche Salze, z. B. den Weinstein und die weinsteinsaure Kalkerde. Der Zucker und der Schleim haben beide gleiche Bestandtheile, nämlich den Kohlenstoff,

Wasserstoff und Sauerstoff; sie unterscheiden sich blofs durch das modificirte Verhältnifs dieser Stoffe. Die Weinsteinssäure, welche im Weinstein und in der weinsteinsäuren Kalkerde zugegen ist, hat diese nämlichen Bestandtheile, nur enthält sie den Sauerstoff im Übermafs. Zwar werden diese beiden Salze nach beendigter Gährung ausgeschieden, doch glaube ich, dafs ein Theil der in denselben vorhandenen Weinsteinssäure zur Gährung besonders viel beiträgt, und wir finden auch die Menge dieser Salze nach der Gährung geringer als vorher. Durch die Einwirkung der Wärme erleiden nun diese Pflanzenstoffe eine Modification ihrer Bestandtheile. Ein Theil des Sauerstoffs, welcher, wie ich mir vorstelle, aus der Weinsteinssäure genommen wird, wirft sich auf den im Zucker und Schleim vorhandenen Kohlenstoff, und bildet Kohlensäure, welche entweicht. Der Zucker, welcher hierdurch eines Theils von Kohlenstoff beraubt ist, wird nun den Wasserstoff im Übermafs enthalten, er verbindet sich noch mit einem Theil Sauerstoff, und so entsteht der Weingeist. Der Schleim scheint zwar hier auch mitzuwirken, doch findet er sich nach beendigter Gährung grössten Theils wieder, denn da die Flüssigkeit jetzt mit Weingeist geschwängert ist, so kann sie den Schleim nicht mehr aufgelöst erhalten, dieser wird also ausgeschieden, und bildet die Hefen; auch die vorhandenen Salze können in der weingeisthaltigen Flüssigkeit nicht mehr aufgelöst bleiben, und werden daher ebenfalls ausgeschieden, dies beweist der nach der Gährung sich an die Wände der Fässer anlegende Weinstein. Der Weingeist ist weit flüchtiger als das Wasser, und man kann ihn daher durch Destillation abscheiden. Aber er erscheint nun noch nicht im reinen Zustande, sondern mit sehr viel Wä-
 rigkeit verbunden, als so genannter Brantwein. Da er aber schon bei 165° Fahrenheit ins Koche-

kommt, das Wasser hingegen 212° erfordert, so kann er durch eine nochmalige Destillation reiner, obgleich noch mit vielem Wasser verbunden, dargestellt werden, und nun heißt er rectificirter Weingeist (*Spiritus Vini rectificatus*). Es kommt überhaupt bei der Rectification des Weingeistes sehr darauf an, einen gelinden Wärmegrad zu beobachten, welcher bloß zur Verflüchtigung des Weingeistes hinreicht; der zuerst übergehende ist wasserfreyer als der letzte. Da der besonders aus Getreide erhaltene Branntwein mehrentheils einen unangenehmen fuselichten Geruch hat, so bedient man sich schon bei dieser Destillation verschiedener Zusätze, um den rectificirten Weingeist mit reinem Geruch zu erhalten; dahin gehört besonders der sehr zu empfehlende Zusatz von gut ausgeglühetem Kohlenpulver, einige schütten auch etwas concentrirte Schwefelsäure in die Blase, welches nicht ohne Nutzen ist. Der Zusatz von Pottasche oder Kochsalz hat bei dieser Destillation den Nutzen, daß das Wasser in Verbindung mit diesen Salzen schwerer verdampft, wobei der Weingeist, mit weniger Wasser gemischt, übergehen kann. Doch erhält man durch diese Destillation, wegen des in zu großer Menge vorhandenen Wassers, niemals einen ganz wasserfreyen Weingeist, und er enthält noch den vierten bis fünften Theil davon. Ihn im höchsten Grade rein darzustellen, werden mehrere Destillationen erfordert, und wie diese am zweckmäßigsten unternommen werden können, soll hier gezeigt werden.

Zuerst etwas von den verschiedenen Proben, welche man mit dem höchst rectificirten Weingeist unternimmt, um seine Güte, welche in der Abwesenheit des Wassers besteht, zu erforschen. Die gewöhnlichsten sind, daß man trockenes Schiefspulver oder trockene Baumwolle damit übergießt, und den Weingeist anzündet. Ist er wirklich ganz wasserfrei,

so werden sich diese Dinge, nachdem der letzte Theil des Weingeists abgebrannt ist, entzünden; enthielt er aber Wasser, so feuchtet dieses die Körper an, und sie entzünden sich nicht. Diese Proben sind gar nicht zuverlässig, denn wenn der Weingeist nur wenig Wasser enthält, so wird dieses wegen der hohen Temperatur, die durchs Verbrennen erzeugt ist, noch ehe der Weingeist völlig abgebrannt ist, verflüchtigt, die Körper bleiben dann trocken zurück und entzünden sich, und das Wasser muß schon in sehr großer Menge vorhanden seyn, wenn die Körper nach dem Verbrennen feucht zurück bleiben sollen. Etwas zuverlässiger ist die Probe mit ganz trockenem Kali (65). Schüttelt man den Weingeist damit, so muß dieses nicht zerfließen, sondern völlig trocken auf dem Boden liegen bleiben; wird es aber aufgelöst und bildet es dann eine unter dem Weingeist stehende Flüssigkeit, oder wenn es auch nur feucht wird, so beweiset dies den Wassergehalt des Weingeistes, denn das Kali hat eine so nahe Verwandtschaft zum Wasser, daß es dieses dem Weingeist entzieht. Diese Probe ist zwar entscheidend, aber die Menge des vorhandenen Wassers läßt sich doch nicht genau dadurch bestimmen; diese genau zu erfahren, dazu dient einzig die Bestimmung des spec. Gewichts des Weingeistes, welches aber auch die genauesten Resultate liefert. Man würde dieses, obgleich etwas mühsam und weniger zuverlässig finden, wenn man ein Glas, das bei 16° R. Thermometerstand 1000 Gran Wasser hält, mit dem Weingeist anfüllte; dieser darf nun wenn er völlig wasserfrey ist, nur 791 Gr. wiegen; wiegt er mehr, so enthält er Wasser, und die Procente desselben können nun nach dem überschüssigen Gewicht berechnet werden. Hr. Doctor Richter hat uns mit einem Instrumente, dem Alkoholometer, beschenkt, mit welchem sich in wenig Augenblicken nicht nur

die Stärke des Alkohols, sondern auch die Stärke des gewöhnlichen Branntweins genau bestimmen läßt. Seine äußere Gestalt ist von einer gewöhnlichen Branntweinspindel nicht verschieden; er ist mit einer Scale versehen, welche von 0 bis 100 reicht. Senkt man ihn bei einer Temperatur von 16° R. in destillirtes Wasser, so sinkt er bis auf 0. Senkt man ihn in den reinsten Alkohol, so sinkt er bis 100. Hätte man nun z. B. einen Weingeist, welcher im Hundert 20 Procent Wasser enthielte, so wird der Alkoholometer auch nur bis auf 80 Grad einsinken. Auf diese Art läßt sich also der Gehalt an Wasser sehr genau bestimmen, und der Apotheker kann mit diesem Instrument auch zugleich den Gehalt des einzukauenden Branntweins an wahren Alkohol sehr genau finden.

Durch wiederholte Destillationen des rectificirten Weingeistes kann man zwar, wenn man die zuerst übergehende Partie für sich auffängt, und sie von neuem einer Destillation auf eben diese Art unterwirft, endlich einen ganz wasserfreyen Alkohol erhalten, wenn man dabei die Feuerung sehr mäßig betreibt; allein es werden, wie schon gesagt ist, wiederholte Destillationen erfordert, und man erhält immer nur wenig absoluten Alkohol, weil bei dieser Destillation das Wasser, und wenn die Temperatur auch bei weitem nicht den Kochpunkt erreicht, dennoch verdampft, und mit dem Weingeist, obgleich in geringerer Menge, als vorher gemischt, übergeht. Überhaupt muß bei jeder Destillation des Alkohols, sie mag für sich, oder mit einem salzigen Zusatz, geschehen, die Feuerung sehr behutsam betrieben werden. Um das Wasser vor der Destillation von dem Weingeist abzusecheiden, schüttet man in einen starken *Spir. Vini rectificatus* den sechsten bis achten Theil Kali, schüttelt ihn stark damit, und läßt es einige Zeit stehen. Das Kali entzieht dem Wein-

geist das Wasser und löst sich darin auf; diese Auflösung bildet, wie schon erwähnt ist, eine abgesonderte Flüssigkeit, von welcher der Weingeist abgeschieden wird; diesen rectificirt man nun mit einem Zusatz von ungefähr dem sechzehnten Theil Kali bei sehr behutsamen Feuer, und das zuerst übergehende Destillat ist dann völlig wasserfreyer Weingeist, in welchem der Alkoholometer 100° zeigt. Herr D. Richter hat eine vortreffliche und gar nicht kostbare Methode angegeben, den absoluten Alkohol zu bereiten. Sie gründet sich auf die große Anziehungskraft der ganz trockenen salzsauren Kalkerde zum Wasser, und ihre Auflösbarkeit im Weingeist. Dieses Salz erhält man bei verschiedenen Arbeiten zufällig, z. B. bei der Bereitung des kohlen-sauren Ammoniums (77) und des kaustischen Salmiakgeistes (21). Man übergießt den bei dieser Arbeit in der Retorte befindlichen Rückstand mit Wasser, welches die salzsaure Kalkerde auflöst. Diese Auflösung wird nun von der im Überschuss vorhandenen Kalkerde durch ein Seihetuch geschieden, und hierauf kocht man sie in einem eisernen Kessel bis zur Trocknis ein, das trockene Salz bringt man in einen Schmelztiegel zum glühenden Flusse, um alle Wässrigkeit davon zu entfernen; hierauf gießt man es in einen vorher erwärmten Mörser aus, und stößt es so schnell als möglich zum gröblichen Pulver; je feiner das Pulver ist, desto vortheilhafter und bequemer ist dessen Anwendung, nur muß das Pülvern auch äußerst geschwind geschehen, damit nicht das Salz Feuchtigkeit aus der Luft anziehe, welches sehr leicht geschieht; man hebt es jetzt zum Gebrauch in trockenen, sehr gut verstopften und verbundenen, Flaschen auf.

Will man den Alkohol destilliren, so bereite man sich vorher durch die gewöhnliche Destillation, einen guten rectificirten Weingeist, welcher wenigstens 75 bis 85° durch den Alkoholometer anzeigen muß;

je stärker er ist, desto mehr absoluten Alkohol wird man erhalten. Man schütte nun in die Destillirblase einen Theil der salzsauren Kalkerde, und hierauf gieße man drey Theile Weingeist unter beständigem Umrühren hinzu. War das Salz fein gepülvert, so wird es sich sehr schnell auflösen; war es aber nur gröblich, so erfordert es längere Zeit und man läßt dann die Blase etwa eine Stunde lang bedeckt stehen, worauf man noch ein Mahl umrührt, den Blasenhut aufsetzt und alles genau lutirt. Von selbst versteht sich, daß so wohl der Hut als die Röhre, so wie die Vorlage vollkommen trocken seyn müssen. Man giebt nun gelindes Feuer. Der zuerst übergehende Alkohol zeigt 100° , und ist also vollkommen wasserfrey; man wechselt die Vorlage und kommen wasserfrey; man wechselt die Vorlage und untersucht das Destillat oft, damit nicht der nachfolgende wässerichte Weingeist, welcher zwischen 95 und 100° zeigt, den erstern verunreinige; nach und nach zeigt er immer mehr Wassergehalt. Man kann nun alles zusammen laufen lassen, wodurch man, wenn der rectificirte Weingeist 80° zeigte, einen Weingeist erhält, der zwischen 90 und 100° zeigt, je nach dem die Destillation behutsam betrieben wird. Man kann diesen von neuem zur Destillation des Alkohols anwenden. In der Blase findet sich eine dickliche Flüssigkeit, welches eine wässerichte Auflösung der salzsauren Kalkerde ist; man kocht sie von neuem zur Trocknifs ein, schmelzt sie, pülvert sie wie vorher und hebt sie zu fernerm Gebrauch auf. Sie kann auf diese Art unzählige Male zur Entwässerung des Weingeistes dienen.

Die Eigenschaften des Weingeistes sind bekannt genug, als daß ich dieselben hier sehr weitläufig anführen dürfte, daher nur die hauptsächlichsten, welche über seine Natur ein näheres Licht verbreiten. Er verbrennt an der Luft mit blauer Flamme und bei

dieser Verbrennung wird sehr viel Wasser und dem Gewichte nach bei weitem weniger Kohlensäure erzeugt; dies beweiset, daß der Wasserstoff in ihm der vorwaltende Bestandtheil ist. Wird bei seiner Verbrennung der Zufluß der Luft in etwas gehemmt, so setzt er einen geringen Theil Ruß ab, sonst verbrennt er aber ganz ohne Ruß. Er ist sehr leicht; sein spec. Gewicht ist bereits bestimmt worden. Mit Wasser ist er in allen Verhältnissen mischbar. In Hinsicht seiner Auflösungskräfte gegen viele Stoffe verhält er sich dem Wasser entgegen gesetzt. Er löst z. B. die Harze, die ätherischen Öhle, auf, welches das Wasser nicht thut, dagegen werden Gummi, Schleim, Stärke, u. s. w. nicht von ihm aufgelöst. Sein Geruch und Geschmack ist eigenthümlich. Die Mittel, den Alkohol auf Wassergehalt zu prüfen, sind bereits angeführt.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §. 1728 — 1862.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theile 2ter Band §. 175 — 184.

Richter im Beil. Jahrb. der Pharmacie 1799. S. 83.

Hermstädts Grundriß der allgem. Experimentalchemie 4ter Theil.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermstadt 3ter Theil, 1808.

87) Aether sulphuricus, Naphta Vitrioli. Aether Frobenii. Oleum Vini. (Schwefeläther, Vitriolnaphtha, Weinöhl).

Gleiche Theile höchstrectificirten Weingeist, (der wenigstens 85 Procent Alkohol enthält)

und

und concentrirte Schwefelsäure, werden in einem Glase tropfenweise gemischt, und zwar wird die Schwefelsäure zum Weingeist, und nicht umgekehrt, letzterer zur Säure, getragen. Doch kann dieses weit geschwinder und mit weniger Zeitverlust auf die schon bei der *Essignaphtha* (89. Anmerk.) beschriebene Art geschehen. Die Schwefelsäure mag hierbei noch so rein und farbenlos angewendet werden, so wird doch die Mischung beider eine mehr oder weniger dunkle nelkenbraune Farbe annehmen. Sie wird jetzt in eine geräumige Retorte gebracht, welche höchstens $\frac{2}{3}$ damit angefüllt werden darf. Das Eingießen kann durch eine bis in die Wölbung reichende Röhre geschehen, damit im Halse der Retorte keine Schwefelsäure hängen bleibt. Kürzer kommt man davon, wenn man auf die (No. 89 Anmerkung) beschriebene Art beide Flüssigkeiten in die Retorte selbst zusammen mischt. Man trägt zuerst die Schwefelsäure ein, und läßt den Weingeist langsam an den Wänden des Halses hinab laufen, welcher zugleich die etwa hängen gebliebene Schwefelsäure mit hinunter spült. Nach der innigen Vereinigung beider wird die Retorte in eine Kapelle gelegt, deren Boden anderthalb bis zwei Zoll hoch mit Sand bedeckt ist; um die Retorte herum wird am besten gar kein Sand geschüttet *) Die Retorte wird mit einer geräumigen Vorlage versehen, und die Fugen zwischen beiden werden am besten mit eingese-

*) Da die Fenerung im Anfange bis zum gelinden Kochen der Flüssigkeit gebracht werden muß, die hohe Temperatur aber nicht von langer Dauer seyn darf, so ist das Umschütten der Retorte mit Sand deshalb nachtheilig, weil derselbe diesen Warmegrad zu lange behalt, und die von ihm umgebene Flüssigkeit der nämlichen Temperatur ausgesetzt bleibt. Will man recht sicher arbeiten, so braucht man bey allen Aetherdestillationen statt des Sandes gesiebte Asche.

weichter Schweinsblase belegt, welche mit Bindfaden noch fest unschnürt wird. Die Destillation wird mit sehr geringem Feuer angefangen, welches nach und nach bis zum schwachen Kochen der Flüssigkeit erhöht wird. Es geht zuerst etwas unzersetzter Weingeist über; hierauf folgt der Aether, welcher sich schon in seinem Außern von dem vorher übergehenden Alkohol unterscheidet. Er erscheint in öhlähnlichen Striemen, welche im Halse der Retorte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar sind, so bald diese erscheinen, wird die Feuerung gemäßiget, und nur sehr gelinde betrieben. Das mäßige Kochen der Flüssigkeit im Anfange trägt aber zur schnelleren Bildung des Aethers viel bei, und es geht nicht so viel unzersetzter Weingeist über, als wenn vom Anfang bis zu Ende gleichmäßig gefeuert wird, doch muß, wie schon gesagt ist, bei der Erscheinung des Aethers das Feuer lieber zum Theil heraus genommen, und alle Züge des Ofens müssen verschlossen werden, ehe man diese Temperatur länger verstatet. Bei der Destillation des Aethers selbst ist es hinlänglich, wenn die Flüssigkeit nur in merklicher Bewegung, ohne aufzuwallen, erhalten wird. Mit dem Aether zugleich geht eine wässrige Flüssigkeit über, über welcher der Aether in der Vorlage seiner Leichtigkeit wegen schwimmt. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch die durch den übergehenden Aether gebildeten öhllichten Striemen bemerkbar sind, und die in der Retorte befindliche schwarzbraune Masse sich nicht aufblähet. So bald diese aber eine mehr dickliche Consistenz erhält, und zugleich Blasen wirft, welches schon mit bemerkbaren Aufblähen verbunden ist, wird die Destillation sogleich unterbrochen. Der übergegangene Aether, welcher vielleicht jetzt schon einen schwachen Geruch nach schwefelichter Säure hat, wird abgenommen, und auf die nachher zu beschreibende Art gereinigt.

Wird nun die Destillation weiter fortgesetzt, welches nur in wissenschaftlicher Hinsicht zu empfehlen ist, da durch diese weiter fortgesetzte Destillation äußerst wenig Aether erhalten wird, welcher Zeit und Kohlenaufwand nicht vergütet, so zeigt sich eine beträchtliche Menge Wässrigkeit mit wenig Aether, und zuletzt geht ein gelbes schweres Oel über, welches ehemals unter dem Namen Weinöl (*Oleum vini*) in den Apotheken aufbewahrt wurde. Zu gleicher Zeit aber entbindet sich sehr viel gekohltes Wasserstoffgas und schwefelichtes Gas; deshalb muß diese weiter fortgesetzte Destillation entweder mit nicht völlig luftdicht angelegter Vorlage vorgenommen werden, oder man wendet die bey dem Salpeteräther beschriebene Vorrichtung mit der tubulirten Vorlage an, wobey, wenn der unter Wasser geleitete Theil der Röhre in die Höhe gekrümmt ist, die sich entwickelnden Gasarten aufgefangen und untersucht werden können. Die ganze übergangene Flüssigkeit hat einen sehr stechenden Geruch nach schwefelichter Säure. Die Feuerung muß bey dieser fortgesetzten Destillation sehr behutsam betrieben werden, weil die in der Retorte befindliche, immer dicker und zäher werdende, Masse sich leicht so stark aufbläht, daß ein Theil derselben in die Vorlage übersteigt. Dieses zu verhindern, kann man, nachdem die erste Portion Aether abgenommen ist, zu der zurückständigen Masse, ehe sie weiter destillirt wird, etwas Mandelöl oder auch etwas Schöpstalg bringen, doch muß dies so geschehen, daß der Hals der Retorte nicht damit verunreinigt wird. Dies hat den Nutzen, daß es sich über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, das Zersprengen der zähen Blasen befördert, und das Uebersteigen der ganzen Masse verhindert, indem es die Wände der Retorte schlüpfrig macht. Diese letzte Destillation kann nun

so lange fortgesetzt werden, bis das Uebersteigen der Masse zu befürchten ist. Die übergangenen Produkte dieser letztern Destillation sind das schwere gelbe zu Boden sinkende Oel, und eine wässrige Flüssigkeit, über welcher noch etwas gelb gefärbter Aether schwimmt. Das Oel wird durch den Scheidetrichter abgeschieden. Der wässrigen Flüssigkeit aber wird etwas aufgelöstes kohlensaures Alkali zugesetzt, wodurch sich aus derselben noch eine Quantität Aether ausscheidet, welcher, nachdem die Flüssigkeit durch Schütteln mit der alkalischen Lauge den schwefelichten Geruch verloren hat, abgeschieden, und zu dem zuerst übergangenen noch mit Weingeist und Wasser vermischten Aether gebracht werden kann. *)

Es ist bei der ersten Destillation zwar leicht zu vermeiden, daß der übergangene Aether schwefelicht wird, wenn man die Destillation von Zeit zu Zeit unterbricht, und das Uebergangene ausgiesst. Denn die schwefelichte Säure zeigt sich erst gegen Ende der Destillation. Allein den Zeitverlust ungeechnet, verliert man auch eine beträchtliche Menge Aether, welche verflüchtigt wird, wenn man nicht jederzeit die Destillation vorher unterbricht und die Geräth-

- *) Wer die Bereitung des Schwefeläthers im Großen mit Vortheil veranstalten will, dem empfehle ich folgende Verfahrensart. Man menge 8 Pfund Alkohol mit 6 Pfund concentrirter Schwefelsäure unter den gehörigen Vorsichtsregeln, und unterwerfe das Ganze als einer Retorte der Destillation, so daß etwa 3 bis 4 Pfund Flüssigkeit in die Vorlage übergehen. Man unterbreche nun die Destillation, gieße das Destillat auf den Rückstand in der Retorte zurück, schüttele alles wohl unter einander, und verrichte nun die Destillation aufs Neue. Man gewinnt nun gleich in der Vorlage fast reinen Aether; und wenn der Rückstand zu wiederholten Malen mit Alkohol bey kleinern Quantitäten behandelt wird, so kann immer mehr Aether gewonnen werden. H.

schaft abkühlen läßt. Die wenige schwefelichte Säure, mit welcher die Flüssigkeit während der bis zu dem schon angegebenen Zeitpunkt ununterbrochen fortgesetzten Destillation verunreinigt werden kann, ist durch Behandlung des unreinen Aethers mit kohlen-saurer Kaliauflösung wegzuschaffen, und diese ist nothwendig, wenn auch keine schwefelichte Säure vorhanden ist, um den mit Aether vermischten Weingeist wegzuschaffen. Diefes zu bewerkstelligen, mischt man den Aether mit ungefähr dem vierten Theil seines Umfangs verdünnter kohlen-saurer Kaliauflösung, und schüttelt ihn damit anhaltend, wobey jedoch von Zeit zu Zeit das Glas geöffnet werden muß, um der aus dem Kali entwickelten Kohlensäure Ausgang zu verschaffen. Der vorher mit dem Aether verbundene Weingeist geht hierbey mit dem Wasser in Verbindung. Das Glas wird hierauf ruhig hingestellt, wo sich dann der Aether ausscheidet, und durch den bey der Reinigung des Essigäthers (89.) beschriebenen Scheidetrichter abgetrennt werden kann.

Bey dieser Behandlung des Aethers nimmt derselbe etwas Wasser in sich auf, und oft kann ihm auch durch dieselbe der schwefelichte Geruch nicht ganz benommen werden. Von beiden wird er durch eine gelinde Rectification der etwas gebrannte Magnesia (21.) vollkommen befreyt.

Diese Rectification veranstaltet man am besten in einem Kolben mit aufgesetztem Helme, an dessen Schnabel eine enghalsige Vorlage luftdicht lutirt wird, bey äusserst gelindem Feuer im Aschenbad. Da der Aether weit flüchtiger als das Wasser ist, so läßt er sich auf diese Art sehr bequem von demselben scheiden, und war derselbe noch mit etwas schwefelichter Säure verunreinigt, so wird diese von der vorhandenen Magnesia eingeschluckt. In dem

Kolben bleibt die dem Aether vorher beygemischte Flüssigkeit zurück, auf welcher etwas von dem schon erwähnten Weinöl schwimmt, welches bey dieser geringen Temperatur nicht mit überdestilliren konnte. Der so gereinigte Aether besitzt einen angenehmen durchdringenden Geruch und Geschmack. Das Wasser nimmt den achten bis zehnten Theil seines Gewichts von demselben auf. Er ist sehr flüchtig, und erregt bey seiner Verflüchtigung, wie jeder Aether, Kälte. Er raubt nämlich den benachbarten Körpern ihren Wärmestoff, wodurch diese eine niedere Temperatur, welche oft den Gefrierpunkt und einige Grade darunter erreicht, erhalten. Er kommt nach *Saussure* und *Lavoisier* schon bei 32 Reaumur ins Kochen, und verflüchtigt sich dabey äusserst schnell. Der aus ihm gebildete Dunst verdickt sich in einer niedern Temperatur wieder zu tropfbarer Flüssigkeit, doch geschieht dies nicht so leicht, und wenn dieser Dunst in Gläsern aufgefangen wird, zeigt er einige Eigenschaften des Wasserstoffgases, indem er sich wie dieses entzündet und, mit Sauerstoffgas gemengt, Knallluft gibt. Er ist ein vorzügliches Auflösungsmittel mehrerer Substanzen. Der *Phosphor*, die Harze, fette Oele, Seife werden von ihm aufgenommen. Das *Federharz* wird mit Beybehaltung seiner elastischen Beschaffenheit von dem Aether aufgelöst, und diese Eigenschaft hat man in der Chirurgie zur Verfertigung biegsamer Katheter benutzt. Ueberhaupt nähert er sich in seinen Eigenschaften mehr den ätherischen Oelen, als dem Weingeist. Er hat mit einigen derselben die Eigenschaft gemein, verschiedene Metalle aus ihren Auflösungen zu scheiden, und in sich aufzunehmen. Z. B. das Gold und das Eisen. Letztere Verbindung wird jetzt unter dem Namen eisenhaltiger Schwefeläther (*Spiritus sulphurico-aethereus martiatus*) häufig gebraucht. Der Schwefel-

feläther verbrennt mit weisser Flamme, wobey er viel Russ absetzt; im reinen Zustande färbt er das Lackmuspapier nicht, und durch die Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft wird nicht wie bey dem Salpeteräther bemerkbare Säure aus ihm frey. Diese Produkte der ersten Destillation sind von der zweyten weiter fortgesetzten sehr verschieden. Wird die erste zur rechten Zeit unterbrochen, welches geschehen kann, wenn ungefähr die Hälfte der Menge des angewandten Weingeistes übergegangen ist, so ist noch keine schwefelichte Säure bemerkbar, und diese entsteht nur bey etwas weiter fortgesetzter Destillation. Die Produkte der ersten Destillation sind also bloss Aether und wässerichte Flüssigkeit. Der zuerst übergehende unzersetzte Weingeist wurde vor der Aetherbildung verflüchtigt, und ist daher hier nicht zu rechnen. Im Rückstand der Retorte findet sich die Schwefelsäure unzersetzt, mit etwas Wasser verdünnt. Die schwarze Farbe und dickliche Consistenz des Rückstandes rührt von gegenwärtiger aus dem Weingeist abgeschiedenen Kohle her. Die fortgesetzte Destillation liefert ausser etwas wenigem Aether und einer grossen Menge mit Essigsäure imprägnirter, wässerichter Flüssigkeit, gekohltes Wasserstoffgas, das schon erwähnte schwere Weinöl und schwefelichte Säure. Die im Rückstande befindliche Schwefelsäure findet sich zum Theil zersetzt mit Kohle und einer neu erzeugten harzähnlichen Masse gemengt.

Die Erfahrung, dass bey der Destillation des Aethers, wenn sie nicht zu weit getrieben wird, die Schwefelsäure unzersetzt bleibt, haben wir den französischen Chemikern zu verdanken. Sie fanden, dass die in dem Destillirgefäss rückständige Schwefelsäure noch eben so viel Alkali zu sättigen

im Stande war, als eine gleiche Menge der nämlichen Säure vor der Destillation gesättigt hatte, und hieraus zogen sie den sichern Schluss, das im Schwefeläther selbst, keine Schwefelsäure, weder im vollkommenen noch unvollkommenen Zustande vorhanden seyn könne. Herr Assessor Rose bestätigte diese Vermuthung durch entscheidende Versuche *. Er behandelte Schwefeläther mit Salpetersäure, und fand weder, wie Herr Hofrath Hildebrand behauptet, auf der Flüssigkeit schwimmenden Schwefel, noch zeigte die Barytaauflösung einen Niederschlag, welcher von Schwefelsäure herrührte; salpetersaures Silber und Quecksilber aber gaben einen Niederschlag, welcher nach genauer Untersuchung von Kieksäure herrührte.

Eben so wenig entstand bey der Verbrennung des Aethers Schwefelsäure, welche mit der Barytaauflösung einen unauflöselichen Niederschlag hätte hervorbringen müssen; dieser aber zeigte sich nirgends.

Die Theorien über die Bildung des Aethers sind sehr verschieden. Macquer betrachtete denselben als einen bloss von seiner Wässrigkeit völlig befreiten Weingeist, dabey blieb aber die Erscheinung der Kohle und des selbst mit dem Aether zugleich ubergehenden Wassers unerklärt. Die richtigste Theorie scheint mir folgende zu seyn. Der Weingeist wird durch die Vermischung mit der Schwefelsäure in den Stand gesetzt, eine höhere Temperatur anzunehmen, als er in seinem freyen Zustand, ohne sich zu verflüchtigen, aufzunehmen vermögend ist.

Diese höhere Temperatur bewirkt aber zugleich eine Zersetzung desselben, so wie alle vegetabilische Stoffe, wenn sie einer höhern Temperatur ausgesetzt werden, eine Zersetzung durch die Wärme erleiden. Der Sauerstoff des Weingeistes verbindet sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff, wodurch Wasser entsteht; und hierdurch wird ein Theil Kohle ausgeschieden. Der übrige noch vorhandene Kohlenstoff und Wasserstoff tritt mit einem Theil des Sauerstoffs in eine Verbindung, welche als Aether erscheint; dieser geht mit einem Theil des Wassers über, und die ausgeschiedene Kohle bleibt, mit der Schwefelsäure gemengt, zurück. Da die Schwefelsäure hierbey keine Zersetzung erleidet, so kann der Rückstand noch oft mit Weingeist gemischt, und zu einer neuen Destillation der Naphtha angewendet werden. Bey weiter fortgesetzter Destillation, ohne neu hinzugesetzten Weingeist, zeigt sich das gekohlte Wasserstoffgas, Weinöl, Wasser, Essigsäure, und die im Rückstande befindliche harzähnliche Masse. Diese Producte werden nun entweder durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf einen Theil des noch rückständigen, bey der Aetherbildung nicht zerlegten Weingeists erzeugt, oder sie entstehen durch die gegenseitige Einwirkung des vorhandenen Wassers, der Schwefelsäure und der Kohle; auch ist es möglich, dass ein Theil des noch im Rückstand vorhandenen Aethers eine Zersetzung erleidet. Dieses genau zu bestimmen, erfordert noch nicht vorhandene Erfahrungen. Indess sind uns doch die vorhandenen, auf einander wirkenden, chemisch einfachen Stoffe bekannt, welche der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind. Die Schwefelsäure setzt einen Theil ihres Sauerstoffs an ein Verhältniss des Kohlen- und Wasserstoffs ab, welches mit dem Sauerstoff Essigsäure zu bilden fähig ist; die Schwefelsäure, welche hier, so wie bey ihrer Einwirkung auf die noch vor-

handenen Stoffe, zum Theil ihres Sauerstoffs beraubt wird, geht in den Zustand der schwefelichten Säure über, und entweicht in Gasform. Ein Theil ihres Sauerstoffs geht mit dem Kohlen- und Wasserstoff in den Zustand des Weinöls, und des sich im Rückstand findenden Harzes über, endlich entweicht noch ein Theil des Kohlen- und Wasserstoffs, mit sehr wenig Sauerstoff verbunden *), und durch die Wärme in gasförmigen Zustand versetzt, als gekohltes Wasserstoffgas.

Wird die Schwefelsäure in einem Verhältniss wie 4 zu 1 mit dem Weingeist destillirt, so erscheint äusserst wenig Naphtha, und der Kohlen- und Wasserstoff des Weingeistes treten grössten Theils in den Zustand des gekohlten Wasserstoffgases zusammen, welches durch die Behandlung mit oxygenisirter Salzsäure, die einen Theil ihres Sauerstoffs an die das Gas bildenden Stoffe abgibt, zerstört wird, wobey ein ätherisches Oel entsteht, das in gewisser Rücksicht dem Weinöl gleicht, nur hat es einen auffallenden dem Fenchelöl ähnlichen Geruch; sein Geschmack ist süss und brennend.

Die Güte des reinen Aethers beruht auf seinem eigenthümlichen reinen, nicht schwefelichten, Geruch.

*) Guyton Morveau's Versuche lehren, dass nur der Diamant reiner Kohlenstoff, ohne Verbindung mit dem Sauerstoff, sey. Nach ihm enthält die schwarze Kohle schon einen beträchtlichen Antheil Sauerstoff. Da nun bey dieser Destillation der Sauerstoff in so grosser Menge vorhanden ist, so kann ich mir nicht wohl denken, dass der Kohlenstoff in dem gekohlten Wasserstoffgase im völlig ungelauerten Zustande vorhanden seyn sollte.

findet sich letzterer, so wird der Aether auch zugleich die Lackmustinktur röthen. Ob er durch eine nochmalige Rectification völlig vom Wasser befreyt ist, welches er bey der Behandlung mit verdünnter kohlsaurer Kalialösung in sich aufgenommen hat, kann man dadurch finden, wenn man eine kleine Quantität desselben der mittlern Temperatur des Dunstkreises in einem flachen Gefäss aussetzt. Des völlig reine Aether verflüchtigt sich sehr bald, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; war ihm aber Wasser beygemengt, so wird diess zurück bleiben. Ob der Aether mit Weingeist gemischt ist, zeigt sich durch die Vermischung desselben mit Wasser, welches höchstens den achten Theil seines Umfanges von dem Aether aufnimmt. Ist der Aether hingegen mit Weingeist gemischt, so wird er in weit grösserer Menge davon aufgenommen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band. S. 188.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1794. 2ter Theils, S. 1263—1273.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1ter Bd. 2tes Stück,

Herrn Schraders Abhandlung über die Naphthen. S. 153.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

88) Aether nitricus, Naphtha Nitri. (Salpeteräther, Salpeternaphtha.)

Die Salpetersäure wirkt, besonders wenn sie in concentrirtem Zustande angewendet wird, sehr lebhaft auf den Weingeist, und es entsteht ohne alle äussere angebrachte Wärme, blos durch die Ver-

mischung beider, in wenigen Stunden ein vollkommener Salpeteräther. Doch kann man denselben auch durch die Destillation bereiten. Die Vorschriften zu seiner Bereitung sind sehr verschieden, und ich hebe aus der grossen Menge derselben hier nur einige der vorzüglichsten aus.

Die Bereitung aller Naphthen, vorzüglich aber die der Salpeternaphtha gelingt, man mag sie auf irgend eine Art vornehmen, bey einer möglichst niedern Temperatur am besten. Sie ist daher besonders im Winter zu empfehlen, weil man da der erkältende Mittel als Eis und Schnee die Menge hat, welche zur Erkältung der Gefässe sehr vortheilhaft angewendet werden können; da man sich hingegen im Sommer mit Wasser behelfen muss, dessen Temperatur oft viel höher ist, als sie bey Bereitung der Salpeternaphtha seyn darf, wenn man nicht dem Zerspringen der Gefässe, oder einem beträchtlichen Verlust an Aether, ausgesetzt seyn will.

Zu sechs Theilen Alkohol, welche durch Einsetzen des Glases in Schnee oder Wasser so viel als möglich erkältet sind, setze man tropfenweise fünf Theile rauchende Salpetersäure (29.) Dieses Zutropfeln muss sehr behutsam und langsam geschehen; das Glas wird, um den sich entwickelnden Gasarten Ausgang zu verstatten, nur ganz leicht verstopft. Man lässt es einige Stunden ruhig stehen, nach Verlauf dieser Zeit findet sich der Salpeteräther mit gelblicher oder grünlicher Farbe auf der jetzt wässerigen Säure schwimmend. Auch bey dem behutsamsten Verfahren ist diese Arbeit mit Verlust an Aether verknüpft, weil durch die nicht zu vermeidende starke Erhitzung bey der Vermischung beider Flüssigkeiten ein Theil des wä-

rend des Zusammengießens sich schon bildenden Aethers verflüchtigt wird. Es ist daher die Blacksche Methode dieser weit vorzuziehen. Man gießt in ein Glas, welches mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, fünf Theile rauchende Salpetersäure. Das Glas wird jetzt in Eis, Schnee, oder Wasser gesetzt, und nun lässt man zwey und einen halben Theil destillirtes Wasser langsam an dem Rande des Glases herab laufen, so dass es sich nicht mit der Salpetersäure vermischen kann, sondern über derselben stehen bleibt. Hierauf trägt man sechs Theile Alkohol auf eben diese Art ein, welcher nun wegen seiner Leichtigkeit über dem Wasser steht. Man muss bey dem Eintragen jede Erschütterung vermeiden, weil sonst eine Vermischung der Flüssigkeiten geschieht, welche, wie die Vorschrift selbst zeigt, vermieden werden muss. Am besten gelingt das Eintragen der letztern beiden Flüssigkeiten, wenn man sie langsam durch einen Trichter, welcher unten in eine sehr dünne Röhre ausgeht, hineinlaufen lässt. Der Trichter muss dabey so schräge gehalten werden, dass dessen Spitze die Seitenwand des Glases berührt, wodurch die Flüssigkeit genöthigt wird, an den Wänden des Glases herab zu laufen. Das Gefäss wird hierauf verschlossen, und bleibt ruhig stehen. Es ist jetzt im Glase ein Zischen bemerkbar, die rauchende Salpetersäure verändert ihre rothe Farbe in grüne, dann in blaue, und endlich entfärbt sie sich ganz, nachdem sie mit dem Wasser in Verbindung gegangen ist. Es sind jetzt zwey abgesonderte Flüssigkeiten vorhanden, davon die untere die mit Wasser verdünnte Salpetersäure, die obere aber Salpeter-naphtha ist. Der Weingeist ist durch die Einwirkung der Salpetersäure völlig decomponirt, und durch Verbindung mit einem Theil der letztern in Salpeter-naphtha verändert worden, diese wird durch einen Scheidetrichter, dessen vor-

theilhafteste Gestalt schon bey der Reinigung der Essignaphtha (89.) angegeben worden ist, von der unten stehenden Salpetersäure befreyt, hierauf mit 2 Theilen ihres Volumens Kalkwasser gemischt, um die ihr anhängende freye Säure wegzuschaffen. Sie wird nun von neuem durch den Scheidetrichter abgeschieden, und in Gläsern mit in schmelzendes Wachs getauchten Glastöpseln aufbewahrt.

Herr Gren empfiehlt, diese Bereitung des Salpetheräthers in einer mit Schnee oder Eis umhüllten Tubulatretorte vorzunehmen, wo man, nachdem sich der Aether erzeugt hat, denselben durch eine gelinde Destillation abscheiden kann, doch wird er hier ebenfalls nicht frey von anhängender Säure erhalten, und die Behandlung mit Kalkwasser, welche eine Scheidung durch den Trichter nach sich zieht, kann dennoch nicht vermieden werden. Uebrigens ist auch das Kalkwasser nicht vermögend, alle Säure aufzunehmen, so wie es überhaupt sehr schwierig ist, den Aether von aller anhängenden Säure zu befreien. Wollte man sehr viel Kalkwasser anwenden, so würde dieses auch den größten Theil des Aethers in sich aufnehmen. Aetzende alkalische Lauge ist gar nicht anwendbar, weil durch diese der Aether zersetzt wird. Am besten gelingt die Reinigung noch mit einer Auflösung eines kohlensauren Alkali's. Die Rectification dieses Aethers über eine absorbirende Erde oder ein Alkali ist aus mehr als einer Ursache von wenig Nutzen, und jederzeit wegen seiner grossen Flüchtigkeit mit Verlust verbunden. Denn der Salpetheräther ist nicht nur durch das Abziehen über Alkalien und Erden leicht zersetzbar; sondern wegen seiner grossen Flüchtigkeit geht ein beträchtlicher Theil in Dunstform fort, welchen man, um das Zerspringen der Gefässe zu verhindern, durch die nachher zu beschreibende Vorrichtung einen Ausweg verschaffen

muß. Uebrigens ist es mir wenigstens noch nicht gelungen, durch die Destillation einen völlig säurefreyen Aether zu erhalten, und nach meiner Vorstellung über die Bereitungsart desselben ist dies gar nicht möglich, da er immer wenigstens mit der in der Vorlage vorhandenen atmosphärischen Luft in Berührung bleibt. Die beste Reinigungsart scheint mir das Schütteln desselben mit einer Auflösung eines kohlen-sauren Alkali's zu seyn, doch muß das Glas oft geöffnet werden, um dem entbundenen kohlen-sauren Gas Ausgang zu verschaffen.

Durch die Destillation kann der Salpeteräther gewonnen werden, wenn man nach Herrn v. Crell's Vorschlage in einer Retorte vier Theile recht trocknen Salpeter mit einem Gemisch aus zwey Theilen concentrirter Schwefelsäure und $3\frac{1}{2}$ bis 4 Theilen Alkohol übergießt. Bey der Mischung der Schwefelsäure mit dem Alkohol sind die schon bey dem Essigäther angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Die Retorte wird mit einer geräumigen Vorlage versehen. Da aber bey dieser Destillation viel gasförmige Flüssigkeiten entwickelt werden, so muß man hierzu eine tubulirte Vorlage anwenden, in deren Tubus man den kurzen Theil einer doppelt, aber ungleich, schenklichten Röhre befestigt; ist aber der Tubus im Boden der Vorlage angebracht, so ist eine rechtwinklicht gebogene Röhre anwendbar, das freye Ende der Röhre wird unter Wasser geleitet *). Es wird nur so viel Sand in die Kapelle gebracht,

*) Die bey der Destillation der rauchenden Salpetersäure (10). von mir angegebene Vorrichtung, mit dem zwischen die Vorlage und Retorte geschobenen, rechtwinklicht gebogenen Glasröhrchen ist hier nicht anwendbar, weil dabey zu viel Aether in Dunstform weggehen würde, welches hier durch den Gegendruck des Wassers zum Theil verhindert wird.

dafs die Retorte darauf ruhen kann, um die zu starke Erwärmung derselben zu vermeiden. Die Vorlage kann mit Eis oder Schnee umschüttet, in Ermangelung dieser aber mit nassen Tüchern belegt werden. Die Destillation wird nur mit sehr gelindem Feuer betrieben. Die Schwefelsäure verbindet sich jetzt mit dem Kali des Salpeters zu schwefelsaurem Kali, wodurch die Salpetersäure ausgeschieden und mit dem Weingeist in Verbindung gebracht wird. Es geht zuerst etwas unzeretzter Weingeist über, auf welchen sehr bald der Aether folgt. Man destillirt ungefähr ein Drittel oder die Hälfte herüber, wobey Anfangs bis zu Ende der Arbeit viel Gas entwickelt wird. Der mit Weingeist vermischte und durch freye Säure verunreinigte Aether wird, auf die schon beschriebene Art, entweder mit Kalkwasser oder mit einer verdünnten kohlensauren Alkalilösung behandelt, welche den Weingeist und die Säure zum Theil in sich aufnehmen. *)

Der Salpeteräther erscheint mit einer weingelben und, wenn ihm viel freye Säure anhängt, oft auch mit einer grünen Farbe. Er ist unter allen Aether Arten der flüchtigste, und verbrennt nicht wie der Schwefeläther mit einer weissen, sondern mit einer gelben Flamme, wobey er ungemein viel Russ absetzt, und oft sogar einen kleinen kohlichten Rück

*) Die leichteste, sicherste, und wohlfeilste Art, den Salpeteräther zu bereiten, habe ich bereits im Jahre 1783 (Croll's neueste Entdeckungen der Chemie, 4ter Theil) angegeben. Man gießt nämlich in 3 Theile kalten Alkohol tropfenweise nach und nach einen Theil, dem Gewicht nach, rauchende Salpetersäure, man füllet alsdann das Gemenge in eine Retorte, destillirt den dritten Theil davon über, aus welchem sich durch Kalkwasser sogleich über reiner Salpeteräther absondert, der keiner weiteren Reinigung bedarf. H.

stand hinterlässt. Sein Geruch ist ziemlich passend mit dem der Borsdorfer Aepfel zu vergleichen. Uebrigens besitzt er die Eigenschaften des Schwefeläthers. Die Produkte, welche wir bey der Bereitung des Salpeteräthers erhalten, sie mag nun durch blosses Zusammenmischen der Säure mit dem Weingeist, oder durch die Destillation geschehen, sind: erstens der Aether selbst, zweytens salpeterhalbsaures Gas und kohlensaures Gas (das damit vermischte Salpeterstoffgas ist Edukt der atmosphärischen Luft und kein Produkt), drittens Sauerklee säure, Essigsäure, Weinsteinsäure und Wasser, welche bey der Destillation in der Retorte, bey der blossen Vermischung des Weingeistes mit der Salpetersäure aber in der untern von dem Aether abgeschiedenen Flüssigkeit, enthalten sind. Dabey findet sich noch unzersetzte Salpetersäure, oft auch Weinstein.

Die Salpetersäure setzt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff und Kohlenstoff des Weingeistes ab, wodurch Wasser und Kohlensäure entsteht. Die quantitativ veränderten Bestandtheile des Weingeistes aber treten mit einem Theil der ihres Sauerstoffs zum Theil beraubten Salpetersäure in Verbindung, wodurch der Salpeteräther entsteht; doch geht nicht aller, in seiner quantitativen Mischung veränderte, Weingeist diese Verbindungen ein, sondern ein großer Theil desselben wird durch den Sauerstoff der Salpetersäure in Pflanzensäure verwandelt, und je nach dem diese Bestandtheile desselben mehr oder weniger Sauerstoff von der Salpetersäure erhalten, gehen sie in Essig, Weinstein, oder Sauerklee säure über. Warum hier verschiedene Säuren aus einerley Stoffe gebildet werden, ist, so viel als möglich, bey der Behandlung des Zuckers mit Salpeter-

säure (Sauerkleesäure 57.) ins Licht gestellt worden. Etwas bestimmtes läßt sich bis jetzt hierüber nicht sagen. Die Salpetersäure, welche durch die Bildung der Pflanzensäure ihres Sauerstoffs zum Theil beraubt wurde, erscheint nun als salpeterhalbsaures Gas (19.); dieses entweicht mit der Kohlensäure zugleich, da aber in den Gefäßen, worinn die Vermischung oder die Destillation geschieht, auch atmosphärische Luft vorhanden ist, so wird der Sauerstoff aus derselben durch das salpeterhalbsaure Gas abgeschieden, welches sich damit zu unvollkommener Salpetersäure verbindet. Das Salpeterstoff-Gas aus der atmosphärischen Luft bleibt also allein übrig, und wird mit dem kohlen-sauren Gas und dem noch unzersetzten salpeterhalbsauren Gas vermischt erhalten.

Der Salpeteräther enthält offenbar die Bestandtheile der Salpetersäure; dies beweist der Umstand, daß der durch Alkalien von aller bemerkbaren Säure befreyte Aether, welcher die Lackmuskinctur (55. Anmerk.) nicht mehr röthet, und die Quajactinctur nicht blau färbt*), bey der Berührung der Luft dennoch sehr bald wieder sauer reagirt, wobey der Geruch nach Salpetersäure nicht zu verkennen ist. Ich glaube daher, daß die Bestandtheile der Salpetersäure in dem quantitativen Verhältniß, durch welches das salpeterhalbsaure Gas gebildet wird, zugegen sind. Bey dem salpeterhalbsauren Gas ist bemerkt worden, daß es keine sauren Eigenschaften zeigt, sondern dieselben erst durch die Vermischung

*) So wohl der saure Salpeteräther, als auch der verflüßte Salpetergeist (92.), wenn derselbe freye Saure enthält, färbt die Quajactinctur schön blau, indem die freye Saure Sauerstoff an das Quajac absetzt, wodurch dieses mit blauer Farbe erscheint; doch ist diese Farbe nicht fortdauernd, sondern verschwindet allmählich wieder.

mit Sauerstoff erhält, wo es dann in dem Zustande der unvollkommenen Salpetersäure erscheint. Der Salpeteräther kann wirklich so rein dargestellt werden, daß er nicht mehr sauer reagirt, und man würde hieraus vielleicht auf die Abwesenheit der Salpetersäure schließen dürfen, wenn nicht die Erfahrung lehrte, daß derselbe bey Berührung mit der atmosphärischen Luft wieder sauer wird. Nimmt man nun an, daß dieser Aether durch den Zusammentritt des salpeterhalbsauren Gases mit den modificirten Bestandtheilen des Weingeistes gebildet wird, so wird sich derselbe mit dem salpeterhalbsauren Gas verbinden, hierdurch wird Säure erzeugt, welche aber als solche nicht mehr mit den übrigen Bestandtheilen in Verbindung bleiben kann; sie scheidet sich daher aus, und wird als freye Säure bemerkbar, hierdurch muß aber auch zugleich ein Theil des Aethers zersetzt werden, denn diejenige Menge des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs, welcher durch die Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft das salpeterhalbsaure Gas entzogen worden ist, kann ohne dasselbe nicht mehr als Aether bestehen, man würde sonst, bey der continuirenden Einwirkung des Sauerstoff Gases einen Aether übrig behalten müssen, der, nachdem er durch alkalische Lauge von der ihm anhängenden freyen Säure gereinigt wäre, durch eine neue Einwirkung des Sauerstoff Gases keine neue Säuerung mehr erleiden könnte, weil er jetzt von allem salpeterhalbsauren Gas entblößt wäre. Dies ist aber nicht der Fall, allein die Produkte, welche bei der Zersetzung des Salpeteräthers aus dem Kohlenstoff, Wasserstoff und dem Sauerstoff erzeugt werden, sind bis jetzt noch keiner genauen Untersuchung unterworfen worden.

Hieraus ergiebt sich, warum der Salpeteräther weder für sich, noch über alkalische Stoffe rectificirt,

völlig von der freyen Säure gereinigt werden kann, denn wenn derselbe auch wirklich seine Säure an den alkalischen Stoff absetzt, so ist doch in der Vorlage atmosphärische Luft vorhanden, deren Sauerstoff ebenfalls wieder auf das im Aether enthaltene salpeterhalbsaure Gas, das aus Salpeterstoff und Sauerstoff besteht, welche durch den Wärmestoff in einen elastisch flüssigen Gaszustand versetzt worden sind, wirken muss. Ob aber diese beiden erstgenannten Stoffe im Salpeteräther mit Wärmestoff verbunden sind, oder nicht, kann ohne genaue darüber angestellte Versuche wohl nicht leicht entschieden werden. Jedoch lässt mich die so beträchtliche Elasticität des Salpeteräthers, und sein Bestreben, sich in Gaszustand zu versetzen, schliessen, dass diese Stoffe in Verbindung mit dem Wärmestoff wirklich als salpeterhalbsaures Gas, jedoch in etwas soliderem Zustande, vorhanden sind.

Die grosse Elasticität dieses Aethers erschwert das Aufbewahren desselben sehr. In leicht verschlossenen Gefässen verflüchtigt er sich gänzlich, und sind dieselben fest verschlossen, so werden sie nicht selten, oft mit grosser Beschädigung desjenigen, welcher eben damit zu thun hat, zersprengt. Man darf das Glas vor dem Oeffnen ja nicht schütteln, sondern muss es fest aufdrücken, und nun erst den Glasstöpsel herunter nehmen. Da dieser jederzeit matt geschliffen ist, und genau in die Oeffnung des Glases passt, so ist das Abnehmen desselben oft mit Schwierigkeiten verbunden; und ist eben viel gasförmiger comprimirter Aether in dem Glase vorhanden, so kann dieser den Stöpsel nicht abwerfen, und muss daher das Glas zersprengen. Diess kann man verhindern, wenn man einen etwas kleinern Stöpsel, in einer Mischung von 4 Theilen weissen Wachs und

1 Theil Mandelöl-taucht; dieser wird nun ebenfalls genau schliessen, aber bey überwiegender Kraft der sich expandirenden Flüssigkeit ohne weitem Schaden abgeworfen werden. Uebrigens muss das Glas an einem so viel als möglich kühlen Ort aufbewahrt werden.

Ein völlig reiner Salpeteräther darf zwar, wie schon erwähnt ist, die Quajacauflösung nicht blau, und die Lackmustinktur nicht roth färben. Man darf aber das Glas, worin er enthalten ist, nur einige Male geöffnet haben, so wird er, wie aus dem Gesagten erhellet, beide eben genannte Tinkturen verändern, ohne dass man desshalb auf seine fehlerhafte Bereitung schliessen darf. Uebrigens muss er, wie jeder andere Aether, wenn er in dem Verhältniss von 1 zu 4 mit dem Wasser durch Schütteln in Verbindung gebracht wird, keine totale Vermischung, sondern blos eine Vermengung, erleiden, und es muss sich nach einiger Ruhe wenigstens die Hälfte des angewendeten Aethers wieder abscheiden, und über dem Wasser schwimmend erscheinen. Im entgegen gesetzten Fall enthält er noch unveränderten Weingeist, und in Verbindung mit diesem ist er mit dem Wasser leicht mischbar, da er hingegen in seinem reinen Zustande nur in geringer Menge von demselben aufgenommen wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theile 2ter Band §. 129.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1794. 3ter Theil. §, 1878 — 1885.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 3ten Bandes 2tes Stück. 1796.

Abhandlung über die Naphthen vom Herrn Apotheker Schrader.

Praktische Verbesserungen pharm. chem. Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 112 — 135.

Herrnstädt's Grundriß der allgem. Experimentalchemie 3ter Theil. 1803.

89) Aether aceticus, Naphtha Aceti. (Essigäther.)

Der Essigäther kann auf verschiedene Art. gewonnen werden, indem man entweder Essigsäure (4.) unmittelbar mit Weingeist behandelt, oder letzteren mit Schwefelsäure mischt, und mit dieser Mischung verschiedene essigsäure Neutral- und Mittelsalze behandelt. Dieser letztere Weg wird auch in der Vorschrift der neuen preus. Pharmacopoe eingeschlagen, mit welchen ich den Anfang mache.

Zehn Theile des besten Alkohols (86.) werden mit 6 Theilen Schwefelsäure unter folgenden Handgriffen gemischt. Man setzt die Schwefelsäure nur in sehr kleinen Portionen unter öfterem Umschütteln zu, und verfährt überhaupt dahey so, dass keine merkliche Erhitzung Statt findet, welches durch langsame Vermischung beider sehr gut erreicht wird *)

*) Ich mische beides auf folgende Art, wobey ich nicht nur alle Erhitzung völlig vermeide, sondern auch des zeitraubenden, langsamen Eintragens der Säure überhoben bin. Ich wiege die Schwefelsäure zuerst in dem Glase, worin die Mischung geschehen soll, ab, und lasse dann an den Wänden des Glases den Alkohol langsam hinab laufen; dieß geht ohne alle Erhitzung ab, weil der Alkohol, seiner specifischen Leichtigkeit wegen, über der Schwefelsäure stehen bleibt. Man darf nun bloß von Zeit zu Zeit, etwa alle Viertelstunden, das Gefäß langsam bewegen, wobey die Vereinigung beider Flüssigkeiten ohne alle Er-

Hierauf bringe man zwölf Theile trocknes essigsaures Natrum (73), in eine Retorte, und schüttele durch eine bis in die Wölbung der Retorte reichende Glasröhre obige Mischung darauf. Die Retorte wird ins Sandbad gebracht, und eine Vorlage am besten mit eingeweicher Schweinsblase, luftdicht befestigt. Die Feuerung muss sehr langsam geschehen, und nur bis zum schwachen Aufwallen der Flüssigkeit erhöht werden; sie wird unterbrochen, wenn ungefähr zwey Drittel der Flüssigkeit übergegangen sind.

Die überdestillirte Flüssigkeit ist ein Gemisch von Essigäther, Weingeist und wässriger Essigsäure. Letztere beide scheidet man ab, wenn man dem Destillat etwas aufgelöstes ätzendes Alkali oder Kalkwasser zusetzt, und es damit stark schüttelt. Das Alkali, oder (bey Anwendung des Kalkwassers) die Kalkerde, verschluckt die Säure. Die Naphtha scheidet sich aus, und schwimmt über der alkalischen Flüssigkeit, dagegen geht der Weingeist und die ihr beygemischte Wässrigkeit grössten Theils mit der untern Flüssigkeit in Verbindung. Die überstehende Naphtha kann nun entweder durch eine Spritze abgenommen, oder die untere Flüssigkeit durch den Scheidetrichter weggeschafft werden. Hierbey ist es nothwendig, sich des so genannten Jungferntrichters zu bedienen, welcher eben keine sphärische Halbkugel bildet, sondern in eine kleine Oeffnung ausgeht, welche mit einem ein-

hitzung sehr gut von Statten geht. Wenn die gleichförmige Mischung ziemlich erreicht ist, kann die Flüssigkeit etwas früher geschüttelt werden. Man kann auf diese Art 10 bis 20 Pfund Alkohol und Säure in Zeit von 8 bis 12 Stunden vereinigen. Diese Methode ist von Gütting angegeben.

geschliffenen Glas- oder Korkstößel verschlossen werden kann. Diess ist nothwendig, wenn man die Verfluchtigung eines beträchtlichen Antheils Aether vermeiden will. In Ermangelung eines solchen Trichters kann zwar auch ein gewöhnlicher gläserner angewendet werden, welcher aber mit einer Glasplatte oder etwas ähnlichem bedeckt seyn muss.

Der Aether wird zwar hierdurch zum Theil von den ihm beygemischten fremden Flüssigkeiten befreyt, allein er ist selbst fähig, sich mit dem Wasser zu mischen, und zwar nimmt dieses den 7ten Theil seines Gewichtes von demselben auf. Es ist daher nothwendig bey dieser Reinigung nicht zu viel wässrige Flüssigkeit hinzu zu bringen, und deshalb ist die Anwendung der Aetzlauge vortheilhafter, als die des Kalkwassers, denn wenn der unreine Aether sehr viele freye Säure enthält, so wird eine sehr grosse Quantität Kalkwasser erfordert, um sie zu verschlucken, wobey zugleich die grosse Menge Wässrigkeit viel Aether aufnehmen kann; da hingegen in einer kleinen Menge Wasser sehr viel ätzendes Alkali aufgelöst seyn kann, welches eine grosse Quantität der Säure zu verschlucken im Stande ist. Der oben schwimmende und auf die schon erwähnte Art abzuschheidende Aether ist aber ebenfalls noch nicht rein, er enthält immer noch Weingeist und Wasser, und kann hiervon nur durch eine sehr gelinde Destillation geschieden werden. Diese wird am besten in einem mit einem Helm versehenen Kolben verrichtet. Der Helm wird luftdicht aufsetzt und an dem Schnabel desselben eine Vorlage, wozu ein Medizinglas dienen kann, ebenfalls luftdicht befestigt. Die Destillation muss bey schwachem Feuer geschehen, wobey auch der Alkohol nicht übergehen kann; wegen ihrer grössern Flüchtigkeit geht die Naphtha in die Vorlage über, und im Kolben findet sich als Rücksand wässriger

Weingeist. Sollte durch die Behandlung mit Aetzlauge nicht alle freye Säure weggebracht worden seyn, so kann bey dieser Rectification etwas gebrannte Magnesia (22.) mit in den Kolben geschüttet werden, welche die Säure in sich aufnimmt.

Der Rückstand in der Retorte von der ersten Destillation besteht aus schwefelsaurem Natrum, und freyer mit Wasser vermischter Essigsäure. Giesst man hierauf von neuem zwey Drittel der vorher angewendeten Alkoholmenge, so erhält man einen sehr schönen versüßten Essiggeist (94.), wenn man fünf Sechstel davon überdestillirt. Diese Arbeit kann oft mehrere Male wiederholt werden.

Zweyte Bereitungsart. Man mische gleiche Theile Alkohol und concentrirte Essigsäure (36.) zusammen, und lasse die Mischung einige Tage in der Retorte kalt stehen, wodurch die Vereinigung beider befördert wird. Man lege zu gleicher Zeit eine Vorlage an, und lutire sie luftdicht. Nach Verlauf einiger Tage gebe man sehr schwaches Feuer, bey welchem man ungefähr zwey Drittel der Flüssigkeit überdestillirt. Das erhaltene Destillat ist ganz dem vorigen gleich, und muss ebenfalls auf die schon angegebene Art, durch Behandlung mit alkalischer Lauge, und gelinde Destillation, von den beygemischten fremden Flüssigkeiten befreyt werden, und erst jetzt ist der Aether als rein zu betrachten.

Dass die Mischung einige Tage stehen soll, ehe sie destillirt wird, kann zwar auf keinen Fall schaden, allein es zeigt sich auch kein bemerkbarer Unterschied in dem erhaltenen Destillat, wenn sie sogleich am Anfange der Destillation, bis zum Kochen erhitzt, der Destillation unterworfen wird.

Der Rückstand in der Retorte ist unzersetzte Essigsäure. Man kann ebenfalls noch mehrere Male zwey Drittel des vorher angewendcten Alkohols dazu bringen, und es destilliren, wobey man wie oben einen versüßten Essiggeist erhält.

Eine dritte Bereitungsart des Essigäthers, welche zwar unter allen die wohlfeilste ist, aber auch viel Behutsamkeit erfordert, ist die von Fiedler angegebene *). Es werden vier Theile völlig trocknes essigsäures Bley in einer Retorte mit einer Mischung aus 3 Theilen Alkohol und 2 Theilen Schwefelsäure übergossen, und nachdem die Retorte mit einer luftdicht angelegten Vorlage versehen worden, wird bey sehr gelindem Feuer die Destillation angefangen, und so lange fortgesetzt, bis in der Retorte auf der entstandenen weissen Masse, welche schwefelsäures Bley ist, wenig Feuchtigkeit mehr vorhanden ist. Das Destillat wird auf die gewöhnliche Art durch Behandlung mit alkalischer Lauge, und sehr gelinde Rectification gereinigt.

Wendet man bey dieser Destillation eine Tubulat-Retorte an, so ist für die Verunreinigung des Aethers durch Bley fast gar nichts zu fürchten, wenn das essigsäure Bley durch den Tubus in die Retorte geschüttet wird. Wird hingegen eine gewöhnliche Retorte gebraucht, in welche dieses schadhliche Metallsalz nur durch den Hals eingetragen werden kann, so ist nicht zu vermeiden, dass sich etwas davon in dem Halse der Retorte anlegt, und in diesem Fall wird der Aether, wegen des ihm jederzeit bey der ersten Destillation beygemischten Weingeistes und Wassers, auch gewiss etwas essigsäures Bley aufgelöst enthalten; dieses aber wird nicht nur bey dem

*) Crells chemische Annalen Jahr 1784. Bd. 2. S. 502.

Schütteln des Destillats mit der alkalischen Lauge schon grössten Theils zersetzt, und der Bleykalk ausgeschieden, sondern auch bey der Rectification des Aethers wird es in dem Kolben zurück bleiben. Es ist daher bey einer zweckmässigen Verfahrungsart hierbey keine Verunreinigung zu befürchten, wenn anders die hier gegebene Vorschrift genau befolgt wird.

Alle hier gegebenen Vorschriften laufen darauf hinaus, dass man den Weingeist mit der Essigsäure in möglichst concentrirtem Zustande in Verbindung bringt. Bey Befolgung der ersten Vorschrift verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Natrum des essigsauren Natrums, wodurch die Essigsäure ausgeschieden, und nun mit dem vorher mit Schwefelsäure gemischten Weingeist in Verbindung tritt. Der salzige Rückstand in der Retorte wird also in diesem Fall schwefelsaures Natrum (Glaubersalz) seyn. Bey der zweyten Bereitungsart geschieht diese Verbindung unmittelbar durchs Zusammenmischen der Essigsäure mit dem Weingeist, und bey der Anwendung des essigsauren Bleyes. Nach der dritten Vorschrift verbindet sich die Schwefelsäure mit dem Bleykalk, wodurch das unauflösliche schwefelsaure Bley entsteht, und die freygewordene Essigsäure tritt ebenfalls mit dem Weingeist in Verbindung.

Eine Verbindung des Weingeistes mit der Essigsäure ist aber noch kein Essigäther, obgleich die Mischung beider, wenn sie eine Zeit lang in kalter Digestion gestanden hat, weder den reinen Geruch des Weingeistes, noch den der Essigsäure hat. Es scheint zwar wirklich bey dieser kalten Digestion die Erzeugung des Aethers schon vor sich zu gehen, welches der ätherartige Geruch der Flüssigkeit vermuthen lässt,

allein die gegenseitige Einwirkung beider Stoffe geschieht doch erst bey dem Grade der Wärme, welcher zur Destillation des Aethers nothwendig ist; denn aus dem bloßen Gemisch von Essigsäure und Weingeist läßt sich meines Wissens kein Aether abscheiden. Die Produkte, welche man bey der Destillation des Essigäthers erhält, sind: Essigäther, Wasser, Kohlensäure, welche durch die Destillation übergetrieben worden, und im Rückstande der Retorte findet sich unvollkommene Pflanzensäure, welche sich nach Herrn Schrad er als Weinsteinsäure charakterisirt; zweytens wenn die Destillation fast bis zur Trockne fortgesetzt wird, eine harzige Masse, und im entgegengesetzten Fall erscheint die rückständige Flüssigkeit doch stark gefärbt. Uebrigens geht mit dem Aether zugleich auch unzersetzter Weingeist und Essigsäure über; letztere findet sich nach der ersten Destillation auch noch in beträchtlicher Menge im Rückstande, doch ist weder diese Säure noch der Weingeist als Produkt der Operation anzusehen, sondern beide entgehen der gegenseitigen Einwirkung, denn der Aether braucht zu seiner völligen Bildung wenigstens die Temperatur, bey welcher die Flüssigkeit kocht; ehe nun dieser Grad der Wärme vorhanden ist, verdampft schon ein Antheil Weingeist, und geht unzersetzt über: die Menge der Essigsäure ist nun gegen den in der Retorte vorhandenen Weingeist überwiegend, es muß also ein Theil derselben unzersetzt bleiben.

Die Bildung des Essigäthers scheint von der des Schwefeläthers (27). verschieden zu seyn; dort scheint bloß eine Zersetzung des Weingeistes Statt zu haben, hier aber ist auch die Zersetzung der Essigsäure erwiesen. Die Essigsäure und der Weingeist haben gleiche Bestandtheile, nur durch das quantitative Verhältniß derselben sind sie verschieden. Die

Essigsäure enthält den Kohlenstoff und Sauerstoff in überwiegendem Verhältniß gegen den Weingeist, welcher dagegen mehr Wasserstoff enthält. Der Aether enthält nach den neueren Erfahrungen weniger Wasserstoff und mehr Kohlenstoff, als der Weingeist; der Weingeist muß daher bey dieser Operation einen Theil seines Wasserstoffs verlieren, welcher mit einem Theil des in der Essigsäure vorhandenen Sauerstoffs in Verbindung tritt und Wasser bildet. Die sich zeigende Kohlensäure wird ebenfalls durch die gegenseitige Zersetzung des Weingeistes und der Säure gebildet; vermuthlich tritt ebenfalls eine Quantität Sauerstoff aus der Essigsäure mit einem Theil des Kohlenstoffs aus dem Weingeist in Verbindung, denn daß der Kohlenstoff hier aus der Essigsäure abgeschieden werden soll, ist deshalb nicht wahrscheinlich, weil sich bey der Destillation des Schwefeläthers ebenfalls Kohle ausscheidet, welche absolut aus dem Weingeist geschieden seyn muß, da die Schwefelsäure keinen Kohlenstoff enthält. Die Bestandtheile des Weingeistes, welche nur durch die beträchtliche Verminderung des Wasserstoffs, und durch den verhältnißmässig geringeren Verlust an Kohlenstoff in einem modificirten Verhältniß sich befinden, constituiren in Verbindung mit etwas Essigsäure, welche aber hier nicht vollkommen mit Sauerstoff gesättigt zu seyn scheint, den Aether. Die Essigsäure, welche nicht mit in Verbindung des Aethers eingegangen ist, hat aber gleichwohl zur Erzeugung desselben mitgewirkt, indem sie nicht mehr als solche, sondern in dem Zustand einer unvollkommenen Pflanzensäure vorhanden ist. In diesen Zustand konnte sie nicht anders, als durch Verlust eines Theils ihres Sauerstoffs, gebracht werden; sie hat denselben an den Wasser- und Kohlenstoff im Weingeist abgesetzt, dadurch wurde der in ihr enthaltene Kohlen und Wasserstoff gegen die noch vorhandene Sauerstoff-

menge überwiegend, und da die Verschiedenheit der vegetabilischen Körper bloss auf dem quantitativen Verhältniss ihrer Bestandtheile beruht, so musste auch hier ein neuer Körper entstehen, welcher sich wie Weinstensäure verhält. Die harzige Masse, welche man bey der bis zur mässigen Trockne fortgesetzten Destillation im Rückstand findet, scheint nicht bey der Aethererzeugung zu entstehen, sondern sich erst dann zu bilden, wenn dieser bereits übergegangen ist. Denn wird nicht bis zur Trockne destillirt, so erscheint, wie schon erwähnt ist, die rückständige Flüssigkeit blass gefärbt, aber diese Farbe muss doch ebenfalls aus einem modificirten Verhältniss der oft genannten Stoffe entstanden seyn, ob diese aber aus dem Weingeist oder aus der Essigsäure abgeschieden wurden, wage ich nicht zu entscheiden, nur vermthe ich, dass das im ersten Fall erhaltene Harz aus diesem Farbstoff erzeugt wird, indem es vielleicht der noch rückständigen unzersetzten Essigsäure einen Theil ihres Sauerstoffs entzieht, wodurch diese in Weinstensäure verwandelt wird. Die bey der Operation unzersetzt gebliebene Essigsäure und Weingeist können bey der Erklärung nicht in Anspruch genommen werden, da sie beide nicht mitwirkten; sonst könnten sie nicht mehr in ihrem vorigen Zustande erscheinen. Die rücksändige Essigsäure kann aber wirklich noch durch von neuem zugesetzten Weingeist zersetzt werden, und die Bildung einer neuen Quantität Aether bewirken, welche mit dem von der Zersetzung übergegangenem Weingeist den versüßtesten Essiggeist (94.) erzeugt, und der Rückstand enthält dann keine Essigsäure mehr, sondern bloss Weinstensäure. Wie es aber möglich ist, dass bey der ersten Destillation ein Theil Essigsäure so viel Sauerstoff verlieren kann, dass die noch gegenwärtigen Bestandtheile einen ganz andern Kör-

per bilden, da hingegen ein anderer Theil derselben seinen Sauerstoff ganz behält, und nicht, wie man vermuthen sollte, sich mit den noch vorhandenen Bestandtheilen der zersetzten Säure ins Gleichgewicht zu setzen sucht, und wie der nämliche Fall mit dem Wasserstoff im Weingeist Statt finden kann; dies zu erklären, ist uns bis jetzt noch nicht möglich.

Herr Lowitz *) erhielt einen Essigäther, indem er die bey der Destillation eines durch den Frost concentrirten Essigs (31.) zuerst übergehende angenehm riechende Flüssigkeit zu wiederholten Malen rectificirte. Vermuthlich wurde dieser aus dem im Essig sehr oft vorhandenen kleinen Antheil Weingeist erzeugt, welcher noch sehr oft in dem Essig vorhanden ist, und bey der Essiggährung des Weins der Zersetzung entgangen ist. Wollte man dies nicht annehmen, so müßte man sich eine Aethererzeugung ohne Weingeist, aus der Essigsäure selbst vorstellen, welches aber mit allen übrigen Erfahrungen streitet, wiewohl ich die Möglichkeit davon nicht bezweifle.

Die französischen Chemiker haben durch Versuche bewiesen, daß bey der Bildung des Schwefeläthers keine Schwefelsäure zersetzt wird, und neuerdings hat Rose durch entscheidende Versuche dargethan, daß auch keine Schwefelsäure in dem Aether selbst enthalten sey. Bey der Essignaphtha hingegen ist dies nicht der Fall: es wird nicht nur Essigsäure zersetzt, sondern der Aether selbst scheint ohne Essigsäure nicht bestehen zu können. Dies beweist ein Versuch von Scheele. Er schwängerte Wasser mit einem Theil Essigäther an, setzte 3 Theile ätzendes Kali zu, und

*) Crells chemische Annalen 1787 .Sect. 1. S. 507, f. f.

erhielt bey einer gelinden Destillation keinen Aether zurück. Der Rückstand in der Retorte aber enthielt **essigsäures Kali**. Das Kali hatte nämlich dem Aether die Essigsäure entzogen, wodurch dieser in seiner Mischung völlig zerstört wurde, und nicht mehr als Aether erscheinen konnte. Alle Aetherarten überhaupt erleiden eine Zersetzung, wenn sie überätzende Alkalien und Erden destillirt werden, bey dem Essigäther findet diese Zersetzung sehr auffallend Statt. Daher haben auch neuere Chemiker die Behandlung der bey der ersten Destillation erhaltenen Flüssigkeit mit Aetzlauge verworfen, dagegen aber eine gelinde Rectification derselben über gebrannte Bittererde (22.) vorgeschlagen. Um aber den Aether vom Weingeist zu befreien, könnte man denselben bloß mit etwas Wasser behandeln, von welchem der Weingeist zum Theil aufgenommen wird.

Die Eigenschaften des **Essigäthers** kommen, aufser seiner leichten Zersetzbarkeit durch ätzende Alkalien, ganz mit dem des **Schwefeläthers** überein. Nur daß der erstere mit einer mehr blauen und blasern Farbe brennt, als der Schwefeläther.

Ein völlig reiner Essigäther darf, wenn er mit dem Wasser in dem Verhältniß, wie 1 zu 2 bis 4, zusammen gebracht wird, sich nicht völlig mit demselben vermischen, indem 7 Theile Wasser nur einen Theil reinen Aether aufzunehmen im Stande sind. Vermischt er sich aber mit dem Wasser in größerem Verhältniß, so beweiset dies seine Verunreinigung mit Weingeiste.

Er darf die **Lackmuskinktur** nicht röthen, welches freye ihm anhängende Säure verrathen würde.

Er darf keinen Geruch nach schwefelichter Säure haben; dies wird nur der Fall seyn, wenn die Bereitung nach der ersten und dritten Vorschrift vorgenommen, die Schwefelsäure im Ueberschuss angewendet, und die Destillation zu weit fortgesetzt worden ist. Die überschüssige Schwefelsäure wird dann wie bey der Destillation des Schwefeläthers zersetzt, und es entsteht schwefelichte Säure. Man kann diese durch die gewöhnliche Reinigung des Aethers mit der freyen Essigsäure zugleich weg-schaffen, besonders wenn man bey seiner Rectification gebrannte Bittererde anwendet. Um sich zu überzeugen, ob der aus essigsaurem Bley bereitete Aether bleyhaltig sey, darf man demselben nur einige Tropfen Schwefelsäure zusetzen. Ist Bleyoxyd zugegen, so verbindet sich dieses mit der Schwefelsäure zu einem weißen Niederschlag, dem schwefelsauren Bley. Noch sicherer kann man die Hahnemannische Weinprobe (27.) anwenden, welche, wenn Bley zugegen ist, einen schwarzbraunen Niederschlag bewirkt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, S. 170.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1794. 2ter Theils, §. 1926—1994.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt. 3ter Theil. 1808.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 5ter Bd. 2tes Stück, 1790.

Abhandlung über die Naphthen vom Herrn Apotheker Schradet, S. 152 u. 153.

90) *Spiritus sulphurico aethereus. Liquor anodinus mineralis Hoffmanni. Spiritus Vitrioli dulcis.* (Hoffmanns schmerzstillende Tropfen. Versüßte Schwefelsäure, versüßter Vitriolgeist.)

Da dieser Liquor sich von der Schwefelnaphtha einzig und allein durch seinen Weingeistgehalt unterscheidet, so schreibt, die neue preuss. Pharmacopoe das einfachste Verfahren vor, denselben zu erhalten. Man soll nämlich einen Theil Schwefelnaphtha mit 3 Theilen höchst rectificirten Weingeist mischen, und zum Gebrauch aufbewahren. Einige Apotheker destilliren diese Mischung noch ein Mahl über, und es bleibt dabey jederzeit ein kleiner Theil Wässrigkeit in der Retorte zurück, die etwas Essigsäure enthält. Ein auf diese Art bereiteter Liquor ist von der besten Güte.

Die gewöhnlichste Bereitungsart des Hoffmannischen Liquors besteht aber darin, dass man einen Theil Schwefelsäure mit 3 Theilen Alkohol, mit der schon empfohlenen Behutsamkeit (29.) vermischt, und diese Mischung einer Destillation bey gelindem Feuer unterwirft. Es geht zuerst unveränderter Weingeist über, und hierauf die Schwefelnaphtha mit einer wässerichten Essigsäure haltigen Flüssigkeit. So bald die ölichten Striemen die übergehende Naphtha zeigen, muss der vorher übergegangene Weingeist abgenommen, ausgegossen und die Vorlage von neuem anlutet werden. Man verfährt nun ganz so, wie bey der Destillation der Schwefelnaphtha; die Destillation wird fortgesetzt, his die in der Retorte befindliche schwarze dickliche Masse sich aufzublähen anfängt. Man nimmt sogleich die Naphtha ab, legt

die Vorlage von neuem vor, und fängt die Flüssigkeit, welche immer von Zeit zu Zeit ausgegossen werden muss, so lange auf, bis sich in derselben ein schwefelichter Geruch zeigt. Wie man ihr diesen benehmen kann, ist schon bey der Schwefelnaphtha (27.) angezeigt worden. Man scheidet die Naphtha von der zugleich mit übergegangenem wässerichten Flüssigkeit ab, und mischt sie mit dem zuerst übergegangenem unzersetzten Weingeist, welcher nur sehr wenig Naphtha enthält. Auf diese Art wird man immer einen reinen und starken Hoffmannischen Liquor erhalten. Sollte man aber mit der Destillation der Naphtha etwas zu lange angehalten haben, so dass dieselbe einen schwefelichten Geruch zeigt, so ist es nicht zu rathen, dass man sie vor der Vermischung mit Weingeist rectificire, weil dabey, jederzeit beträchtlicher Verlust Statt findet. Man scheidet sie von dem Wasser ab, vermische sie mit dem ersten weingeistigen Destillat, und da dieses nunmehr auch schwefelicht riecht, und so nicht verbraucht werden darf, so rectificire man jetzt die Mischung über gebrannte Magnesia (22.) oder auch über gebrannte Baryterde (32.) welche die unvollkommene Schwefelsäure einschlucken. Es ist unerlaubt, den bey dieser Destillation zuerst, übergegangenem Weingeist, als hoffmannischen Liquor und die nachher übergehende Naphtha für sich zu verwenden. Alle hier gewonnene Naphtha muss mit dem ersten Destillat gemischt werden, wenn dieses die gehörige Güte haben soll. Uebrigens sieht man wohl, dass die erste Bereitungsart durch blosser Mischung des Weingeistes mit der Naphtha vortheilhafter ist, denn hier sind bloss die Feuerungskosten für die Naphtha in Anschlag zu bringen, da hingegen bey der zweyten Methode eine nicht unbeträchtliche Menge Feuerungsmaterial verwendet wird. Bloss um den bey der Naphthabildung nicht mitw. kenden

Weingeist aus der Mischung wieder abzuscheiden. Dass man die nach der Destillation in der Retorte zurück bleibende schwarz gefärbte Säure zu wiederholten Mahlen durch die Destillation mit Weingeist auf Naphtha und hoffmannischen Liquor benutzen könne, ist schon bey der Destillation der Schwefelnaphtha gezeigt und erklärt worden.

Alle Naphthen, wenn sie mit Weingeist gemischt sind, vermischen sich leichter mit dem Wasser, als in ihrem reinen Zustande, das beweist die Prüfungsmethode mit Wasser, um den Weingeistgehalt der Naphtha zu entdecken. Nun ist zwar der hoffmannische Liquor auch vollkommen mit Wasser mischbar; wenn er aber mit gleichen Theilen Wasser geschüttelt wird, so muss sich nach der Ruhe etwas Naphtha ausscheiden; geschieht diess nicht, so enthält er zu wenig davon, und ist nicht vorschriftsmässig bereitet. Uebrigens muss er einen angenehmen, nicht stechenden und schwefelichten Geruch mit Geschmack haben.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstadt 1ter Theil. 1206. und 3ter Theil. 1202.

91) *Spiritus sulphurico aethereus martiatus.*
Liquor anodinus martialis. Tinctura martis nervino-tonica Bestuscheffiana. (Eisenhaltige versüsste Schwefelsäure. Bestuscheffische Nerventinctur. La Mottische Tropfen.)

Diese Tinctur, zu deren Bereitung ihr Erfinder eine äusserst langweilige und kostspielige Vorschrift

gab, deren Bekanntmachung von der russischen Kaiserinn Katharine mit 3000 Rubeln bezahlt wurde, ist jetzt sehr leicht und ohne alle Schwierigkeiten zu bereiten. Die erste verbesserte Vorschrift zu ihrer Bereitung verdanken wir dem Herrn Ober-Medicinal-Rath Klaproth, und hierauf gründet sich auch, einige Abänderungen ausgenommen, die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, die in folgendem besteht.

Man löse eine beliebige Menge reine Eisenfeile in einem Gemisch von vier Theilen Salzsäure, und einem Theil Salpetersäure auf. Um eine völlig gesättigte Auflösung zu erhalten, bringt man so viel Eisen hinzu, daß ein Theil desselben unaufgelöst zurück bleibt. Man filtrire jetzt die Auflösung und dampfe sie in einer gläsernen Schale, oder auch in einem eisernen Geschirr, bis zur Trokniß ein; die trockene Masse setze man in einen Keller, oder sonst an einen reinlichen feuchten Ort; sie wird die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfließen. Die erhaltene Flüssigkeit wird nun filtrirt, und ein Theil derselben mit zwey Theilen reinen Schwefeläther (87.) so lange geschüttelt, bis der über der Eisenauflösung stehende Aether eine gelbe Farbe angenommen hat. Man scheidet ihn nun durch einen Scheidetrichter von der unten stehenden Flüssigkeit ab, und in diesem Zustande stellt er den eisenhaltigen Schwefeläther (*Naphtha martiata*) dar. Man vermischet denselben mit zwey Theilen höchst rectificirten Weingeist, und erhält nun den *Spiritus sulphurico aethereus martiatus*. Man setzt ihn in einem gut verschlossenen Glase den Sonnenstrahlen so lange aus, bis seine gelbe Farbe völlig verschwunden, und er ganz farblos ist.

Herrn Klaproth's zuerst gegebene Vorschrift besteht darin, daß man Eisen in Salzsäure auflöst,

diese Auflösung in einer Retorte bis zur Trockne evaporirt, und, nachdem nun die Vorlage abgenommen ist, so starkes Feuer giebt, bey welchem das salzsaure Eisen sublimiren kann. Es legt sich an den obern Theil der Retorte als ein verschiedenfarbiges Salz in dünnen Nadeln an. Man zerbricht die Retorte, und setzt das herausgenommene sublimirte Salz ebenfalls in einen Keller zum Zerfließen hin. Die Anwendung des zerflossenen Salzes ist mit der bereits beschriebenen übereinstimmend. Da man bey der Bereitung der eisenhaltigen Salmiakblumen (76.) durch die Sublimation im Rückstande jederzeit etwas salzsaures Eisen behält, so läßt sich dieses, nachdem es für sich sublimirt worden, und hierauf im Keller zerflossen ist, ebenfalls zur Bereitung dieser Tinktur anwenden.

In beiden hier angeführten Fällen erhält man eine Auflösung des vollkommen oxydirten Eisens in Salzsäure: im ersten Fall wird das Eisen durch die Salpetersäure oxydirt, welche einen Theil ihres Sauerstoffs an dasselbe absetzt und als Salpetergas entweicht. Der vollkommene Eisenkalk wird nun von der Salzsäure aufgelöst. Bey der Auflösung des Eisens in bloßer Salzsäure hingegen wird dasselbe nur unvollkommen oxydirt, indem es seinen Sauerstoff aus dem Wasser erhält, wie schon bey der Bereitung des schwefelsauren Eisens gezeigt worden ist, daher entweicht auch bey dieser Auflösung Wasserstoffgas.

Während der Sublimation nimmt aber das Eisen noch mehr Sauerstoff aus der Luft an, und ist daher in dem sublimirten Salze ebenfalls vollkommen oxydirt enthalten. Das salzsaure Eisen zerfließt sehr leicht an der Luft, indem es die Feuchtigkeit derselben anzieht. Man glaubte ehemahls, daß der Aether aus dieser wässerichten Auflösung des salzsauren Eisens bloß den Eisenkalk abscheide und in sich auf-

nehme; es ist dieß aber nicht der Fall, sondern er löset einen Theil des salzsauren Eisens auf, und stellt damit die gelbe Flüssigkeit dar. So wohl der reine eisenhaltige Aether, als der mit Weingeist gemischte, hat die Eigenschaft, wenn er der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, seine Farbe zu verlieren. Es ist dieß eine sehr interessante Erscheinung, wenn man die Veränderungen beobachtet, welche er dabey erlitten hat. Mischt man ihn nämlich vordem Bleichen mit einer kalischen Auflösung, so verbindet sich das Alkali mit der Salzsäure, und der Eisenkalk wird im vollkommen oxydirten Zustande mit gelber Farbe ausgeschieden; behandelt man hingegen den gebleichten eben so, so wird der Eisenkalk durch das Kali in unvollkommen oxydirtem Zustande mit bläulich grüner Farbe niedergeschlagen. Es ist also durch das Sonnenlicht aus dem Eisenkalk ein Theil des Sauerstoffs abgeschieden, und ersterer in unvollkommen verkalkten Zustand versetzt worden; welche Verwandtschaftsgründe aber hierbey zum Grunde liegen, dieß können wir bis jetzt noch nicht bestimmen. Aus den hier angeführten Eigenschaften ergiebt sich auch, wie man die Güte der eisenhaltigen Naphtha erfahren kann. Sie muß, so wohl im reinen Zustande, als mit Weingeist vermischt, völlig farblos erscheinen, und eine Auflösung des kohlensauren Kali's muß einen unvollkommenen Eisenkalk mit bläulich grüner Farbe daraus abscheiden.

System. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. S. 3024—3027.

Pharmacologie von eben demselben, 2ter Th. 2ter Band. S. 297.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Götting. S. 232.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

92) Spiritus nitrico aethereus, Spiritus Nitri dulcis, Acidum nitricum dulcificatum. (Versüsste Salpetersäure, versüsster Salpetergeist.)

Der versüsste Salpetergeist kann durch Destillation wie der Salpeteräther erhalten werden; vom letztern unterscheidet er sich bloss durch seinen Weingeistgehalt, indem er eine Auflösung des Salpeteräthers im Weingeist darstellt. Die neue preuss. Pharmacopoe giebt folgende Vorschrift. *) Man vermische 4 Theile höchst rectificirten Weingeist mit einem Theil reiner verdünnter Salpetersäure (30.), welche nach der bereits gegebenen Vorschrift bereitet ist, um ihre Concentration ungefähr bestimmen zu können. Man destillire hiervon 20 Theile bey gelindem Feuer in einer gläsernen Retorte mit Vorlage ab, und rectificire das Destillat über etwas gebrannte Magnesia; die jetzt erhaltene, nicht saure, angenehm riechende Flüssigkeit muss in gut verstopften und verbundenen Gläsern aufbewahrt werden. Die Theorie über die Bildung der Salpeter-Naphtha (31.) ist auf die hier beschriebene Operation ganz anwendbar; der hier in grösserem Verhältnisse angewendete Weingeist macht keinen Unterschied, da doch nur eine gewisse Quantität desselben zur Naphthenbildung erfordert wird; der im Ueberschuss vorhandene wird unzersetzt überdestillirt, und dient bloss zur Auflösung der Naphtha. Bey der Destillation des versüssten Salpetergeistes sind nicht so viele Vorsichtsmaassregeln nöthig, wie bey der Naphtha, denn obgleich die Naphtha zuerst übergeht, so wird sie doch von dem bald folgenden

*) Schon im J. 1781 (S. Crell's neue Entdeckungen in der Chemie 5. Theil) habe ich gezeigt, dass die versüsste Salpetersäure aus 1 Theile rauchender Säure und 4 Theilen Alkohol am besten bereitet wird, H.

Weingeist eingeschluckt und verliert dadurch an Elasticität; auch das bey der Operation erzeugte Salpetergas wird zum Theil von dem Weingeist eingeschluckt und man hat daher bey gelinder Destillation das Zerspringen der Gefässe nicht zu fürchten, wenn sie auch luftdicht lutirt sind.

Herr Bergrath von Crell hat eine Methode zur Destillation des versüssten Salpetergeistes vorgeschlagen, die im folgenden besteht. Ein Theil gepulverter Braunstein wird mit 2 Theilen gereinigten Salpeter gemengt, und in einer Retorte mit einem Gemisch aus einem Theil Schwefelsäure und drey Theilen Alkohol übergossen, und bey sehr gelindem Feuer alles bis zur Trockne überdestillirt. Herr von Crell versichert hierbey, einen vortreflichen versüssten Salpetergeist erhalten zu haben. Die Aetiology ist folgende. Die Schwefelsäure macht aus dem Salpeter die Säure los, welche nun auf den Weingeist wirkt, und wie gewöhnlich Naphtha bildet; die hierdurch in unvollkommenen Zustand versetzte Salpetersäure erscheint hier aber nicht als solche, denn sie nimmt nun den ihr fehlenden Sauerstoff wieder aus dem Braunstein, und wird wieder vollkommen und zur neuen Einwirkung auf den Weinstein geschickt. Man sieht leicht, dass hier wenig oder gar kein Salpetergas entstehen kann, und dass zweytens der versüsste Geist weit reichhaltiger an Naphtha seyn muss, weil die zur ersten Erzeugung derselben beygetragene Salpetersäure durch den Braunstein geschickt gemacht wird, von neuem auf einen Theil des Weingeistes zu wirken, und ihn in Naphtha umzuändern; es ist deshalb diese Methode sehr zu empfehlen.

Statt, wie die erste Vorschrift verlangt, [verdünnte Säure anzuwenden, kann man auch die rauchende brauchen, nur muss dann das Verhältniss geändert werden. Es müssen wenigstens 8 bis 12 Thei-

le Weingeist auf einen Theil Säure genommen werden.

Der versüßte Salpetergeist wird ebenfalls, wie die Naphtha, nicht rein von freyer Säure erhalten, und muß daher, wie schon bey der ersten Vorschrift erwähnt worden ist, über gebrannte Magnesia rectificirt werden; doch hat man noch eine Methode, ihn ohne Rectification zu reinigen, und dabey die Zersetzung eines Theils desselben zu vermeiden, welche bey der Behandlung mit alkalischer Lauge statt findet. Man schüttelt nämlich denselben mit aufgelöstem weinsteinsauren Kali (67.); das mit dem Weinstein verbundene Kali nimmt die freye Salpetersäure auf, und es fällt Weinstein nieder. Dies giebt zugleich eine Prüfungsmethode auf freye Säure ab. Wenn sich nach dem Schütteln kein Weinstein ausscheidet, so ist der versüßte Salpetergeist frey von Säure, doch ist die Prüfung mit etwas Guajakauflösung, welche durch freye Säure schön blau wird, oder mit verdünnter Lackmustrinktur, welche nicht geröthet werden darf, sicherer. Aber auch der reinste versüßte Salpetergeist wird mit der Zeit, besonders bey öfterem Oeffnen des Glases, sauer, und es liegt hier die schon bey der Salpeternaphta angegebene Ursache zum Grunde. Man erkennt schon seine Säure daran, dass der Stöpsel des Glases gelb gefärbt wird, und man muss ihn dann von neuem, entweder durch Behandlung mit weinsteinsaurem Kali, oder durch Rectification über gebrannte Magnesia, verbessern.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ter Theil.
S. 1826 — 1827.

Lehrbuch der Apothekerkunst von A. G. Hagen, 2ter Bd.
S. 240.

Journal der Pharmacie von Trommsdorff, 3ter Band des
Stuck, S. 239.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von
Hermbstadt, 3ter Theil. 1808.

9^a) Spiritus muriatico - aethereus , Spiritus Sa-
lis dulcis , Acidum Salis dulcificatum. (Ver-
süsster Salzgeist, versüsste Salz-
säure.)

Die Schwefelsäure, die Salpetersäure, die Es-
sigsäure sind vermögend, durch die Behandlung mit
Weingeist Naphthen zu bilden, nicht so die Salz-
säure, denn wenn man diese mit Weingeist einer De-
stillation unterwirft, so geht zuerst der letztere ganz
unzersetzt über, und hierauf folgt die Salzsäure eben-
falls unverändert. Man erhält also auf diese Art
nicht einmal einen versüssten Salzgeist, viel
weniger einen Salzäther. Doch ist es den Che-
mikern gelungen, auf anderen Wegen so wohl den
versüssten Salzgeist als den Salzäther zu
erhalten. Um hier nicht schon gesagte Dinge buch-
stäblich wiederholen zu müssen, bitte ich meine Le-
ser, die Theorien über die Bildung des Salpe-
teräthers (87.) und des Schwefeläthers (88.)
nachzulesen. Ich erwähne hier zuerst die Gewin-
nungsmethoden des versüssten Salzgeistes und des
Salzäthers; beide glaube ich mit Recht unterschei-
den zu müssen, da sie sich nicht, wie diess mit den
übrigen versüssten Säuren der Fall ist, bloss durch
das Verhältniss des bey ihrer Destillation angewen-
deten Weingeistes, sondern auch in ihren Eigenschaf-
ten wesentlich von einander unterscheiden. Die
neue preuss. Pharmacopoe enthält folgendes
zuerst von dem verdienstvollen Westrumh gegeben-

ne Vorschrift zur Bereitung des versüßten Salzgeistes.

Man menge 16 Unzen Kochsalz mit 6 Unzen gepulverten Braunstein, und bringe das Gemenge in eine geräumige Retorte. Hierauf mische man 12 Unzen concentrirte Schwefelsäure mit 48 Unzen höchst rectificirten Weingeist und giesse diese Mischung auf das in der Retorte befindliche Gemenge. Man legt eine Vorlage vor, lutirt die Fugen luftdicht, am besten mit eingeweichter Schweinsblase, und destillirt in allen 30 Unzen herüber. Das Destillat stellt den versüßten Salzgeist dar, und in der Retorte findet sich Glaubersalz, freye Salzsäure und Essigsäure. Der hier erhaltene versüßte Salzgeist hat einen sehr angenehmen, dem Salpeteräther ähnelnden, Geruch und Geschmack. Bey der Vermischung mit Wasser wird er offenbar zersetzt; der Weingeist geht nämlich mit dem Wasser in Verbindung und es scheidet sich ein schweres, im Wasser zu Boden sinkendes, weißgelbes Oel aus, welches im Wasser nicht auflöslich ist, vom Weingeiste aber leicht aufgenommen wird, und diesem nun die Eigenschaften des versüßten Salzgeistes ertheilt. Es ist nicht sehr flüchtig, weshalb der grösste Theil dieses Oels auch erst gegen Ende der Destillation übergeht und oft ändet sich noch eine beträchtliche Menge desselben im Rückstande. Sein Geruch wird von einigen nelkenartig gefunden. Es verbrennt mit gelber sehr russender Flamme. Einige Chemiker betrachten dieses Oel als einen wahren Salzäther; es kommt nur hier auf den Unterschied an, welchen man zwischen Aether und ätherischen Oelen macht.

Eine Flüssigkeit, welche sich in jeder Rücksicht wie Aether verhält, erhält man, wenn verschiedene salzsaure Metallauflösungen, z. B. die des Zinns

(welche unter dem Namen Libavischer Geist oder Zinnbutter bekannt ist), des Spießglanzes (Spießglanzbutter No. (58.), des Zinks und des Quecksilbers (Aetzsublimat 49.), mit Weingeist behandelt werden. Man unterwirft nämlich einen Theil der Metallauflösung mit 2 Theilen Weingeist, oder auch gleiche Theile, einer Destillation. Es geht zuerst unveränderter Weingeist über, und wird dieser weggenommen, so erhält man einen reinen Aether; nimmt man aber den zuerst übergegangenen Weingeist nicht ab, so erhält man den Aether damit vermischt. Man kann ihn aber sehr leicht durch die Vermischung mit Wasser abscheiden, und hierbey zeigt sich zugleich sein beträchtlicher Unterschied von dem vorerwähnten ätherischen schweren Oele, denn er ist leicht, schwimmt auf dem Wasser, nur selten erscheint er gefärbt, mehrentheils farbenlos. Sein Geruch, Geschmack und alle übrigen Eigenschaften stimmen so sehr mit dem Schwefeläther überein, daß er von demselben nicht zu unterscheiden ist. Man bereitet ihn nur in wissenschaftlicher Hinsicht, denn zum medizinischen Gebrauch darf er nicht angewendet werden, weil er fast immer metallische Theile enthält, indem die salzsauren Metalloxyde, durch welche er erhalten wird, besonders die Zinnbutter, welche gewöhnlich dazu angewendet wird, sehr flüchtig sind. Doch kann man ihn ganz rein darstellen, wenn man denselben über eine absorbirende Erde oder Alkali rectificirt, welche die mit dem Metalloxyd verbundene Säure in sich aufnehmen und folglich auch dieses abscheiden wird.

Man muß nun entweder zweyerley Salzäther annehmen, einen leichten und einen schweren, oder man muß einen von beiden nicht dafür anerkennen, und dieses würde dann den letztern treffen.

Die Bereitungsarten dieser Produkte, so wie die bey ihrer Bereitung Statt findenden Erscheinungen, sind so verschieden, daß man unmöglich eine Ursache ihrer Entstehung annehmen kann. Bey der Bereitung des leichteren finden wir, daß zuerst unzersetzter Weingeist übergeht, und daß die Aetherbildung erst dann vor sich geht, wenn die Mischung in der Retorte mehr concentrirt ist. Da dieser Aether sich auch nicht im geringsten vom Schwefeläther unterscheidet, und da der Schwefeläther, wie an seinem Orte bereits bewiesen worden ist, bloß durch mittelbare Einwirkung der Säure und durch die Zersetzung des Weingeistes entsteht, so müssen wir dieses auch hier annehmen. Der Weingeist ist dort in der Verbindung mit der Schwefelsäure fähig, eine höhere Temperatur anzunehmen, und bloß durch diese höhere Temperatur, welche er für sich nicht anzunehmen im Stande ist, erleidet er eine Veränderung seiner Mischungstheile, wobey nach der daselbst bereits gegebenen Theorie die Naphtha gebildet wird, und diese enthält weder Schwefelsäure noch Schwefel, wie die daselbst beschriebenen Versuche zeigen. Da der Salzäther bloß dem Namen nach von dem ersten verschieden ist, so ist die Vermuthung wohl die sicherste, daß dieselben Ursachen seiner Entstehung zum Grunde liegen. Es wird also hier der Weingeist durch die Verbindung mit den metallischen Auflösungen wie dort eine höhere Temperatur anzunehmen fähig seyn, durch welche er ganz nach der bey dem Schwefeläther gegebenen Theorie zersetzt, und zum Theil in Naphtha ungeändert wird. Dies scheint besonders der Umstand zu beweisen, daß im Anfange der Destillation, wo die Mischung wegen der zu beträchtlichen Verdünnung mit Weingeist keine sehr hohe Temperatur annehmen kann, wie bey der Destillation des Schwefeläthers der Weingeist unverändert übergeht; da hingegen, bey der Entfernung des größten Theils

desselben, die Temperatur der Mischung zunehmen und hierdurch die Zersetzung des Weingeistes bewirkt werden kann.

Ganz anders verhält es sich bey der Destillation des versäurten Salzgeistes mit Kochsalz und Braunstein; die Schwefelsäure entbindet die Salzsäure aus dem Kochsalze, und diese wird durch den Braunstein in den Zustand der oxydirten Salzsäure versetzt *). Wir finden aber die oxydirte Salzsäure weder im Destillate noch im Rückstande, denn derjenige kleine Antheil, welcher sich vielleicht in einem von beiden findet, ist bloß der Einwirkung des Weingeistes entgangen, denn im Rückstande findet sich alle Salzsäure in ihrem gewöhnlichen unvollkommenen Zustande. Der angenommene Sauerstoff ist ihr also entzogen worden, und dies konnte nur durch die Bestandtheile des Weingeistes geschehen. Ein Theil des im Weingeiste vorhandenen Kohlen- und Wasserstoffs entzog der oxydirten Salzsäure Sauerstoff und es entstand Essigsäure. Ein anderes Verhältniß der beiden ersten genannten Stoffe aber verband sich ebenfalls mit dem Sauerstoff derselben und trat mit diesem in ein Verhältniß zusammen, durch welches das ätherische Oel gebildet wurde.

Dafs durch die Verbindung des Kohlenstoff*, des Wasserstoffs, und des Sauerstoffs in einem gewissen Verhältniße und unter gewissen Umständen wirklich ätherisches Oel gebildet werde, haben wir bereits bey der Behandlung des gekohlten Wasserstoffgases mit oxydirtem salzsauren Gas, unter dem Artikel *Schwefeläther* (7.) gefunden, und zwar ist jenes Oel von dem hier bey der Destillation erhaltenen wenig oder gar nicht verschieden. Uebrigens geht bey die-

*) Man sehe *Acidum muriaticum oxydatum*. No. 32.

Der Destillation der größte Theil des angewendeten Weingeistes unverändert über, und dient zur Aufnahme des gebildeten Oels. Es kommt nun, wie schon gesagt ist, darauf an, ob man dieses Oel, weil es durch die Behandlung des Weingeistes mit einer Säure erhalten worden ist, als Aether betrachten will oder nicht. Mich dünkt, daß es mit Recht nicht geschehen kann, weil man sonst umgekehrt auch alle ätherische Oele als besondere Aetherarten betrachten kann; denn der Hauptcharakter des Aethers ist ja seine große Flüchtigkeit und Leichtigkeit, beides aber kommt diesem Oehle nicht zu, und man kann daher den versüßten Salzgeist für nichts anders als die Auflösung eines ätherischen Oels in Weingeist halten, welche mit den Naphthen gar keine Gemeinschaft hat, weil man sonst den Terpenhinspiritus auch dahin rechnen könnte und müßte.

Sollte der versüßte Salzgeist durch zu lange fortgesetzte oder zu heiß betriebene Destillation saure Eigenschaften zeigen, so kann man ihn durch Rectification über gebrannte Magnesia verbessern, welche die Salzsäure einschließt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theil 2ter Band §. 162.

Handbuch der Chemie von ebendemselben, 2ter Theil. 1893 — 1893.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 846—849.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 3ten Bandes 2tes Stück. 147.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Götting, 1789. S. 200.

Grundriß der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstadt, 2ter Theil, 1802.

94) *Spiritus acético-aethereus, Spiritus Aceti dulcificatus, Liqueur anodynus vegetabilis.*
(Versüsster Essiggeist.)

Die Verbindungen der Naphthen mit Weingeist sind unter dem Namen der versüssten Geister officinell, und man kann sie daher durch die bloße Vermischung beider darstellen, so kann man auch hier den versüssten Essiggeist bereiten, wenn man einen Theil Essignaphtha (89.) mit vier Theilen Alkohol (86.) vermischt.

Man kann den versüssten Essiggeist ganz nach den bey der Essignaphtha gegebenen Vorschriften bereiten, wenn man die Menge des daselbst vorgeschriebenen Alkohols vierfach nimmt. Es geht dann kein Aether über, sondern aller entstandene Aether bleibt in dem zugleich mit übergehenden Weingeiste aufgelöst; doch geht hierbey eben so wie bey der Destillation des Aethers wässerichte Feuchtigkeit und freye Essigsäure über; diese kann aber nicht wohl, wie bey der Essignaphtha, durch Behandlung des Destillats mit kalkwasser oder verdünnter Aetzlauge weggenommen werden; weil ein grosser Theil des Weingeistes mit der Lauge in Verbindung treten würde. Durch Kalkwasser ist die Abscheidung gar nicht möglich, weil der versüsste Essiggeist selbst beynahe ganz im Wasser auflöslich ist, denn bey seiner Vermischung mit demselben wird nur ein kleiner Theil Naphtha abgeschieden. Um also denselben von der Wässrigkeit und der Säure zu befreyen, ist eine gelinde Rectification über einen absorbirenden Stoff nöthig, wozu man, wie schon bey den Naphthen gezeigt worden ist, koh-

lensaures Kali, noch besser aber gebrannte Magnesia, anwenden kann.

Dass man die nach der Destillation in der Retorte zurück bleibende Essigsäure mehrere Male durch Behandlung mit Alkohol auf versüssten Essiggeist benutzen kann, ist schon bey der Essignaphtha gezeigt worden. Die Aetiologie der Bildung des versüssten Essiggeistes ist ganz der bey der Essignaphtha gegebenen gleich; die grössere Menge des hier angewendeten Weingeistes kommt nicht in Anspruch, da der grösste Theil desselben, ohne zur Naphthaerzeugung mitgewirkt zu haben, unzersetzt überdestillirt wird.

95.) *Oleum animale aethereum. Oleum animale Dippeli. (Aetherisches Thieröl, Dippels thierisches Oel.)*

Man schütte in einen niedern gläsernen Kolben eine Quantität des bey der trockenen Destillation thierischer Stoffe *) erhaltenen empyreumatischen Oels, welches gewöhnlich unter dem Namen Hirschhornöl **) bekannt ist; bey dem Eingiessen muß man sich sehr hüten, daß der obere Theil des Kolbens nicht mit Oel verunreinigt werde. Man gießt nun die

*) Man sehe die Bereitung des *Ammonii carbonici pyro-oleosi* N. 78.

**) Wenn man vortheilhaft arbeiten will, so darf man zu dieser Bereitung nicht das von den Droguisten gekaufte Hirschhornöl anwenden, denn oft erhält man daraus nur äußerst wenig und braun gefarbttes aetherisches Oel, weil sie das abwarze Oel mehrentheils erst auf dieses benutzen.

Hälfte Wasser zu, worauf man einen reinen Helm entweder mit feuchter Blase oder mit Kleister bestrichener Leinwand luftdicht auflutirt. An den Schnabel des Helms bringt man ein leichtes Medizinglas, welches ebenfalls mit feuchter Blase luftdicht anlutirt wird. Zur Destillation ist ein sehr geringer Wärme-grad nöthig, und man thut daher besser, den Kolben mit gesiebter Asche, als mit Sand, zu umschütten. Im Anfange kann zwar das Feuer bis zum schwachen Aufwallen der Flüssigkeit verstärkt werden, allein man muß, sobald die ersten Tropfen im Helme erscheinen, wieder abbrechen, und nun das Feuer nur so gelinde unterhalten, dass der Helm nur lau, nicht warm ist. Es geht zuerst etwas ungefärbte wässerichte Flüssigkeit über, und nach einiger Zeit kommt Wasser und Oel zugleich. Man setzt die Destillation so lange mit gleichförmigem sehr schwachen Feuer fort, bis das Oel schwachgelb gefärbt erscheint. Das übergegangene Oel kann nicht durch einen Scheidetrichter oder mit Baumwolle von der wässerichten Flüssigkeit geschieden werden, weil man alle Berührung der Luft so viel als möglich vermeiden muss. Man giesst es sogleich in halbe Lothgläser, in welche man vorher etwas destillirten Wasser gebracht hat, und welche ganz voll gefüllt werden müssen; sie werden sogleich genau verstopft, und entweder mit nasser Blase fest verbunden, oder mit Siegelack luftdicht verkittet. Am sichersten aber vermeidet man den Zutritt der Luft, wenn man die Gläser mit Blase verbindet, diese in mässiger Wärme schnell abtrocknen lässt, und sie hierauf mit Lackfirniss überzieht; ist dieser getrocknet, so kann man entweder die Gläser umgekehrt in eine verdünnte Alaunauflösung stellen (blosses Wasser würde durch die Länge der Zeit faulicht werden), oder man umwickelt sie noch sicherer mit Bley, stellt sie eben-

falls umgekehrt in eine Büchse, und füllt diese zum Uebersfluss noch ganz mit Sand an.

Nicht immer erhält man bey der ersten Destillation dieses Oel ganz farblos. Es gehört viel Behutsamkeit dazu. Bey etwas zu starkem Feuer, oder wenn bey dem Eingiessen des Hirschhornöls in den Kolben, ein wenig davon im obern Theile hängen geblieben ist, erscheint es gelb oder bräunlich, und man muss es dann mit gleichen Theilen Wasser bey sehr schwachem Feuer noch einmal überdestilliren. Einige setzen gleich bey der ersten Destillation dem Hirschhornöl etwas Kohlenpulver, oder auch etwas kohlensaures Alkali zu, und die Anwendung des ersteren kann ich desshalb empfehlen, weil ich dabey jederzeit ein sehr reines weisses Oel erhalten habe, ob mir gleich die Arbeit auch ohne allen Zusatz recht gut gelungen ist; nur das Wasser darf nicht weggelassen werden, sonst erhält man selten ein reines Oel. Die wässerichte Flüssigkeit, welche auch dann nur in geringerer Menge übergeht, wenn das brennzlichte Oel für sich destillirt wird, war demselben vorher gewiss bloss mechanisch beygemengt, und trug mit zu dessen flüssiger Form bey, denn der Rückstand nach der Destillation erscheint dicker als vorher, doch trug nicht allein das Wasser, sondern auch das jetzt abgeschiedene ätherische Oel mit zu dessen Flüssigkeit bey; das Wasser enthält etwas kohlensaures Ammonium, und ist daher von derjenigen Flüssigkeit, welche man bey der trockenen Destillation thierischer Körper mit dem empyreumatischen Oel zugleich erhält, nur durch seine grössere Reinheit verschieden. Auch das hier erhaltene weisse Oel wird nicht während der Destillation erzeugt, sondern war schon in dem empyreumatischen Oel vorhanden.

Das hier erhaltene ätherisch thierische Oel zeigt sehr auffallende Eigenschaften. Von dem zurück blei-

benden empyreumatischen Oel scheint es sich in Hinsicht seiner Bestandtheile bloss durch einen grösseren Gehalt an Wasserstoff und weniger Kohlen- und Sauerstoff zu unterscheiden. Bey der Berührung mit der Luft wird es in wenigen Minuten braun, und endlich ganz schwarz gefärbt; dabey wird Sauerstoff aus der Luft absorbirt. Man kann sich davon überzeugen, wenn man in ein kleines mit Sauerstoffgas (4.) gefülltes Medizinglas etwa 2 Drachmen von dem Oele gießt, das Glas fest verstopft und einige Zeit schüttelt: die weisse Farbe des Oels wird schon während des Eingießens in Braun und beym Schütteln in Schwarz verändert. Oeffnet man nach einiger Zeit das Glas unter Wasser, so steigt dieses in das Glas, und der Umfang desselben zeigt das Volumen der absorbirten Luft an. Diese Erscheinung lässt sich folgender Massen erklären: ein Theil des in dem Oel enthaltenen Wasserstoffs verbindet sich mit dem Sauerstoff, wodurch Wasser entsteht, der Kohlenstoff kann sich nun nicht mit der noch vorhandenen geringen Menge Wasserstoff verbunden erhalten, er wird daher zum Theil ausgeschieden, und ertheilt dem Oele die schwarze Farbe, welches hierdurch überhaupt wieder in den Zustand des empyreumatischen Oels versetzt wird. Es ist hieraus zu schliessen, dass bey der trockenen Destillation thierischer Stoffe, eigentlich nicht empyreumatisches, sondern ätherisches Oel erzeugt wird, welches aber durch den vorhandenen Sauerstoff in jenes ungeändert wird; und man würde vielleicht gleich ätherisches Oel erhalten, wenn man die thierischen Stoffe, mit Sauerstoff einschluckenden Körpern, z. B. Phosphor, oder Wasserstoffgas, während der trockenen Destillation in Berührung brächte, doch lässt sich der Erfolg dieses Versuchs vorher nicht genau bestimmen.

Der Geruch und Geschmack dieses Oels unterscheiden sich sehr von denen des empyreumatischen.

Der Geschmack ist durchdringend, aber nicht so brennend wie der des letzteren. Der Geruch ist sehr stark balsamisch und nicht so widrig wie vom empyreumatischen Oel und wird sogar von einigen angenehm gefunden. Das Oel ist sehr flüssig und leicht entzündbar, nach Herrn D. Hahnemanns Angabe ist es fast eben so leicht wie der Schwefeläther, indem sein spec. Gewicht sich zu demselben verhält, wie 455 zu 446. Vom Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen, im Weingeist ist es aber leicht auflöslich, so auch in der Essigsäure.

Die Güte dieses Oels besteht besonders in seiner Farbenlosigkeit; sollte es durch die Berührung der Luft braun gefärbt seyn, so kanu es durch Rectification mit Wasser verbessert werden. Von den Droguisten und aus den Fabriken sollte man es niemals kaufen, selten wird es dann ganz weiss seyn. Seine Verfälschung mit einem fetten Oele findet sich bey der Auflösung in Weingeist, wohey letzteres zurück bleibt; auch muss es sich auf Papier getropfelt bey der Erwärmung gänzlich verflüchtigen, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 1ter Band. S. 173.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil. §. 1411 — 1415.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen v. J. F. A. Gütting, S. 172.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1202.



Systematischer Inhalt.

Metalla.

1. Hydrargyrum depuratum.	1
2. Zinkum purum.	7
3. Stibium purum.	8

Metalla oxydata.

4. Hydrargyrum oxydulatum nigrum	12
5. — — — Hahnemanni	16
6. — oxydatum rubrum	21
7. — — — per Acidum nitricum	25
8. — cinereum Blackii	30
9. — — Saunderi	32
10. — alcalisatum	34
11. — tartarisatum	35
12. Ferrum oxydulatum nigrum	36
13. — oxydatum fuscum	39
14. Zinkum oxydatum album	42
15. Bismuthum oxydatum	45
16. Stibium oxydulatum fuscum	49
17. — oxydatum album	53
18. — oxydulatum vitrifforme	58

Alkalia Terrae.

19. Kali causticum.	63
20. Tinctura kalina	68
21. Liquor Ammonii caustici.	73
22. Magnesia usta.	77

23. Sulphur praecipitatum	82
24. Phosphorus.	87

Acida.

25. Acidum sulfuricum conc.	99
26. — — dilutum.	105
27. Aqua sulphurata acidula.	107
28. Acidum phosphoricum.	115
29. — nitricum conc.	127
30. — — tenue.	138
31. — muriaticum	140
32. — — oxygenatum	148
33. — boracicum	155
34. Acetum destillatum.	156
35. — concentratum.	162
36. Acidum aceticum.	167
37. — oxalicum.	175
38. — citricum.	181
39. — tartaricum.	185
40. — benzoicum.	199
41. — succinicum.	207

Neutralia.

42. Argentum nitricum fusum	214
43. Hydrargyrum sulphuratum nigrum	225
44. — stibiato sulphuratum	218
45. Cinnabaris.	230

46.	Hydrargyrum sulphuricum flavum	239
47.	— phosphoricum.	242
48.	— nitricum	244
49.	— muriaticum corrosivum	249
50.	— — mite.	257
51.	— — ammoniatum	267
52.	— aceticum.	272
53.	— tartaricum.	274
54.	Cuprum ammoniacale.	276
55.	Acetum saturninum.	279
56.	Ferrum sulphuricum.	282
57.	Zinkum sulphuricum.	287
58.	Liquor Stibii muriatici.	289
59.	Sapo stibiatus.	294
60.	Liquor Saponis stibiati.	299
61.	Sulphur Stibii aurantiacum	301
62.	— — rufum.	307
63.	Tartarus stibiatus.	313
64.	Kali sulphuratum.	321
65.	— carbonicum.	315
66.	— aceticum,	337
67.	— tartaricum.	344
68.	Tartarus natronatus	348
69.	— ammoniatus	353
70.	— boraxatus.	355
71.	Natrum phosphoricum.	357
72.	— carbonicum.	361
73.	— aceticum	370
74.	Sapo medicatus.	372
75.	Liquor Ammonii sulphurati.	379
76.	Ammonium muriaticum martiatum	383
77.	— carbonicum	389
78.	— — pyrooleosum,	394
79.	Liquor Ammonii carbonici aquosus	405
80.	— — — acetici.	408
81.	— — — succinici.	411
82.	Baryta muriatica.	413
83.	Calcaria sulphurata.	422
84.	— sulphurato stibiata	421

85.	Magnesia carbonica.		433
86.	Spiritus Vini rectificatissimus.		440
87.	Aether sulphuricus.		448
88.	— nitricus.		459
89.	— aceticus.		470
90.	Spiritus sulphurico aethereus.		482
91.	— — —	martianus	584
92.	— nitrico aethereus.		488
93.	— muriatico —		491
94.	— acetico —		497
95.	Oleum animale aethereum.		498



Alphabetischer Inhalt.

- Acetas Ammonii 408. Barytae 166. Cupri 169. Hydrargyri 272. Plumbi 281. Potassae 337. Sodae 370.
- Acetum concentratum 162. destillatum 156. saturninum 279. Vini 158.
- Acidum aceticum 167. benzoicum 199. boracicum 155. citricum 181. hydrothionicum 114. muriaticum 140. muriaticum oxygenatum 148. nitricum concentratum 127. nitricum tenue 139. oxalicum 175. phosphoricum 115. succinicum 207. sulphuricum concentratum 99. sulphuricum tenue 105. tartaricum 185.
- Aerugo 179. J
- Aether aceticus 470. nitricus 459. sulphuricus 448. sulphuricus martiatus 485.
- Aethiops antimonialis 229. martialis 36. mineralis 225. per se 12.
- Alcohol 430.
- Ammonium aceticum liquidum 408. carbonicum 389. carbonicum pyrooleosum 394. sulphuro hydrothionicum 379. muriaticum 404. muriaticum martiatum 385. succinicum 411.
- Antimonium. Vide Stibium.
- Aqua sulphurata acidula 107.
- Argentum nitricum fusum 214. muriaticum 135. purum 221. sulphuricum 139.
- Arsenicum in Cinnabari 238. in Hydrargyro muriatico corrosivo 256. in Sulphure 86.
- Baryta acetica 166. muriatica 413. nitrica 160. sulphurica 417. 421.

- Bismuthum oxydatum** 45.
Borax 155. tartarisata 255.
Eutyrum Antimonii 289.
Calcaria carbonica 371. caustica 65. muriatica 74.
 392. hydrothionica 424. phosphorica acidula 124.
 95. sulphurata 422. sulphurato hydrothionica
 428. sulphurato stibiata 431. tartarica 185. 246.
Carbonas Ammonii 389. Hydrargyri 272. Magnesiae
 434. Plumbi 281. Potassae 325. Sodae 361.
Cerussa 281.
Charta Lacmus 280. Lacmus rufata 280.
Cinnabaris 230. 3. Antimonii 290.
Cinis Antimonii 61.
Cremor Tartari 188. 344. solubilis 355.
Cuprum sulphuricum 276. sulphuricum ammoniatum
 276.
Ferrum muriaticum 186. 485. oxydatum fuscum 39.
 oxydatum nigrum 36. prussicum 144. purum
 282. sulphuricum 282.
Flores Antimonii 61. Benzoea 199. Zinei 42.
Gas ammoniacale 74. azoticum oxydatum 133. carbo-
 nicum 93. hydrogenium carbonisatum 327. hy-
 drothionicum 110. muriaticum 143. nitrosum 132.
 oxygenium 12.
Hepar Sulphuris 321. calcareum 422.
Hydrargyrum aceticum 272. alcalisatum 34. carboni-
 cum 272. cinereum Blackii 30. cinereum Saun-
 deri 32. depuratum 1. muriaticum corrosivum
 249. muriaticum mite 257. muriaticum amonia-
 tum 267. nitricum 244. 247. oxydatum rubrum
 21. oxydatum rubrum per acidum nitricum 25.
 oxydulatum nigrum 12. oxydulatum nigrum
 Hahnemanni 16. phosphoricum 242. stibiato sul-

phuratum 229. sulphuratum nigrum 225. sulphuratum rubrum 230. sulphuricum flavum 239. tartaricum 274. tartarisatum 35.

Hydrothionas Ammonii sulphuratus 379.

Kali acotieum 337. carbonicum 325. causticum 63. muriaticum 143. nitricum 130. oxalicum acidulum 175. prussicum 143. sulphuratum 321. sulphuricum 130. tartaricum 314. tartaricum natronatum 341.

Kermes minerale 307.

Lapis causticus 63.

Liquor Ammonii aceticæ 498. carbonici 405. carbonici pyrooleosi 594. caustici 73. succinici 411. sulphurati 379. — **Anodynus mineralis** 452. anodynus vegetabilis 497. **Saponis stibiati** 295. **Stibii muriatici** 289. **Vini probatorius** 107.

Lixivium Sangvinis 143.

Magnesia carbonica 431. muriatica 80. sulphurica 434. usta 77.

Mercurius. Vide **Hydrargyrum.**

Murias Ammonii 404. **Barytae** 413. **Calcariae** 75. **Ferri** 286. 485. **Magnesiae** 86. **Potassae** 143. **Sodae** 143.

Natrum aceticum 370. carbonicum crystallisatum 361. causticum 67. muriaticum 143. nitricum 48. 242. phosphoricum 357. sulphuratum 221. 306. sulphuricum 143. tartaricum 349.

Nitras Hydrargyri 244. **Argentii** 214. **Plumbi** 137. **Potassae** 130. **Sodae** 48. 242.

Nitrum antimoniatum 54.

Naphtha. Vide **Aether.**

Oleum animale aethereum 493. **Cornu Cervi** 396. **Martis** 387. **Vini** 451. **Vitrioli** 99.

Oxalas Kali acidulus 175.

Phosphas Calcariae acidulus 124. 95. Hydrargyri 242.
Natri 357.

Phosphorus 87.

Plumbum aceticum 281. carbonicum 281. nitricum. 37

Potassa. Vide Kali.

Prussias Ferri 144. *Kali ferratus 143. *

Pulvis Algarothi 293.

Sal Acetosellae 175. amarus 434. ammoniacus 404.
digestivus 406. mirabilis 143. Seignetti 348. Suc-
cini 107. Tartari 325.

Sapo acidus 276. Kämpfii 298. medicatus 372. Star-
ckeyi 374. stibiatus 294. venetus 375.

Soda. Vide Natrum.

Spiritus acético aethereus 497.

muriatico — 491.

nitrico — 488.

sulphurico — 492.

— martiatus 484.

Spiritus Aceti dulcis 497. fumans Beguini 379. Min-
dereri 408. Nitri acidus 138. Nitri dulcis 408.
Nitri fumans 127. Salis acidus 140. Salis ammo-
niaci aquosus 405. Salis ammoniaci causticus
73 Salis fumans 142. Salis dulcis 491. Vini rec-
tificatus 442. Vini rectificatissimus 440. Vitnoli
105 .

Stibium muriaticum 289. oxydatum album 53. oxy-
datum fuscum 49. oxydatum vitrificatum 59.
pulum 8. sulphuratum 8.

Sulphas Argenti 139. Barytae 417. 421. Cupri am-
moniatus 276. Ferri 282. Hydrargyri 241.

252. Magnesia 434. Potassa 130. Soda 143.
Zinc 287.

Sulphur praecipitatum 82. stibiatum aurantiacum 301.
stibiatum rufum 307.

Tartarus 188. 344. ammoniatus 353. boraxatus 355.
emeticus 213. natronatus 348. stibiatus 313. tar-
tarisatus 244. tartarisatus antimoniatus Berg-
mani 216.

Terra Foliata Tartari 237. crystallisabilis 270.

Tinctura Lacmus 280. kalina 68. Stibii acris 69. ner-
vino tonica 384.

Turpethum minerale 239.

Wismuthum nitricum 46.

Zincum oxydatum album 42. purum 7. sulphuricum
287.



Wesentliche Druckfehler.

Seite 142. Zeile 19 statt Natrum lese Namen

— 210. — 12 — Salpetersäure — Salzsäure.

— 327. — 12 (v. unten) gekochtes — gekohltes.



