

MARTIN,
Bookbinder, &c.
Lisson Grove,
MARYLEBONE, NW

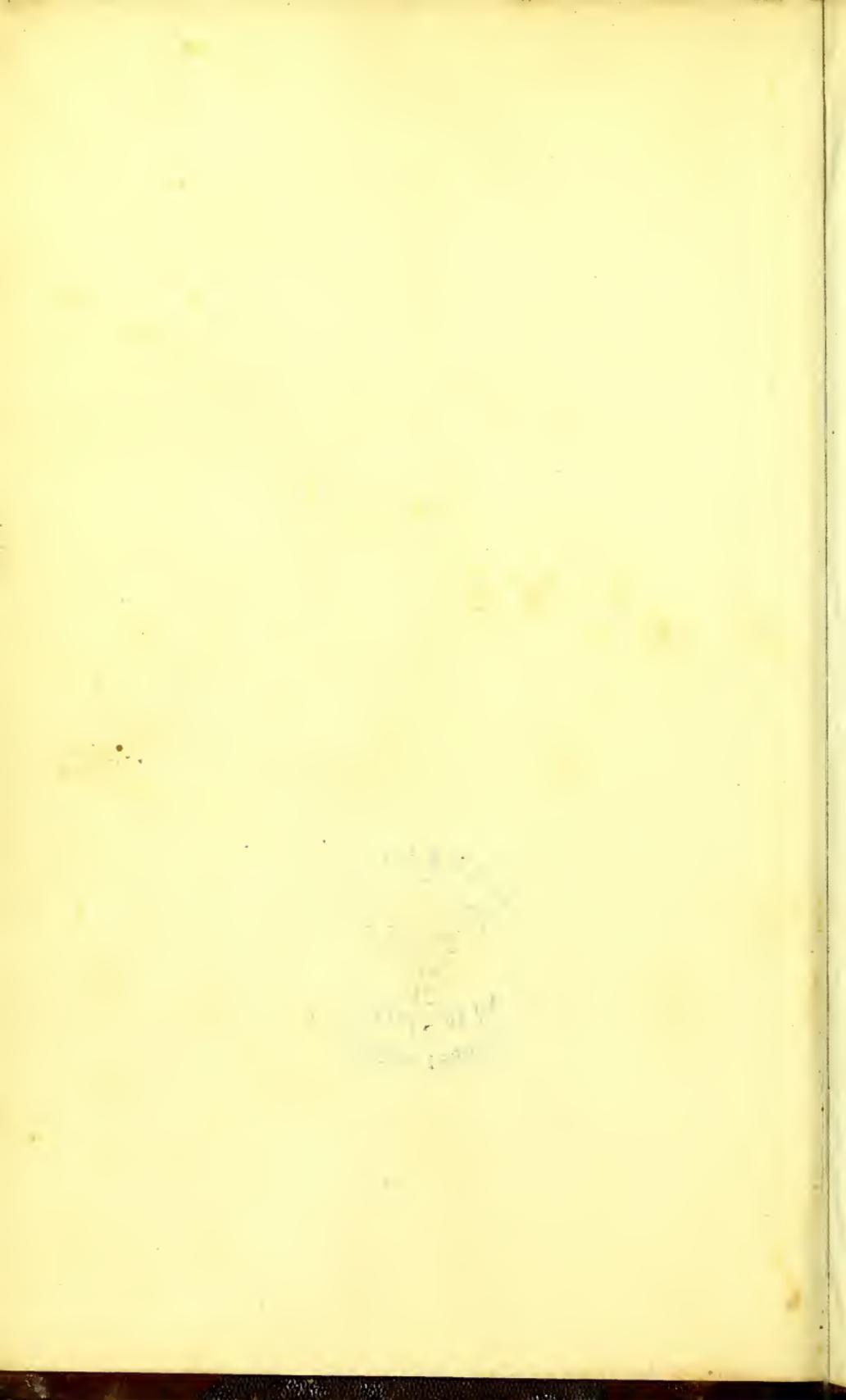


22101610066

Cost 20/-
Monday 2/9.

20/9.





43225

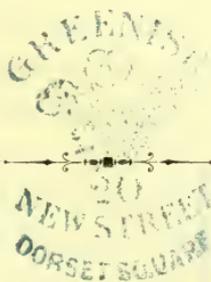
F. A. Flückiger

PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER.

ERSTER THEIL.



BERLIN, 1879.

VERLAG VON RUDOLPH GAERTNER.

6874

11/25/2004

Das Uebersetzungs-Recht in fremde Sprachen vorbehalten.

M15640

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	weIMOmec
Call	
No.	0V704
	1879
	F64/p

VORWORT.

Die Auswahl der zu Heilzwecken benützten Verbindungen und Elemente erfolgt nicht nach bestimmten Regeln; wer es unternimmt, sie aufzuzählen und zu beschreiben, wird entweder möglichst alle betreffenden Stoffe berücksichtigen, welche jemals oder in einer bestimmten Zeit verwendet wurden, oder er wird sich an Schranken halten müssen, welche hauptsächlich durch nationale Anschauungen und Gewohnheiten gezogen sind. Letzteres ist mehr der Fall in der nachfolgenden Zusammenstellung, welche demgemäss auf Vollständigkeit nicht Anspruch macht; einige der hier übergangenen Pflanzenstoffe gedenkt der Verfasser gelegentlich an anderer Stelle zu besprechen.

Nicht geringere Meinungsverschiedenheit stellt sich heraus, wenn man erörtert, in welcher Weise heutzutage die Pharmaceutische Chemie überhaupt dargestellt werden soll. Hier gehen die Ansprüche in theoretischer und practischer Richtung noch weiter auseinander, als die jetzt gerade innerhalb und ausserhalb des Kreises der Fachgenossen so lebhaft erörterten Ansichten über die Stellung der Pharmacie selbst. Im Gegensatz zur reinen Chemie hat dieselbe ihre eigenen Gesichtspuncte zu verfolgen, was ja einer Auseinandersetzung gar nicht bedarf. Diese hervorzuheben und dagegen andere Fragen in

den Hintergrund treten zu lassen, welche in der so sehr reich entwickelten sonstigen chemischen Literatur auf das beste bedacht sind, scheint mir der Pharmaceutischen Chemie zuzukommen. Viele für die reine Chemie unerhebliche Thatsachen werden in einem solchen Rahmen eine Stelle zu beanspruchen haben. Es liegt freilich in der Natur der Sache, dass sich das Gebiet eines derartigen Lehrgebäudes nicht mit Strenge nach links und nach rechts abgrenzen lässt.

Der in vorliegendem Buche unternommene Versuch will in manchen Stücken einen Mittelweg einschlagen, der hoffentlich mit Nutzen betreten wird und den Leser auch wohl dazu anregt, selbständig und nachprüfend weiter zu gehen. Hierzu bietet sich in mehrfacher Hinsicht Veranlassung. Manche leicht zu ziehende Schlussfolgerungen sind hier unausgesprochen geblieben, wie z. B. Regeln der Aufbewahrung. Was in dieser Beziehung zu beachten ist, ergibt sich aus den Einzelbeschreibungen mit innerer Nothwendigkeit. Letzteres gilt eigentlich auch rücksichtlich der Prüfung der für die pharmaceutische Praxis wichtigen Substanzen, welche jedoch trotzdem häufig grösseren Umfang angenommen und sich gleichzeitig zu einer Ergänzung des Abschnittes „Eigenschaften“ gestaltet hat. Immerhin bleibt die erschöpfende Behandlung jener Aufgabe, abgesehen von der allgemein chemisch-analytischen Literatur, besonderen Werken überlassen, unter denen in erster Linie HIRSCH's gründliche „Prüfung der Arzneimittel“, Berlin 1875 und die scharfsinnigen „Notizen zur Pharmacopoea Germanica“ von BILTZ, Erfurt 1878, hervorrangen. Beide Verfasser, wie nicht minder HAGER, in mehreren Schriften, haben besonders auch den Standpunkt des Visitators berücksichtigt.

Bei den hier abgehandelten Stoffen beanspruchen die Löslichkeitsverhältnisse besondere Aufmerksamkeit. So einfach eine

hierauf gerichtete Untersuchung auf den ersten Blick erscheint, so muss doch ausdrücklich betont werden, dass bei der Benutzung der bezüglichen Angaben umsichtige Kritik erforderlich ist. Es darf kein Hehl daraus gemacht werden, wie sehr die in den folgenden Blättern niedergelegten Angaben über Löslichkeit der erneuten Feststellung bedürftig sind.

Die Uebersicht der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen gewährt Nutzen für die Prüfung und Ausgangspunkte für merkwürdige Vergleichen. Die betreffenden Zahlen sind in dem vorliegenden Buche bisweilen in willkürlicher Weise neben Atomzeichen gesetzt worden. Dieses darf nicht etwa zu dem Missverständnisse Anlass geben, als wären die betreffenden Verbindungen nun gerade aus den angedeuteten (in vielen Fällen gar nicht möglichen) Atomgruppen aufgebaut; eine solche Vorstellung wird schon dadurch ausgeschlossen, dass mitunter auch die gleiche Verbindung durch verschiedene Formeln ausgedrückt ist. Der Zweck jenes Verfahrens, der in besonderer Absicht gewählten Anordnung der Zahlen, wird jeweilen unschwer erkannt werden. Von solchen Gesichtspuncten aus sind die Procentzahlen oft stark abgerundet und wo möglich auch abgerundete Atomgewichte vorgezogen worden.

Nicht ohne Bedauern verzichtete ich darauf, dem Buche durch literarische Nachweise den Character und Werth eines Quellenwerkes zu geben. Der Abschnitt „Geschichte“ soll jedoch einigermaßen die Entwicklung der Wissenschaft hervortreten lassen und persönliche Verdienste andeuten. Für die volle Anerkennung der letztern ist ja gerade in der Chemie und Pharmacie durch die umfangreichen Jahresberichte seit Langem so vollständig gesorgt, wie kaum in einer andern Wissenschaft und der ausführlichen Geschichte der Chemie, wie der Pharmacie, sind werthvolle Werke eigens gewidmet. Zum

Zwecke vollständigerer Belehrung werden sich daher die nachstehenden knappen Angaben vermittelst jener Hülfsmittel leicht weiter verfolgen lassen. In ihrer Gesamtheit werfen sie doch schon Licht auf die allmähliche Ausbildung der wissenschaftlichen Erkenntniss in diesen Dingen.

Ich bin Herrn Dr. BURI für thätigste und einsichtigste Unterstützung in hohem Grade zu Danke verpflichtet. Ferner hatte ich mich bei der Ausarbeitung des vorliegenden Versuches einer Darstellung der Pharmaceutischen Chemie werthvoller Beiträge zu erfreuen von Seiten der Herren Director Dr. KRAUSHAAR in Mannheim, Dr. J. E. DE VRIJ im Haag, H. FRITZSCHE JUN., in Firma SCHIMMEL & Co., in Leipzig.

Pharmaceutisches Institut der Universität Strassburg,
October 1878.

Der Verfasser.

ÜBERSICHT DES INHALTS.

I. THEIL.

	Seite		Seite
I. Nichtmetallische Elemente.		IV. Cyangruppe.	
§ 1. Chlor	1	§ 17. Bittermandelwasser .	43
2. Brom	4	18. Kirschlorbeerwasser .	49
3. Jod	7	19. Ferrocyankalium . .	51
4. Schwefel	13	20. Ferrocyanzink. Cyan-	
5. Sublimirter Schwefel.	15	zink	56
Gereinigter Schwefel .	16	21. 22. Senföl	58
6. Gefällter Schwefel .	17	23. Löffelkrautöl . . .	66
7. Phosphor	19		
II. Metalle.		V. Vom Methan (Sumpfgas)	
8. Silber	23	abstammende Kohlenwasserstoffe.	
9. Gold	26	24. Petroleumäther. Ben-	
10. Quecksilber	27	zin. Petroleum	67
11. Wismut	29	25. Paraffin	69
12. Eisenpulver	31		
13. Reducirtes Eisen . .	32	VI. Alcoholgruppe.	
III. Binäre Verbindungen		26. 27. 28. Weingeist . .	71
nichtmetallischer Elemente		29. Aether	83
(mit Ausschluss von Säuren und		30. Essigsäureäthylester .	89
Kohlenwasserstoffen).		31. Salpetrigsäure-Aethyl-	
14. Wasser	35	ester	93
15. Jodschwefel	39	32. Salpetrigsäure - Amyl-	
16. Schwefelkohlenstoff .	39	ester. — Fruchtäther .	95
		33. Aethylchlorür	96
		34. Aethylendichlorür . .	98
		35. Aethylidendichlorür .	100
		36. 37. Chloroform . . .	101

	Seite		Seite
§ 38. Bromoform. Jodoform	107	§ 72. Liniment	205
39. Chloralhydrat. Bromalhydrat	109	73. Bleipflaster	206
40. Glycerin. Glycerinsalbe	115	74. Braunes Pflaster. Bleiweisspflaster. Andere Pflaster	209
VII. Nichtaromatische organische Säuren.		75. Wachs	212
41. Ameisensäure. Ameisengeist	122	76. Prüfung des Wachses	214
42. Essigsäure	125	77. Walrat	217
43. Verdünnte Essigsäure. Essig	128	IX. Kohlenhydrate.	
44. Holzessig	133	78. Übersicht	220
45. Holztheer.Theerwasser. Schiffspech. Wacholderholztheer, Kadeöl	135	79. Traubenzucker	222
46. Baldriansäure	137	80. Laevulose	227
47. Bernsteinsäure	142	81. Honig	228
48. Aepfelsäure	146	82. Rohrzucker 231. Syrup	237
49. 50. Weinsäure	149	83. Milchzucker	238
51. 52. Citronsäure	156	84. Arabin	241
53. Milchsäure	161	85. 86. Stärkemehl.	247
54. Santonin	165	87. Arrowroot-Stärke. — Weizenstärke	252
55. Santoninsaur. Natrium	168	88. Dextrin	253
VIII. Fett, Seife, Wachs.		89. Schiessbaumwolle	256
56. Übersicht	171	90. Collodium.	257
57. Mandelöl	174	X. Gruppe der Harze.	
58. Olivenöl	177	91. Jalapenharz	259
59. Schweineschmalz 179. Talg	180	92. Scammoniaharz.	262
60. Cacaotalg	180	93. Gutta percha	264
61. Cocotalg	181	94. Kautschuk	266
62. Japantalg. Chinesisches Wachs	182	95. Terpenthin	268
63. Leberthran	183	96. Lärchenterpenthin	270
64. Muscatbutter 186. Lorbeeröl	187	97. Fichtenharz	270
65. Leinöl 188. Mohnöl	190	98. Colophonium	272
66. Ricinusöl	191	99. Bernstein	275
67. Crotonöl	194	100. Drachenblut	278
68. Seife	197	101. Guaiakharz.	279
69. Medicinische Seife	199	XI. Gruppe des Benzols.	
70. Oelseife. Hausseife	202	102. Benzol	281
71. Kaliseife	203	103. 104. Phenol 285. Phenolnatrium	289
		105. Kreosot	290
		106. 107. Benzoësäure	292
		108. Salicylsäure	297
		109. Gerbesäure	302

	Seite
XII. Aetherische Oele.	
§ 110—113. Übersicht . . .	306
114. Terpenthinöl . . .	318
115. Wachholderöl. Sabi- naöl. Bernsteinöl . . .	323
116. Neroliöl 324. Pome- ranzenschalenöl . . .	325
117. Limonenöl . . .	325
118. Bergamottöl . . .	326
119. Rosmarinöl. Camil- lenöl	328
120. Rosenöl	329
121. Baldrianöl	331
122. Anisöl. Sternanisöl. Fenchelöl	333
123. Nelkenöl	335
124. Zimttöl 337. Cassiaöl	339
125. Thymianöl, Thymol .	339
126. Kümmelöl	343
127. Krauseminzöl	346
128. Pfefferminzöl	347
129. Cajuputöl	349
130. Calmusöl	352
131. Lavendelöl 352. Ma- cisöl	353
Majoranöl	353
Senföl siehe unter IV.	
132—134. Campher . . .	354

	Seite
XIII. Gruppe der Alcaloïde.	
§ 135. 136. Übersicht . . .	361
137—139. Morphin	367
140. Morphinsalze	378
141. Codeïn	381
142. Strychnin	384
143. Strychninnitrat . . .	389
144. Brucin	391
145. Veratrin	393
146. Atropin	397
147. Atropinsulfat	402
148. Aconitin	403
149. 150. Chinin	406
151. Bestimmung des Chin- nins	413
152. 153. Neutrales Chinin- sulfat	415
154. Saures Chininsulfat .	420
155. Chininhydrochlorat .	422
156. Chinivalerianat . . .	424
157. Chinintannat	425
158. Chininh. Eisencitrat .	426
159. Chinoïdin	427
160. 161. Cinchonin . . .	430
162. Cinchoninsulfat . . .	435
163. 164. 165. Coniin . . .	436
166. 167. Coffein	443
168. Aetherisches Thieröl	448

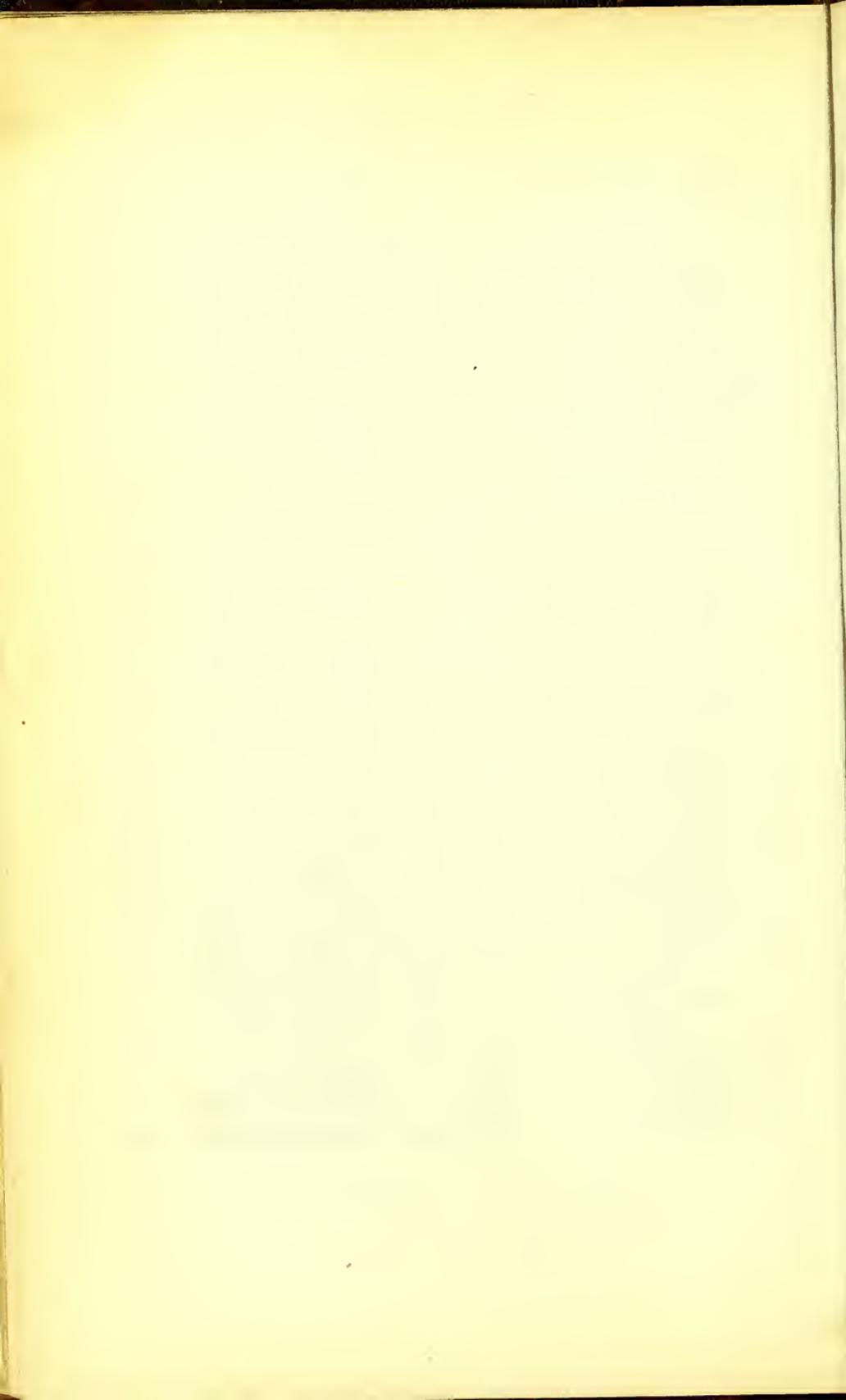
II. THEIL.

	Seite
XIV. Anorganische Basen und Superoxyde.	
§ 169. Ammoniak	453
170. Natron	456
171. Kali	459
172. Kalk	462
173. Kalkwasser	464
174. Magnesia	466
175. Zinkoxyd	468
176. Kupferoxyd	471

§ 177—179. Quecksilberoxyd.	473
Aqua phagedae nica . . .	480
180. Bleioxyd	482
181. Mennige 485. Blei- hyperoxyd	487
182. Thonerde	488
183. Braunstein	490
184. Eisenoxydhydrat . . .	496
185. Arsen-Gegengift . . .	498
186. Lösliches Eisenhy- droxyd	500

	Seite		Seite
XV. Anorganische Säuren und Säureanhydride.		§ 234.	Dikaliumtartrat . . . 643
§ 187—189.	Salzsäure . . . 505	235.	Natrium-Kalium-Tartrat 645
190—193.	Schwefelsäure . . . 511	236.	Boraxweinstein . . . 647
194. 195.	Salpetersäure . . . 522	237.	Chlorat 648
196. 197.	Phosphorsäure . . . 529	238. 239.	Bromkalium . . . 652
198.	Metaphosphorsäure . . . 536	240—242.	Jodkalium . . . 659
199—201.	Arsenigsäure-Anhydrid 538	243—245.	Schwefelkalium . . . 668
202. 203.	Borsäure 548	246.	Sulfat 676
204.	Kohlensäure-Anhydrid . . . 556	247.	Salpeter 678
205.	Chromsäure-Anhydrid . . . 557	248.	Arsenit 682
XVI. Ammoniumsalze.		249. 250.	Monokaliumcarbonat (Kaliumbicarbonat) 684
206.	Acetat 561	251. 252.	Dikaliumcarbonat (Pottasche) . . . 689
207.	Succinat 563	253. 254.	Dikaliumcarbonat, gereinigtes . . . 695
208.	Eisensalmiak 565. — Eisensalmiak 571	255. 256.	Chromat 700
210.	Sulfat 572	257. 258.	Permanganat . . . 706
211.	Phosphat 573	XX. Calciumsalze.	
212.	Carbonat 575	259. 260.	Chlorkalk 711
XVII. Lithiumsalze.		261.	Sulfat 718
213. 214.	Carbonat 580	262.	Phosphat 722
XVIII. Natriumsalze.		263.	Carbonat 726
215.	Acetat 586	XXI. Baryumsalze.	
	Santoninat unter VII, . . . 168	264.	Chlorbaryum 730
216. 217.	Kochsalz 587	XXII. Magnesiumsalze.	
218.	Hypochlorit 592	265.	Citrat 732
219.	Sulfat 596	266.	Lactat 734
220.	Thiosulfat (Hyposulfit) . . . 600	267.	Sulfat 735
221. 222.	Nitrat 607	268.	Carbonat 739
223.	Phosphat 611	XXIII. Zinksalze.	
224.	Pyrophosphat 614	Cyanzink, Ferrocyanzink, IV, § 20.	
225. 226.	Borax 617	269.	Acetat 742
227.	Mononatriumcarbonat (Natriumbicarbonat) . . . 624	270.	Valerianat 743
228—231.	Dinatriumcarbonat (Soda) 627	271.	Lactat 746
XIX. Kaliumverbindungen.		272.	Sulfophenolat 747
232.	Acetat 638	273.	Chlorzink 749
233.	Weinstein (Monokaliumtartrat) 640	274.	Sulfat 751

	Seite		Seite
XXIV. Cadmiumsalze.		XXX. Wismutsalze.	
§ 275. Sulfat	754	§ 296. Valerianat	807
		297. 298. Nitrat	809
XXV. Kupfersalze.		XXXI. Antimonverbindungen.	
276. Normales Acetat	756	299. Brechweinstein	816
277. Basisches Acetat (Grünspan)	758	300. Chlorür	822
278. Sulfat	750	301. Schwarzes Sulfür (Spiesglanz)	826
279. Kupferammonium- sulfat	763	302. Kermes	828
		303. 304. Sulfid (Gold- schwefel)	833
XXVI. Silbersalze.		XXXII. Aluminiumsalze.	
280. Nitrat	765	305. 306. Alaun	838
XXVII. Goldsalze.		XXXIII. Eisensalze.	
281. Natriumgoldchlorid	769	307. Acetat	845
		308. Tartrat (Eisenwein- stein)	848
XXVIII. Quecksilber- verbindungen.		309. Citrat	851
282. Calomel	772	310. Ammoniakalisches Citrat	853
283. Sublimat	776	311. Lactat	854
284. Jodür	779	312. Chlorür	857
285. Jodid	783	313. 314. Chlorid	859
286. Zinnober	785	315. Jodür	866
287. Schwarzes Schwefel- quecksilber	788	316. Sulfat (Vitriol)	868
288. Nitrat	789	317. Ferrisulfat	872
289. Präcipitat	791	318. Eisenammoniumalaun	875
		319. Phosphat	876
XXIX. Bleisalze.		320. Pyrophosphat mit Na- triumpyrophosphat	880
290. 291. Acetat	795	321. Pyrophosphat mit Ammoniumcitrat	883
292. Tannat	800	322. Carbonat	885
293. Jodblei	801		
294. Nitrat	803	XXXIV. Anhang.	
295. Bleiweiss	804	Kurze biographische Notizen 888	

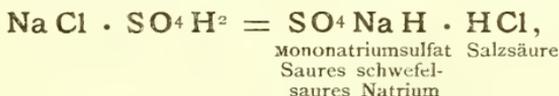


I. NICHTMETALLISCHE ELEMENTE.

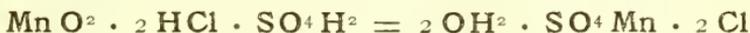
§ 1. CHLOR.

Das Chlorgas wird, wo es rasch und in grösserer Menge, z. B. zum Desinficiren, in Anwendung kommen soll, durch zwei verschiedene Reactionen entwickelt als sogenannte Chlorräucherung:

A. Fumigatio chlori fortior. Ein Gemenge von 1 Th. Braunstein und 1 Th. Kochsalz wird übergossen mit 2 Th. roher, vorher mit 1 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die beiden letzteren Substanzen wirken zunächst auf einander:



hierauf die daraus hervorgehende Salzsäure auf Braunstein und Schwefelsäure:



Der ganze Chlorgehalt des Kochsalzes wird also frei gemacht. Diese Reactionen erfordern 2 Molecüle NaCl = 117, 3 Molecüle Schwefelsäure = 3 × 107 = 321 (3 × 98 = 294, wenn sie wasserfrei wäre) und 1 Mol. MnO² = 87; der Überschuss an letzterem in der obigen Vorschrift ist gerechtfertigt durch die Erwägung, dass der Braunstein gewöhnlich nicht reines Hyperoxyd ist und dass er bei seinem hohen specifischen Gewichte, ungefähr 5, verhältnissmässig wenig Oberfläche bietet. Es ist daher zweckmässig, das Mineral in kleineren Stücken, nicht gepulvert, anzuwenden.

B. Fumigatio chlori mitior. Chlorkalk wird mit Wasser angerührt und dem Brei Essig zugesetzt, welcher das Chlor frei macht:



Das spec. Gewicht des Chlors beträgt 2,45 (Luft = 1,00, Wasserstoff = 0,0693), d. h. 35,5 mal mehr als das des Wasser-

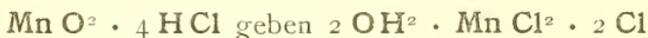
stoffes; 1 Liter Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 3_{17} Gramm.

Die grünlich gelbe Farbe des Chlorgases geht mehr in gelb über, wenn dasselbe zu einer Flüssigkeit von 1_{13} sp. Gew. verdichtet wird, wozu ein Druck von 4 Atmosphären bei 15° hinreicht. Flüssiges Chlor wird bei -90° noch nicht fest und siedet schon bei -33° . Das Chlor wirkt sehr heftig auf die meisten organischen Stoffe und auf den Organismus selbst.

Wasser von 15° vermag etwas über 2 Raumtheile Chlor aufzunehmen, bei 10° gegen 3. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt es sich mit Wasser zu gelben Octaëdern: $\text{Cl} + 5 \text{OH}^2$, welche in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 40° haltbar sind.

Zu innerlicher Darreichung wird eine Auflösung des Gases in Wasser vorrätzig gehalten.

Darstellung des Chlorwassers. Man erwärmt rohe Salzsäure gelinde mit kleinen Stückchen Braunstein, lässt das Chlor zum Zwecke der Reinigung von mitgerissener Salzsäure durch wenig Wasser streichen und dann in das damit zu sättigende Wasser gelangen, von welchem das Licht möglichst abgehalten werden muss.



Die rohe Salzsäure enthält ungefähr 33 pC HCl, das Mol. Gew. des Mn O^2 ist 87; 4 Mol. HCl = 146. An 87 Braunstein werden also 3 mal $146 = 438$ Säure erfordert, wenn der erstere reines Manganhyperoxyd ist, was gewöhnlich nicht der Fall sein wird (§ 183), so dass alsdann die Salzsäure entsprechend zu vermindern ist.

Es ist überhaupt zweckmässig, einen Überschuss von Braunstein zu nehmen, um eine gleichmässige Chlorentwicklung zu erhalten und das Abdunsten unzersetzter Salzsäure zu beschränken. Dieses wird am besten erreicht, wenn man nicht gepulverten Braunstein, sondern kleine Stückchen desselben in solcher Menge anwendet, dass sie von der Salzsäure nicht bedeckt werden.

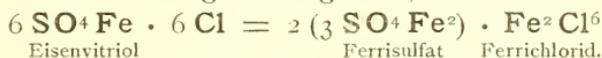
Eigenschaften. Das spec. Gewicht des Wassers erhöht sich durch Sättigung mit Chlor nur auf höchstens 1_{003} bei 6° ; es bietet alsdann die Farbe und den Geruch des Gases dar und schmeckt (verdünnt) herbe, nicht sauer. Lakmuspapier wird darin entfärbt.

Am Lichte zersetzt es sich allmählich: $2 \text{Cl} \cdot \text{OH}^2 = 2 \text{HCl} \cdot \text{O}$. Aus nicht genau schliessenden Gefässen dunstet das Chlor rasch ab; kochendes Wasser vermag kein Chlor mehr zurückzuhalten. Quecksilber, welches mit Chlorwasser

geschüttelt wird, verbindet sich rasch mit dem Chlor zu Calomel Hg Cl , während die Salzsäure, welche das Chlorwasser enthalten haben konnte, nicht auf Quecksilber wirkt; sie wird nach der Beseitigung des Chlors zunächst durch Lakmuspapier angezeigt.

Die *Aufbewahrung* des Chlorwassers muss in Gefässen geschehen, welche das Licht möglichst abhalten; trotzdem vermindert sich der Chlorgehalt durch Salzsäurebildung allmählich. — Der grossen Verbindungsfähigkeit des Chlors entsprechend, gibt es nur äusserst wenige Medicamente, welche sich zur Mischung mit Chlorwasser eignen.

Prüfung. Durch Chlor werden Eisenoxydulsalze (Ferro-salze) in Ferriverbindungen übergeführt, z. B.:



Eisenvitriol

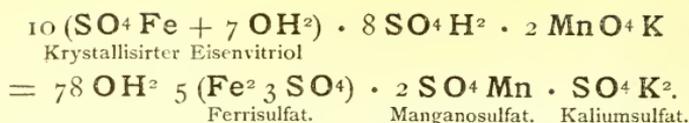
Ferrisulfat Ferrichlorid.

Ebenso wirkt Kaliumpermanganat, $\text{Mn O}^4\text{K}$, bei Gegenwart von Säuren oxydirend auf Eisenoxydul, wobei die rothe Färbung der Permanganatlösung zerstört wird. Mit letzterer kann man also prüfen, ob Eisenoxydul in einer Lösung vorhanden ist und hierauf gestützt den Chlorgehalt des Chlorwassers bestimmen.

6 Mol. Eisenvitriol = $6 \times 278 = 1668$ verlangen zur Oxydation
6 At. Chlor = $6 \times 35,5 = 213$.

Nach der Gleichung $1668 : 213 = 3 : \text{O}_{385}$ bedürfen 3 Theile Eisenvitriol zur Oxydation O_{383} Chlor. In einem Chlorwasser, von welchem 100 Theile die Oxydation von 3 Th. Eisenvitriol bewirken, sind also O_{383} Chlor mindestens enthalten. Die Pharmacopöen verlangen meist O_{34} Theile.

Die Anwendung des Eisenvitriols zu diesem Zwecke setzt ein von Oxyd freies Salz voraus (§ 316). Man löst 3 Gr. desselben in 5 Gr. Wasser, setzt ebensoviel verdünnte Schwefelsäure zu und schüttelt diese Auflösung mit 100 cc. Chlorwasser. Wenn letzteres die vorgeschriebene Menge Chlor (oder mehr) enthält, so ist kein Eisenoxydulsalz mehr übrig; fügt man einen Tropfen Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) zu, so bleibt daher die rothe Färbung der letztern. Waren aber die 100 cc. Chlorwasser zu arm an Chlor, um 3 Gr. Eisenvitriol zu oxydiren, so werden wenigstens die ersten Tropfen der einflussenden Permanganatlösung entfärbt werden, indem ein Theil des Sauerstoffes der Uebermangansäure von Eisenoxydul aufgenommen wird und farbloses Manganoxydulsulfat entsteht:



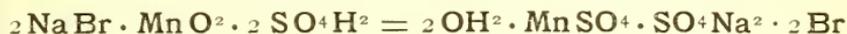
Geschichte. Durch Zersetzung der Salzsäure vermittelt Braunstein erhielt SCHEELÉ 1774 zuerst das Chlor und bezeichnete es als dephlogistisirte Salzsäure. BERTHOLLET (1785) nahm darin Sauerstoff an und nannte es *acide oxymuriatique*. DAVY stellte 1810 die elementare Natur des Chlors fest und gab ihm seiner Farbe wegen diesen Namen (*χλωρος*: grün).

§ 2. BROM.

Vorkommen. Darstellung. Im Meerwasser kommt Bromnatrium in geringer Menge vor, reichlicher in manchen Mineralquellen und durch Concentration von Meerwasser oder Salzsolen entstehen noch weit reichhaltigere Mutterlaugen. So enthält infolge der natürlichen Verdunstung zum Beispiel das Wasser des Todten Meeres in Palästina im Liter bis 7 Gr. Brom und aus demselben Grunde sind Steinsalzlager, wie diejenigen von Stassfurt, verhältnissmässig reich an Bromnatrium. Bei der in der Natur vor sich gehenden wie auch bei der künstlichen Concentration der Salzlösungen erfolgt die Abscheidung des Chlornatriums früher, da es zur Lösung 2,17 Theilen Wasser bedarf, während das Bromnatrium sich in 1,3 Theile schon löst. Letzteres, sowie das noch reichlicher lösliche Brommagnesium, begleitet von entsprechenden Mengen Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium, müssen sich daher in den Mutterlaugen („Bittern“ der Americaner) anhäufen. Man kann diese dahin bringen, dass sie $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ pC Brom enthalten, worauf sie mit Braunsteinstückchen und Chlorwasserstoffsäure der Destillation aus würfelförmigen Steinkufen unterworfen werden, welche durch Wasserdampf geheizt sind. Das Brom wird durch das Chlor in Freiheit gesetzt und bei richtigem Verhältnisse der Gemengtheile geht anfangs nur Brom über; später mischt sich Chlor bei und zuletzt tritt reines Chlor auf, so dass sich bei gutem Gange der Arbeit Brom auffangen lässt, das nur wenig Chlor enthält. Man verdichtet es in thönernen Kühlröhren, welche nur mässig erkältet sind, so dass daraus bromhaltiges Chlor abdunstet, welches man durch Auflösungen von Bromkalium oder Brom Eisen streichen lässt, worauf aus letzteren nur reines Brom weggeführt wird. Das zuerst verdichtete rohe Brom wird aus Glasretorten rectificirt, wobei namentlich auch organische Verbindungen, welche gewöhnlich auftreten, zurück-

gehalten werden können, da sie schwerer flüchtig zu sein pflegen als das Brom selbst.

Kommt es darauf an, vollkommen reines Brom zu gewinnen, so wird es in Natronlauge aufgefangen und dadurch ein Gemenge von Bromnatrium und Natriumbromat erhalten; letzteres zerfällt beim Glühen in Sauerstoff und Bromür: NaBrO_3 gibt 3O und NaBr ; organische Stoffe werden hierbei zerstört. Aus dem reinen Bromnatrium kann das Brom schliesslich vermittelst Braunstein und Schwefelsäure frei gemacht werden:



Chlorgehalt lässt sich durch Schütteln des Broms mit etwas Bromkalium beseitigen.

Um das Brom leichter transportfähig zu machen, bringt man es mit Eisen und Wasser zusammen; die nur wenig grünlich gefärbte Auflösung von FeBr_2 ist, bis zu 70 pC Bromgehalt eingedampft, sogar in Holzgefässen leicht zu versenden. Mit Schwefelsäure und Braunstein lässt sich daraus das Brom frei machen oder man kann aus dem Eisenbromür Bromkalium darstellen.

Production. Die grösste Menge Brom wurde ungefähr seit 1870 in den Salinen des Ohiobeckens und des Kanawha, besonders in Parkersburg, Mason city und Pomeroy, nördlich von der Mündung des Kanawha in den Ohio, gewonnen, weniger am Monongahela und Alleghany in West-Pennsylvanien. 1873 kamen über 170 000 Pfund Brom aus allen diesen Bezirken in den Handel, 1876 nur 50 000 Pfund. Man nimmt dort an, dafs es möglich wäre, Tag für Tag 1000 bis 3000 Pfund Brom darzustellen.

• Gegenwärtig liefern die Solenabfälle von Stassfurt grösstentheils, wenn nicht ausschliesslich das Brom des europäischen Marktes, bis 50 000 kg jährlich.

Eigenschaften. Brom ist dünnflüssig, von dunkelrothbrauner Farbe und $2,99$ spec. Gew. bei 15° . Gegen -24° erstarrt es unter beträchtlicher Ausdehnung zur spröden dem Jod ähnlichen Masse; wasserhaltiges Brom gefriert schon bei -7° . Das Brom siedet bei $58,6$ und verdampft auch rasch bei jeder niedrigern Temperatur. Das spec. Gewicht des gelbrothen Dampfes ist $5,54$, d. h. 80 mal höher als das des Wasserstoffes. In Betreff des Geruches, Geschmackes und der zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe ist das Brom dem Chlor ähnlich, doch wirkt letzteres energischer.

Das Brom löst sich in 33 Th. Wasser zu einer rothgel-

ben Flüssigkeit, worin sich im Sonnenlichte nach und nach HBr bildet; bei 0° entstehen rothe reguläre Octaëder $\text{Br} + 5 \text{OH}^2$. Aus dem Bromwasser verdampft das Brom an der Luft sehr bald.

Das Brom ist mischbar mit Aether, Alcohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, auch reichlich löslich in concentrirter Bromwasserstoffsäure; es löst ohne Erhitzung nahezu die Hälfte seines Gewichtes an Schwefel auf, wobei sich eine Verbindung nicht bildet. Mit Schwefligsäure-Anhydrid liefert Brom im Sonnenlichte weisse Krystalle: $\text{Br}^2 \text{S}_2\text{O}^2$, welche mit (wenig) Wasser in Schwefelsäure-Anhydrid und Bromwasserstoffsäure zerfallen: $\text{Br}^2 \text{SO}^2 \cdot \text{OH}^2 = \text{SO}^3 \cdot 2 \text{HBr}$.

Prüfung. Chlor lässt sich im Brom auffinden, indem man es mit Eisen und Wasser zusammenbringt und die concentrirte Lösung mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft, wie bei Bromkalium erwähnt.

Da das Chlor mit dem Brom eine in Wasser lösliche Verbindung liefert, so kann man ersteres durch Schütteln des Broms mit Wasser gröstentheils in dieses überführen. Man hebt die aufschwimmende wässerige Schicht ab, wiederholt diese Behandlung nochmals und mischt die braungelbe Flüssigkeit mit Barytwasser oder löst krystallisirtes Baryumhydroxyd bis zur Entfärbung darin auf. Es scheidet sich Baryumbromat aus, welches man abfiltrirt; die Auflösung wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Brombaryum, bromsaurem Baryum und, sofern Chlor zugegen, aus den entsprechenden Chlorverbindungen. Man kocht ihn wiederholt mit absolutem Alcohol aus, wodurch das Brombaryum beseitigt wird, mischt den Rückstand (a) mit etwas Stärkemehl und glüht gelinde, um das Bromat und Chlorat in Bromür und Chlorür zu verwandeln, worauf man nochmals mit Weingeist auszieht. Das jetzt bleibende Salz (b) kann nur Chlorbaryum sein; man löst es in Wasser, überzeugt sich, dass einerseits Brom und Jod darin fehlen, Silbernitrat jedoch einen reichlichen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniumcarbonat, nicht in Salpetersäure leicht löslich ist. Auch kann das Chlorbaryum (b), oder schon das Gemenge (a) mit Kaliumchromat und Schwefelsäure destillirt werden, um $\text{Cr O}^2 \text{Cl}^2$ zu erhalten.

Jod wird nachgewiesen, indem man das Brom in Wasser gelöst mit Eisenfeile oder Zinkpulver zusammenbringt, filtrirt, Stärkekleister beifügt und nun allmählich etwas verdünntes Bromwasser zutröpfelt, indem man das Reagensrohr sanft hin und her neigt. Jod würde, durch das Brom in Freiheit gesetzt, die Stärke blau färben, sofern man einen Überschuss an Brom

vermeidet. Wird das zu prüfende Brom in Wasser gelöst, so erzeugt äusserst verdünntes Ammoniak bei Gegenwart von Jod einen grünschwarzen Niederschlag von Jodstickstoff; nach Zusatz von concentrirtem Ammoniak enthält die Flüssigkeit neben Bromammonium alsdann auch Jodammonium. Aus letzterem wird durch einige Tropfen Eisenchlorid Jod abgeschieden und durch Schütteln mit Chloroform erkannt, indem es mit violettrother Farbe in letzteres übergeht. Bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen wird nicht leicht Jod in Brom vorkommen.

In Stassfurt und wie es scheint auch in dem Ohio Becken in America fehlt das Jod merkwürdigerweise in den Mutterlaugen, welche auf Brom verarbeitet werden, und ist dort überhaupt, wenigstens in Stassfurt, noch nicht getroffen worden.

Manche Verunreinigungen mit *organischen Stoffen*, z. B. Bromoform, geben sich zu erkennen, wenn man das Brom mit gleich viel Zinkfeile und 100 Th. Wasser schüttelt. Das Filtrat muss farblos und geruchlos sein, wenn das Brom rein war.

Geschichte. Im Verlaufe von Untersuchungen, welche BALARD, damals Assistent an der Ecole de Pharmacie in Montpellier, ausführte um die Mutterlaugen des Seesalzes nutzbar zu machen, sättigte er eine derartige Flüssigkeit mit Chlor, schüttelte sie mit Aether und erkannte (1826), dass letzterer die braune Färbung, die er hierbei annahm, einem neuen Körper verdanke. Eine Commission der Pariser Academie benannte das neue Element nach dem griechischen Worte βρωμιον, Gestank. (Zweideutig, da βρωμιον Nahrungsmittel heisst!)

Die anfangs sehr untergeordnete Bromproduction hob sich erst seit der Ausbeutung der Stassfurter Mutterlaugen von 1865 an und nach der kurze Zeit darauf erfolgten Entdeckung des Broms in Nordamerica.

§ 3. JOD.

Vorkommen. Im Wasser der offenen Oceane findet sich das Jod wahrscheinlich als jodsaures Natrium, beträgt aber durchschnittlich so wenig, dass 300000 Th. Meereswasser höchstens etwa 1 Th. Jod enthalten, während das Brom ungefähr hundertmal reichlicher vorhanden ist. Merkwürdigerweise eignen sich aber die grossen Meeresalgen oder Tange bei weitem mehr Jod als Brom an, am meisten wohl *Laminaria Cloustoni* Edmonston, *L. flexicaulis* Le Jolis (früher unter dem Namen *Laminaria digitata* Lamouroux zusammengefasst) und *Laminaria saccharina*. 1000 Th. dieser Tange enthalten in trocke-

nem Zustande $2,8$ bis $4,5$ Th. Jod. *Fucus nodosus* L und *Fucus serratus* L, schon weniger ansehnlich, bieten nur noch $0,5$ bis $0,8$ Th. Jod in 1000 Th. Diese Tange heissen in Schottland und Irland ausschliesslich Kelp und dienen allein zur Jodfabrikation, da die kleinen Arten zu geringhaltig sind. An den nordfranzösischen Küsten werden erstere als Goëmon bezeichnet. Unter Varec, ursprünglich wie das deutsche Wort Wrack, von der See an das Land geworfene Trümmer aller Art bedeutend, versteht man dort die von der Brandung an die Küste getriebenen Tange, indessen führt jetzt gewöhnlich die Asche der grossen Meeresalgen die Namen Kelp und Varec.

Jodüre sind in geringer Menge auch verbreitet in Mineralwassern, in Salzsolen, in Salzablagerungen des Meereswassers, wie z. B. im Steinsalze; der Chilisalpeter enthält Natriumjodat. Dass manchen Steinsalzlagern, so z. B. demjenigen von Stassfurt, das Jod fehlt, erklärt sich vermuthlich dadurch, dass die Thätigkeit der Tange bei der Bildung derselben ausgeschlossen war.

Gewinnung. Zur Darstellung des Jods wählt man vorzugsweise die vom Meere selbst an das Land geworfenen Tange, da sie sich reicher an Jod und auch an Kalisalzen erweisen als die geschnittenen. Diese Industrie hat sich daher nur auf der schottischen (und irischen) Westküste und bei Brest und Cherbourg entwickelt, wo häufige Stürme sich grosser Mengen der Algen bemächtigen.

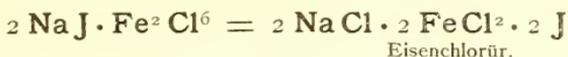
Sie werden in der rohesten Weise verkohlt oder verbrannt, wobei ein guter Theil des Jods verloren geht und die fest zusammengesickerte Asche nicht leicht über $\frac{1}{2}$ pC Jod enthält. Dieselbe wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge concentrirt, so dass durch Abdampfen und aufeinander folgende Krystallisationen die in grösserer Menge vorhandenen Salze sich abscheiden. Jodnatrium oder Jodkalium, durch das Glühen aus dem Jodsäuresalz entstanden, bleibt in Lösung und häuft sich immer mehr in der Mutterlauge an. Man vermischt dieselbe schliesslich mit $\frac{1}{7}$ concentrirter Schwefelsäure, bringt sie mit Braunstein in eine eiserne Blase, die mit bleiernem Deckel und einem bleiernem Ableitungsrohr versehen ist, und sublimirt das Jod in Steingutgefässe, indem es durch den Braunstein in gleicher Art in Freiheit gesetzt wird, wie das Chlor (§ 1 p. 1).

Das Jod wird aus steinernen Retorten umsublimirt, welche durch ein Sandbad erwärmt werden.

Weiterhin lässt sich aus dem Kelp auch etwas Brom ge-

winnen, was jedoch gegenwärtig in Schottland nicht mehr lohnend ist.

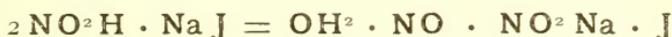
Statt des Braunsteins und der Schwefelsäure dient auch wohl Eisenchlorid:



Eisenchlorür.

Das Eisenchlorür kann durch Einleiten von Chlor wieder in Chlorid verwandelt und aufs neue benutzt werden.

In Peru und Bolivia wird aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters das Jod durch Chlor oder durch salpetrige Säure freigemacht; letztere erhält man an Ort und Stelle durch Glühen des Salpeters mit Kohle:



Stickoxyd Natriumnitrit

Um die Bildung von Chlorjod zu verhindern, muss die Flüssigkeit durch Zusatz von Natriumcarbonat, welches man beim Glühen des Salpeters mit Kohle erhält stets wieder neutralisirt werden. Das im Chilisalpeter enthaltene jodsäure Natrium geht vermuthlich schon während des Auskochens durch die Berührung mit dem Eisen der Auslaugekessel (siehe Natriumnitrat) in Jodnatrium über.

Aus den gleichen Mutterlaugen kann auch das Jod mittelst Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür gefällt (siehe bei Jodkalium) und durch Glühen mit Braunstein das Jod abgeschieden werden:



Manganoxyduloxyd.

Letzteres geschieht an Ort und Stelle in Peru und Bolivia oder erst in Europa.

Die Fabrikation des Jods ist in Europa auf einige wenige Fabriken in Glasgow, Brest und Cherbourg beschränkt, welche oftmals grosse Preisänderungen durchzusetzen im Stande sind. 1861 kostete das Kilogramm Jod 15 Mark, 1872 aber 72 Mark. Glasgow liefert jährlich 50 000 bis 60 000 Kilogr., Nordfrankreich 80 000; von den bei Natriumnitrat genannten Sitzen dieser Industrie werden in letzter Zeit jährlich 300 000 Kilogr. Jod auf den Markt gebracht, eine Ausbeute, welche leicht verdreifacht werden könnte.

Eigenschaften. Das Jod sublimirt in grauschwarzen glänzenden Octaëdern des rhombischen Systems, welche mit einem basischen Pinakoid und einem Prisma so verbunden sind, dass infolge des Vorherrschens des erstern die Krystalle Tafelform erhalten. Das spec. Gew. ist $4,948$ bei 17° ; Schmelzpunkt 114° ,

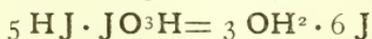
Siedepunkt über 200°. Geruch und Geschmack des Jods erinnern an Chlor. Fein vertheiltes Jod ist schwarz, der mässig erhitzte Dampf violett, bei der höchsten in Glas erreichbaren Temperatur blau.

Das Jod löst sich in Flüssigkeiten mit verschiedener Farbe auf; mit Wasser, Aether, Weingeist, Jodkaliumlösung, Antimonchlorür, ätherischen Oelen giebt es *braune*, mit reinem krystallisirbarem Benzol, Toluol, Eisessig *himbeerrothe* Lösungen. Petroleum, Petroleumäther, Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform nehmen das Jod mit schön *violetter* Farbe auf. Die prachtvoll gefärbte Auflösung in Schwefelkohlenstoff wird bei monatelangem Stehen im Sonnenschein schwärzlich missfarbig.

Der Joddampf wiegt 8,75, d. h. 127 mal mehr als der Wasserstoff.

Mit Wasser bildet das Jod eine braune Lösung, welche nach einer Woche, wenn fleissig umgeschüttelt wurde, in 4 500 Theilen 1 Th. Jod enthält. Lässt man die Flüssigkeit 6 Monate lang mit viel überschüssigem Jod unter häufigem Schütteln im Dunkeln, so nimmt der Gehalt der Auflösung nur wenig zu; in 4 200 Th. derselben findet man dann 1 Th. Jod. Wird der gleiche Versuch so ausgeführt, dass die Flasche möglichst viel im Sonnenschein steht, so enthalten 4000 Th. der Lösung 1 Th. Jod. Lässt man aus dieser letzteren in offener Schale bei 60° bis 80° das Jod abdunsten, so zeigt die Flüssigkeit schwach saure Reaction.

Die etwas reichlichere allmähliche Auflösung des Jods ist begleitet von der Bildung geringer Mengen Jodwasserstoff und Jodsäure. Doch überschreiten diese Reactionen gewisse Grenzen nicht, welche dadurch gezogen zu sein scheinen, dass die beiden genannten Säuren sich gegenseitig zersetzen:



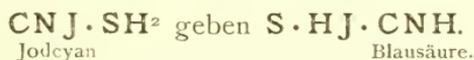
Dampft man einige Liter Jodwasser ein, so erhält man einen sehr geringen Rückstand von Jodsäure. Gesättigtes Jodwasser besitzt einen äusserst geringen Geschmack, ist ohne saure Reaction und wird im Sonnenscheine selbst nach Monaten nur wenig blasser; erhitzt man es in geschlossenem Glasrohre auf 100°, so tritt erst nach 8 Tagen Entfärbung ein. Betrachtet man Jodwasser in hinreichend dicker Schicht durch das Spectroscop, so zeigt sich violett und blau ausgelöscht. Die wässrige braune Jodlösung wird auf Zusatz von Salzsäure, Salmiak, Natriumacetat, Jodnatrium, Jodkalium und mancher anderer reichlich löslicher Salze gelb, nicht durch Salpetersäure; eine geringe Menge Sublimat, Quecksilberoxydulnitrat oder Quecksilberoxyd (siehe die-

ses) entfärbt das Jodwasser unter Bildung von Jodwasserstoff und Jodsäure, welche sich zum Theil gegenseitig zersetzen, zum Theil mit dem Quecksilber verbinden. Trotzdem enthält die Flüssigkeit nach einiger Zeit Spuren von Jodsäure, die sich in der bei Quecksilberoxyd angegebenen Art nachweisen lassen. — Wässerige oder weingeistige Lösungen mehrerer Salze vermögen mehr Jod aufzunehmen, als Wasser und Weingeist allein.

Prüfung. Das Jod muss trocken und vollkommen löslich sein in 10 Th. Weingeist von 0,834 sp. G.; es löst sich farblos in Aetznatron und Aetzkali (vergl. Kalium jodatum) mit brauner Farbe in gesättigter wässriger Jodkaliumauflösung.

Mit Wasser und überschüssigem Eisen zusammengebracht, muss das Jod eine grünliche Auflösung von Fe J^2 liefern; da hierbei 2 At. Jod = 254 auf 1 At. Eisen = 56 kommen, so ermöglicht die Wägung des zurückgebliebenen Eisens eine ungefähre Bestimmung des Jods.

Beim Einäschern der Tange kann der in Form von Protein darin enthaltene Stickstoff Cyan bilden und dieses sich mit Jod zu Jodcyan CNJ verbinden, welches sehr leicht in weissen Nadeln sublimirt, die sich dem Jod beimengen können. Das in Wasser leicht lösliche sehr giftige Jodcyan lässt sich mit wenig Wasser dem Jod entziehen und durch Schwefelwasserstoff erkennen:

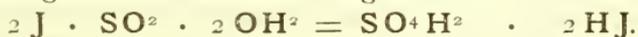


Jodcyan

Blausäure.

Die Auflösung des Jodcyans ist schwach bräunlich gefärbt, da sie etwas Jod enthält, und ohne Wirkung auf Lakmuspapier; setzt man ihr ein wenig Schwefelwasserstoffwasser zu, so wird sie dunkelbraun, bei mehr Schwefelwasserstoff weiss durch den ausgeschiedenen Schwefel und sauer durch die Jodwasserstoffsäure. Lakmuspapier wird nunmehr durch die Flüssigkeit bleibend geröthet; überschüssiger Schwefelwasserstoff allein bewirkt nur vorübergehende Röthung. In dem Gemisch von Jodcyan und Schwefelwasserstoff ist die Blausäure nachzuweisen, indem man ihm eine verdünnte Auflösung von Eisenvitriol, eine Spur Eisenchlorid und hierauf Aetznatron zusetzt. Nach Übersättigung mit Salzsäure zeigt sich in kurzem ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Jodcyan vorhanden gewesen war.

Die quantitative Bestimmung des Jods führt man aus durch Auflösung desselben in schwefeliger Säure:



Schwefelsäure Jodwasserstoffsäure.

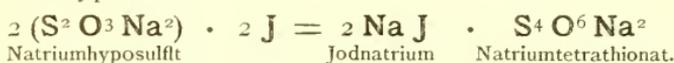
Die nachher mit Ammoniak stark übersättigte Flüssigkeit

wird mit salpetersaurem Silber versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht: $2 \text{HJ} \cdot 2 \text{NO}^3 \text{Ag} = 2 \text{NO}^3 \text{H} \cdot 2 \text{AgJ}$. — $2 \text{J} = 254$ müssen also liefern $2 \text{AgJ} = 470$. Das ammoniakalische Filtrat würde beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber geben, wenn Chlor vorhanden gewesen.

Tinctura jodi.

Auflösung von Jod in 10 Theilen von 0,83 sp. G. Weingeist. 8 Theile Weingeist würden bei Mitteltemperatur genügen; der Überschuss ist zweckmässig, um jedenfalls das Jod in Lösung zu behalten.

Die dunkelbraune Tinctur kann vermittelst schwefeliger Säure auf ihren Jodgehalt geprüft werden, oder nach § 220 mit Natriumhyposulfit:



Die aus dieser Reaction hervorgehende farblose Lösung (nach Zusatz von Ammoniak und Weingeist) ist in der sogenannten *Tinctura jodi decolorata* enthalten.

Die bezüglichen Vorschriften lassen jedoch nicht ein Molekül Natriumhyposulfit (Natriumthiosulfat) $\text{S O}^3 \text{S Na}^2 + 5 \text{OH}^2 = 248$ auf 1 Atom Jod = 127 wirken, sondern gleiche Gewichtstheile; nach obiger Gleichung kann dann nur die Hälfte des Jods mit dem Natriumthiosulfat in Reaction treten.

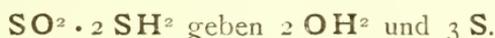
Die andere Hälfte wirkt auf das weingeistige Ammoniak und bildet damit schwarze Niederschläge von HNJ^2 , Dijodamin, und NJ^3 , Jodstickstoff, auch wohl $\text{NH}^3 + \text{NJ}^3$. Diese Verbindungen sind wenig beständig und können durch ihre Zersetzung in trockenem Zustande gefährliche Explosionen veranlassen. Unter Wasser liefern sie sehr bald $\text{NH}^4 \text{J}$, Jodammonium, welches abgeschiedenes Jod in Lösung erhält, und $\text{JO}^3 \text{NH}^4$, Ammoniumjodat. Da tetrathionsaures Natrium in Weingeist nicht löslich ist, so wird die fertige Tinctur im wesentlichen aus Jodnatrium und Jodammonium bestehen.

Geschichte. COURTOIS nahm 1812 wahr, dass in den Varc-Mutterlaugen auf Zusatz von Schwefelsäure ein glänzend schwarzes Pulver niedergeschlagen werde, welches in der Wärme einen prächtig violetten Dampf bildete und sich in der Kälte zu Krystallblättchen verdichtete, welche COURTOIS mit Bleiglanz verglich. Er machte DESORMES und CLEMENT mit seiner Entdeckung bekannt und diese Chemiker theilten am 29. November 1813 dem Institut von Frankreich als Resultat ihrer Untersuchung die erste Characteristik des Jods mit, welche

sogleich durch GAY-LUSSAC, sowie durch HUMPHRY DAVY vervollständigt wurde. Der Name Jod wurde, (von dem griechischen *ιωδιος*, veilchenfarbig, abgeleitet) durch GAY-LUSSAC in Vorschlag gebracht. Der Genfer Arzt COINDET führte die Jodtinctur und das Jodkalium 1820—1821, zunächst gegen Kropf, in die medicinische Praxis ein. Bis dahin waren verkohlte Meeresalgen und Badeschwämme zu jenem Zwecke gebraucht worden; STRAUB in Bern hatte 1819 die Vermuthung ausgesprochen, dass sie ihre Wirksamkeit dem Jod verdanken möchten. Die fabrikmässige Gewinnung des Jods wurde 1841 zuerst in Glasgow in Angriff genommen, 1854 gab es dort viele kleine Fabriken, 1877 nur noch 3 grosse.

§ 4. SCHWEFEL.

Vorkommen. Der Schwefel ist eines der wenigen in elementarem Zustande in der Natur vorhandenen Nichtmetalle. Besonders reichlich findet er sich in Gegenden, welche in früheren geologischen Zeiträumen oder in der Gegenwart Schauplatz vulcanischer Thätigkeit sind oder waren. Letztere ist sehr gewöhnlich begleitet von Gasströmen, welche schwefelige Säure oder Schwefelwasserstoff enthalten und manche Schwefelablagerungen mögen durch Einwirkung jener beiden Gase auf einander entstanden sein:



In Schwefelverbindungen sind grosse Mengen Schwefel aufgehäuft, so im Pyrit FeS_2 , welcher 53 pC Schwefel enthält, und in andern Kiesen, ferner im Anhydrit, Gyps und Schwerpat. Weniger beträchtlich sind die in Mineralquellen und in der organischen Natur vorhandenen Mengen Schwefel.

In den Rückständen der Sodafabrikation ist eine zwar verhältnissmässig nicht sehr grosse Menge Schwefel enthalten, die aber bei dem riesigen Umfange der Sodaproduction doch ins Gewicht fällt, so dass man begonnen hat, diesen Schwefel wieder nutzbar zu machen, zu „regeneriren“.

Auch verschiedene andere Industriezweige nehmen mehr und mehr auf Erhaltung oder Wiederabscheidung des Schwefels Bedacht.

Die grössten Massen Schwefel besitzt Sicilien in zahlreichen wenig zusammenhängenden Lagerstätten, welche in weiches gypshaltiges Süsswassergestein, „Briscale“, aus der Tertiärzeit eingebettet sind, ganz besonders in der Gegend von Girgenti, Catania, Licata. Auch die Romagna, Californien und die vulcanischen Gegenden der ostmexicanischen Cordilleren liefern

etwas Schwefel, weitaus am meisten, nämlich ungefähr 200 bis 300 Mill. kg jährlich, führt aber Sicilien aus.

Gewinnung. Der Schwefelgehalt des bauwürdigen sicilianischen Brisciale schwankt zwischen 20 und 40 pC; unter den 300 im Betriebe stehenden Gruben sind nur 50 von grösserer Bedeutung und mit Maschinen versehen, die übrigen werden bei einer Tiefe, die in der Regel 100 m nicht überschreitet, in rohester Weise bearbeitet. Die Erze werden in runden Vertiefungen in einem aus Gyps gebauten gewölbeartigen Ofen, „Calcarone“, ausgeschmolzen, indem man denselben an einem Abhänge anlegt, so dass der Boden des Calcarone durch starke Neigung das Abfliessen des Schwefels ermöglicht. Als Brennmaterial dient hauptsächlich der Schwefel selbst, wobei die durch Verbrennung eines Theiles desselben entwickelte Wärme zur Ausschmelzung von 4 Theilen genügen sollte. In Wirklichkeit geht aber weit mehr Schwefel durch Verdampfung verloren, besonders wenn die Erze nicht trocken in die Calcaroni gelangen. Der flüssige Schwefel, *Olio*, wird abgelassen, indem man den Gypsmantel mit dem *Spiedo*, einem zugespitzten Eisenstabe, da und dort durchsticht, und*in feucht gehaltenen pyramidenförmigen Gefässen (*gavite*) aus Pappelholz aufgefangen.

Die Reinigung des Rohschwefels geschieht fast nur in Marseille durch Destillation desselben aus eisernen Retorten. Man stellt dort *Stangenschwefel* und sublimirten Schwefel, *Schwefelblumen*, dar. Letztere bilden sich, wenn Schwefeldampf in einen weiten aus Backsteinen gebauten Raum geführt wird, dessen Temperatur unterhalb 110° bleibt. Die Stangen erhält man durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne befeuchtete Formen.

Eigenschaften. Der feste Schwefel zeigt sich entweder 1) *amorph* oder krystallisirt, und zwar 2) in Formen des *rhom-bischen* Krystallsystems, oder 3) in solchen des *monoklinischen* Systems. Ferner ist der Schwefel fähig, nach der Schmelzung längere Zeit in gewöhnlicher Temperatur in weichem, fadenziehendem Zustande zu verharren; in dieser Modification ist er entweder 4) unter Temperaturerniedrigung *löslich* in Schwefelkohlenstoff oder 5) in demselben nicht löslich. In der Natur oder aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt erweist sich der Schwefel als der Modification 2. angehörig, in welche die andern allmählich zurückzugehen geneigt sind. Das specifische Gewicht dieser beständigsten Form des Schwefels ist nahezu 2, das der andern etwas geringer. Bei den allerniedrigsten Temperaturen, z. B. — 50°, scheint der Schwefel seine Farbe einzubüssen, und umgekehrt wird er bei der Schmelzung und Verdampfung dunkler.

Amorpher Schwefel wird durch Zersetzung von in Wasser gelösten Schwefelmetallen erhalten; er ist ebenfalls durch blasse Farbe auffallend. *Monoklinischer* Schwefel lässt sich erhalten, wenn der rhombische während einiger Zeit auf 100° bis 114° erwärmt oder geschmolzen und langsam abgekühlt wird. Aus siedenden Lösungen in Alcohol, Benzol, Terpenthinöl oder Schwefelammonium rasch auskrystallisirender Schwefel nimmt monoklinische Formen an; ebenso wenn zu übersättigten Lösungen von Schwefel in Benzol oder Toluol monoklinische Schwefelkrystalle gebracht werden. Rhombische Krystalle veranlassen Ausscheidung von rhombischen Krystallen.

Das spezifische Gewicht der monoklinischen Schwefelmodification ist $1,96$; sie geht unter Temperaturerhöhung in die rhombische Form über.

Der Schwefel schmilzt bei 115° zu einer durchsichtigen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche bei 220° bis 250° sehr dickflüssig und fast undurchsichtig, bei 300° tief braunroth wird. Bevor er den Siedepunkt, 448° , völlig erreicht, wird er wieder etwas beweglicher, aber nicht so dünnflüssig, wie bei etwa 120° . Giesst man diesen hoch erhitzten Schwefel in kaltes Wasser, so bleibt er tagelang *weich* und elastisch und ist zu etwa einem Drittel in die Modification 5. übergegangen, welche durch *Schwefelkohlenstoff nicht aufgelöst* wird.

Der rothgelbe Dampf des Schwefels besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch. Bei ungefähr 500° wiegt 1 Volum desselben 96 mal soviel als 1 Volum Wasserstoff, bei 800° aber zerfällt dieses Dampfmoecül; denn bei dieser Temperatur wiegt 1 Vol. Schwefeldampf nur noch 32 mal mehr als 1 Vol. Wasserstoff.

Gewöhnlicher rhombischer Schwefel löst sich bei mittlerer Temperatur in 3 Th. Schwefelkohlenstoff; beim Siedepunkte des letztern genügen $1\frac{1}{2}$ Th. desselben. Längere Zeit in geschlossener Röhre dem Sonnenlichte ausgesetzte Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lässt allmählich einen Theil des Schwefels in die Modification 5. übergehen.

§ 5. SUBLIMIRTER SCHWEFEL.

Der rasch abgekühlte Dampf schlägt sich zunächst in der Modification 5. nieder, geht aber, indem er krystallinisch wird, sehr bald, doch nicht vollständig in die Form 2. über. Ausser dem erstern, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheile enthält der sublimirte Schwefel immer Spuren von Kohle, Schwefelsäure und einer der Polythionsäuren, vermüthlich Thioschwefelsäure. Die Kohle setzt sich ab, wenn Schwefelblumen (Sulfur

sublimatum) in geschlossenem Rohre in heissem Ammoniak gelöst werden. Die muthmassliche Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure) lässt sich durch Wasser oder sehr verdünntes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ausziehen.

Prüfung. Selen und Arsen, welche in der Natur den Schwefel oft begleiten, werden durch die oben geschilderte Gewinnungsart desselben nicht immer beseitigt.

Selen siedet erst bei nahezu 700° und auch die Verbindungen von Selen und Schwefel sind schwer flüchtig, so dass selenhaltige Schwefelblumen nicht leicht vorkommen. Aus solchen wäre das Selen vermittelt neutraler gesättigter Auflösung von schwefligsaurem Kali auszuziehen; das Filtrat enthält dann $\text{SO}_3 \text{SeK}^2$, Selenosulfat, und lässt auf Zusatz von Säuren alles Selen als rothe Flocken fallen. Nach dem Trocknen erhitzt, gibt das Selen dunkelgelben nach Rettig riechenden Dampf, der bei Luftzutritt farblose lange Krystallnadeln von Selenigsaure-Anhydrid SeO_2 liefert.

Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Schwefel, löst aber reichlich Schwefelarsen, welches aus dem Filtrate durch Abdampfen gewonnen und weiterhin nachgewiesen werden kann. Auch arsenige Säure löst sich leicht in Ammoniak, bleibt beim Verdunsten desselben zurück und ist nach § 199 zu erkennen.

Gereinigter Schwefel.

12 Theile sublimirten Schwefels werden durch Sieben gleichmässig zertheilt, mit 1 Th. Ammoniak und 8 Th. Wasser zu einem Brei angerieben, welcher nach dreitägiger Digestion auf dem Colatorium mit destillirtem Wasser gewaschen wird, bis dasselbe keine Reaction mehr zeigt. Hierauf wird das Präparat getrocknet und durchgeseibt.

Prüfung. Es darf Lakmus nicht röthen, muss in kochender Aetzlauge ganz löslich sein, an Ammoniak von $0,96$ sp. Gew. nichts abgeben, beim Verbrennen nichts hinterlassen, geschmack- und geruchlos sein. — Verdünntes Ammoniak ist nicht im Stande, das Arsen sogleich vollständig auszuziehen; die Prüfung auf Selen und Arsen ist daher in der oben angeführten Weise zu vervollständigen und nöthigenfalls das Waschen mit Ammoniak zu wiederholen.

Die *Aufbewahrung* muss darauf Rücksicht nehmen, dass durch Zutritt von feuchter Luft in dem fein zertheilten Schwefel Säurebildung veranlasst wird.

§ 6. GEFÄLLTER SCHWEFEL. SULFUR PRAECIPITATUM.

Wird Schwefel aus den wässerigen Lösungen von Schwefelmetallen durch Säure abgeschieden, so tritt er in amorpher Modification als sogenannte *Schwefelmilch* auf.

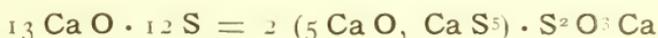
Darstellung. Der Wohlfeilheit wegen bedient man sich des Kalkes, statt der Pottasche oder Soda.

Wenn Aetzkalk mit dem sechsfachen Gewichte Wasser gelöscht, dann mit Schwefel und dem 24fachen Gewichte Wasser gekocht wird, so bildet sich hauptsächlich Schwefelcalcium und Calciumthiosulfat, welche beide in Wasser gelöst bleiben:



3 Ca O = 168, 12 S = 384; auf 5,6 Kalk wären anzuwenden 12,8 Schwefel, man wird aber in Wirklichkeit besser thun, das Gewicht des Kalkes auf reichlich 6 Theile zu erhöhen, weil derselbe nicht ganz rein ist, namentlich auch wohl Wasser und Kohlensäure angezogen haben mag. Bei Anwendung von viel überschüssigem Kalke würden, neben Thiosulfat, gelbe säulenförmige Krystalle $5 \text{ Ca O}, \text{Ca S}^5 + 20 \text{ O H}^2$ entstehen, welche sich erst in 400 Theilen kalten Wassers lösen und durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser in ihre näheren Bestandtheile zerfallen.

Die Bildung dieses Calciumoxysulfürs erklärt sich, wie folgt:

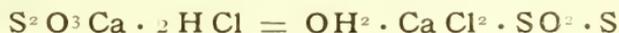


Nachdem die Auflösung des Schwefels vor sich gegangen, wird die Flüssigkeit abgezogen, der Rückstand nochmals mit kochendem Wasser ausgewaschen und die gesammte Lauge, nöthigenfalls filtrirt, nach dem Erkalten allmählich unter Rühren mit reiner, nicht überschüssiger Salzsäure versetzt:



Ein Überschuss an Säure muss vermieden werden, weil

1. dadurch auch das Calciumthiosulfat zerlegt würde:



der hierbei niederfallende Schwefel ist aber weicher als das aus Schwefelcalcium allein erhaltene Präparat und nicht löslich in Schwefelkohlenstoff,

2. weil durch Säureüberschuss auch die Bildung eines schmierigen öligen Wasserstoffschwefels, von noch nicht bestimmter Zusammensetzung, herbeigeführt wird, welcher langsam Schwefelwasserstoff ausgibt.

3. War der Schwefel nicht frei von Arsen, so bleibt letzteres in Form des Schwefelsalzes $\text{Ca}^3 \text{As}^2 \text{S}^8$ in Auflösung, so lange die Flüssigkeit alkalisch ist. Durch vorwaltende Salzsäure würde alles Arsen als Schwefelarsen gefällt werden:



Schwefeleisen, zu dessen Bildung etwaiger Eisengehalt der Salzsäure Veranlassung gäbe, lässt sich dem niedergefallenen ausgewaschenen Schwefel durch Digestion desselben mit verdünnter reiner Salzsäure entziehen. Nach vollständigem Auswaschen wird der Schwefel an einem lauwarmen Orte zum Trocknen ausgebreitet

Von den 12 Atomen Schwefel, welche zur Darstellung der Schwefelmilch genommen werden, gehen 2 in Form von Calciumthiosulfat und 2 als Schwefelwasserstoff verloren; die Ausbeute beträgt also theoretisch $\frac{8}{12}$ und bleibt in Wirklichkeit noch um 3 bis 6 pC hinter diesem Betrage zurück. Die angeführten Reactionen versinnlichen nur die Hauptzüge des ganzen Vorganges bei der Darstellung der Schwefelmilch; noch andere Prozesse laufen nebenher, welche einen weitem, allerdings nur kleinen Theil des Schwefels beanspruchen. Derselbe wird zur Bildung von Schwefelwasserstoff, Pentathionsäure $\text{S}^5 \text{O}^6 \text{H}^2$ und wohl noch anderer Sauerstoffsäuren des Schwefels verwendet, auch mag sich anfangs etwas des schwer löslichen schwefligsauren Calciums $\text{S O}^3 \text{Ca}$ bilden.

Eigenschaften. Das so erhaltene Product ist ein sehr blass gelbliches weiches Pulver ohne Geschmack und von sehr schwachem Geruche, welches sich leicht ballt und an den Gefäßen haften bleibt. Unter dem Microscop zeigt es nur rundliche Körnchen, aber keine Spur von Krystallisation. Bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung tritt rascher als bei gewöhnlichem sublimirtem Schwefel Säuerung, vermutlich durch Thioschwefelsäure ein.

Die Schwefelmilch geht sowohl durch Auflösung in Schwefelkohlenstoff als auch durch Schmelzung in die rhombisch krystallisirende Form über; in letzterem Falle anfangs in die monoklinische.

Prüfung. Der gefällte Schwefel darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht verändern, mit Salzsäure nicht brausen, an dieselbe, an Wasser, oder Ammoniak nichts abgeben, noch beim Verbrennen einen Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung ist durch die in § 5 angegebene zu vervollständigen. In Schwefelkohlenstoff muss sich der gefällte Schwefel auflösen oder doch keinen

unverbrennlichen Rückstand hinterlassen. In England wird nicht selten gypsumhaltige Schwefelmilch getroffen.

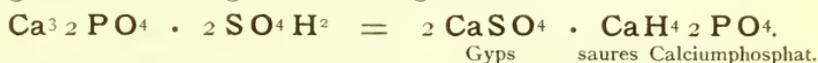
Geschichte. Der Schwefel diente im höchsten Alterthum neben Weihrauch, Lorberholz und andern Substanzen zum Räuchern, namentlich zur Reinigung im religiösen Sinne. Wegen dieser, z. B. in der Homerischen Zeit ganz besonders dem Schwefel beigelegten Kraft hiess er einfach „das Göttliche“ — *θεϊον* (theion). In Italien, wohin der Schwefel nicht erst eingeführt zu werden brauchte, wurde er mit dem einheimischen Ausdrucke *Sulfur* bezeichnet, der als nicht griechischen Ursprunges, nicht mit *ph* zu schreiben ist.

Die Schwefelmilch wurde schon im frühern Mittelalter durch die arabischen Alchemisten dargestellt.

§ 7. PHOSPHOR.

Vorkommen. Im Mineralreiche finden sich Calciumphosphate, zum Theil verbunden oder gemengt mit andern Calciumsalzen, vorzüglich als Apatit und Phosphorit stellenweise in grossen Massen. Im Pflanzenreiche sind Phosphate, obwohl nicht in grosser Menge, sehr verbreitet. In den Knochen der höhern Thiere beläuft sich die organische Substanz auf etwa $\frac{1}{3}$, der anorganische Antheil besteht zu ungefähr 83 pC aus Calciumphosphat $\text{Ca}^3 2 \text{P O}_4$, so dass die weiss gebrannte Knochenasche gegen 20 pC Phosphor enthält.

Darstellung. Die Knochenasche wird mit $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure von 1,83 sp. G. und einer angemessenen Menge Wasser angerührt:



Die Flüssigkeit über dem zu Boden sinkenden Gyps enthält das Calciumphosphat in Lösung; letztere wird in bleiernen Pfannen concentrirt bis zu ungefähr 1,45 sp. Gew., mit grobem Sand und Holzkohlenpulver gemischt, in gusseisernen Kesseln getrocknet und das Gemenge in Thonröhren geglüht. Hierbei wird $\text{CaH}^4 2 \text{P O}_4$ zunächst verwandelt in Metaphosphat $\text{Ca} 2 \text{P O}_3$ und Wasser 2O H^2 . In höherer Temperatur wirkt die Kohle reducirend; es entweichen verschiedene brennbare Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd C O , der Phosphor destillirt über und wird unter Wasser von ungefähr 50° aufgefangen.

In einfacherer Weise kann den nicht gebrannten Knochen durch Salzsäure das Calciumphosphat entzogen und die Auflösung in gleicher Art wie die aus der Asche durch Schwefelsäure gewonnene verarbeitet werden. Der hierbei in der

Form der Knochen zurückbleibende Knorpel dient zur Leimbereitung.

Die in der Natur abgelagerten Calciumphosphate sind bis jetzt noch nicht zur Phosphorgewinnung herbeigezogen worden.

Die Wirkung der Kohle tritt bei Abwesenheit von Kalk gar nicht ein und immerhin vermag dieselbe nur einen Theil der Phosphorsäure zu reduciren, indem $\text{Ca}^3 2 \text{P O}^4$ zurückbleibt. Nach obiger Rechnung enthalten die Knochen 16 bis 20 pC Phosphor, geben aber in Wirklichkeit nur 8 bis 11 pC

Der rohe Phosphor wird in einem gusseisernen Gefässe geschmolzen, dessen Boden durch einen porösen Stein gebildet ist, den man mit einer Schicht Knochenkohle bedeckt. Indem man den Phosphor mittelst Wasserdampf von 2 Atmosphären Druck durch diese Vorrichtung treibt, wird er entfärbt und schliesslich unter warmem Wasser in Stangen geformt oder auch gekörnt.

Die Fabrikation desselben ist auf zwei Fabriken, eine in der Nähe von Birmingham und eine in Lyon, beschränkt. Nur zu Zündhölzchen allein ist jährlich mindestens 1 Million kg Phosphor erforderlich.

Eigenschaften. Durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Phosphors oder durch Auflösung desselben in Schwefelkohlenstoff oder Schwefelphosphor wird er in durchsichtigen farblosen Octaëdern und Rhombendodekaëdern des regulären Systems erhalten. Bei raschem Erstarren wird er glasartig, verliert aber allmählich von aussen her die Durchsichtigkeit.

Der Phosphor riecht eigenthümlich und lässt sich schon von 40° ab in einer nicht auf ihn wirkenden Gasart sublimiren, wobei sich kleine glänzende reguläre Krystalle bilden.

Er schmilzt bei 44° und vermag unter verschiedenen Umständen längere Zeit unterhalb dieser Temperatur in flüssigem Zustande zu verharren; bei Berührung mit festem Phosphor, oder wenn andere feste Körper in dem geschmolzenen Phosphor aneinander gerieben werden, erstarrt er.

Das specifische Gewicht des festen Phosphors ist $1,826$ bei 10° ; er ist in der Kälte spröde, bei 15° bis 30° von derber Wachsconsistenz, bei 37° wieder leicht zerreiblich. Bei 20° beträgt die Dampfspannung des Phosphors $0,11$ mm, bei 100° nicht mehr als $3,44$ mm, er siedet bei 290° . Bei 500° ist das specifische Gewicht des Dampfes $= 4,35$ (Luft $= 1,00$), also 62 mal höher als das des Wasserstoffes; es ändert sich in höherer Temperatur nicht. Der Luft dargeboten, oxydirt sich der Phosphor bei mittlerer Temperatur ohne bedeutende Wärmentwicklung unter Bildung von Nebeln zu Phosphorigsäure-

Hydrat PO^3H^3 und Phosphorigsäure - Anhydrid P^2O^3 . Dabei macht sich in hohem Grade der eigenthümliche an Knoblauch erinnernde Geruch des letzteren bemerkbar und im Dunkeln leuchten die Dämpfe. Bei dieser Oxydation des Phosphors tritt auch Ozon auf. Die Flocken des Anhydrids sowohl als das Hydrat der phosphorigen Säure ziehen begierig Wasser an und zerfliessen; ersteres kann sich dabei bis zur Entzündung erhitzen und verbrennt dann zu Phosphorsäure-Anhydrid P^2O^5 , welches auch entsteht, wenn Phosphor unter genügendem Zutritt von Sauerstoff auf mindestens 60° erhitzt wird. In reinem Sauerstoffe erfolgt diese Verbrennung mit sehr bedeutender Entwicklung von Licht und Wärme. Wasser, welches lange Zeit in geschlossenem Gefässe mit Phosphor zusammensteht oder damit geschüttelt wird, nimmt dessen Geruch, Geschmack und Giftigkeit an, ohne zunächst sauer zu werden. Obwohl nur äusserst geringe Spuren von Phosphor in das Wasser übergehen, so färbt sich doch Silbernitratlösung, welche man zugibt, braun und lässt schwarze Metallflocken fallen.

In dem Syrup, welcher allmählich entsteht, wenn Phosphor mit Wasser befeuchtet wird, bilden sich phosphorige Säure, Unterphosphorsäure PO^3H^2 und Phosphorsäure. Die Unterphosphorsäure kann durch Natriumacetat als krystallinisches Salz $\text{PO}^3\text{NaH} + 3\text{OH}^2$ sogleich ausgefällt werden, da dasselbe in der Kälte 45 Th. Wasser zur Lösung bedarf.

Schwefelkohlenstoff vermag sein zwanzigfaches Gewicht Phosphor zu einer farblosen Flüssigkeit aufzulösen, bei deren Handhabung die *grösste Vorsicht* geboten ist; ein Tropfen, der auf Papier fällt, entzündet sich nach kurzer Zeit. In ätherischen und fetten Oelen löst sich der Phosphor ebenfalls, doch nicht ohne Veränderung. 1 Theil in 80 Th. erwärmten Mandelöles gelöst, ist das (nur bei Bedarf darzustellende) *Oleum phosphoratum* der Pharmacopöen, welches einfacher mittelst einer Auflösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff bereitet würde.

Dem inneren Kegel einer Wasserstoffflamme ertheilt Phosphordampf oder Phosphorwasserstoff, welche von einem Wasserstoffstrom mitgerissen werden, eine grüne Farbe. Wenn man einen solchen mit Phosphor beladenen Wasserstoffstrom oder Kohlensäurestrom durch eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silber führt oder eine Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff damit schüttelt, so fällt ein schwarzes Gemenge von Silber und Phosphorsilber ($\text{Ag}^5\text{P}^?$) nieder.

Fein zertheiltes Kupfer, welches man mit einer Auflösung des Phosphors in gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff, Aether und absoluten Alcohols schüttelt, bedeckt sich mit schwarzem Phosphorkupfer. Wird dieses oder das oben erwähnte Phos-

phorsilber in eine wasserstoffgebende Mischung gebracht, so tritt Phosphorwasserstoff PH_3 auf. Dieses Verfahren dient zur Erkennung kleiner Mengen Phosphor; den Wasserstoff entwickelt man mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, oder indem man das Phosphormetall unter Wasser mit Natriumamalgam oder mit Eisen und Zinkfeile zusammenbringt.

Phosphor bei Abschluss von Sauerstoff in geschlossenem Gefässe erhitzt, geht in *rothen Phosphor* über, welcher erst bei 580° , ohne zu verdampfen, Andeutung von Schmelzung und in der amorphen Masse einzelne rubinrothe Krystalle zeigt. Sein spec. Gew. erhöht sich hierbei auf 2,3. In Berührung mit Jod erleidet der Phosphor dieselbe Umwandlung, wenn man z. B. einen Jodsplitter in geschmolzenen Phosphor bringt oder 3 Th. des gewöhnlichen Phosphors in 20 Th. Schwefelkohlenstoff löst, 1 Th. Jod und schliesslich 1 Th. absoluten Alcohol oder Terpenthinöl zufügt; ohne gefährliche Wärmeentwicklung scheidet sich der rothe Phosphor ab. Die gewöhnliche Form, in 6 Th. Schwefelkohlenstoff gelöst und in zugeschmolzener Röhre dem Sonnenscheine ausgesetzt, verwandelt sich in einigen Monaten in rothen Phosphor, der sich fest an die Wandung anlegt. Auch die rothe Kruste, welche nach und nach unter Wasser am Lichte aufbewahrten Phosphor überzieht, gehört der rothen Form an.

Dieser Modification geht der Geruch und die Giftigkeit des gewöhnlichen Phosphors, auch die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ab; es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für erstere. An der Luft bleibt der rothe unlösliche Phosphor unverändert, mit Brom übergossen oder mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumchromat zusammengerieben, explodirt er nicht, wie der lösliche Phosphor.

Unter Luftabschluss längere Zeit erhitzt, kehrt der rothe Phosphor wieder in die ungefärbte Form zurück.

Durch Zusammenschmelzen von Blei und Phosphor in einer Kohlensäure-Atmosphäre lassen sich schwarze glänzende Rhomboëder von *metallisch glänzendem Phosphor* erhalten.

Geschichte. Ein Schuster in Bologna, CASCIOLO, hatte 1602 bemerkt, dass zwischen Kohlen geglühter Schwerspat leuchtend wurde; das so erhaltene Schwefelbaryum hiess Lapis solaris, Bologneser Leuchtstein oder „Phosphor“. Um 1674 stellte ein sächsischer Beamter Namens BALDUIN durch Glühen von Kalksalpeter den BALDUIN'schen Phosphor dar. Derartige auffallende Präparate veranlassten vielleicht den Kaufmann BRAND in Hamburg in derselben Zeit zu Versuchen mit dem Abdampfungsrückstände des Urins, aus welchem er 1669 den Phosphor darstellte und die Bereitungsweise alsbald einem

Dresdener Chemiker KRAFFT verkaufte, welcher durch JOHANN KUNCKEL VON LÖWENSTERN auf BRAND's Entdeckung aufmerksam gemacht worden war. KUNCKEL wusste, dass Urin dazu gedient hatte, und unternahm ebenfalls ähnliche Versuche, deren glückliches Ergebniss er seinem Freunde Prof. KIRCHMAIER in Wittenberg mittheilte. Dieser gab 1676 in einer Dissertation „Noctiluca constans . . .“ die erste öffentliche Nachricht von dem Phosphor. SCHEELE lehrte 1771 denselben aus Knochen gewinnen, EMIL KOPP entdeckte 1844 den rothen amorphen, seit 1848 von SCHRÖTTER näher untersuchten Phosphor, dessen Unschädlichkeit DE VRIJ 1851 zuerst wahrnahm. Zur Anfertigung von Reibzündhölzern wurde der Phosphor 1833 zuerst herbeigezogen.

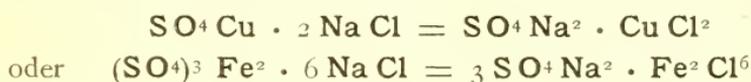
II. METALLE.

§ 8. SILBER.

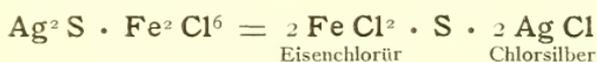
Vorkommen. Das Silber ist ziemlich verbreitet und kommt stellenweise in Menge vor. Es findet sich gediegen, am häufigsten aber in Bleierzen, besonders im Bleiglanze, $Pb S$, dessen Silbergehalt bei $\frac{1}{2}$ pC schon die Verarbeitung lohnt, meist aber beträchtlich geringer ist. Weit reichhaltiger sind Silberglanz $Ag^2 S$, Rothgültigerz $3 Ag^2 S$, $As^2 S^3$, die Fahlerze und zahlreiche andere Mineralien.

Darstellung. Bei der Darstellung des Bleies lässt sich der Silbergehalt concentriren, so z. B. durch das 1833 von PATINSON eingeführte Verfahren, welches beim Schmelzen des aus Bleiglanz gewonnenen Bleies einen zuerst erstarrenden krystallinischen und einen länger flüssig bleibenden silberreicheren Antheil liefert. Letzterer wird dem Oxydationsfeuer des Flammenofens ausgesetzt und durch die „*Treibarbeit*“ das Blei zu Silberglätte (§ 180) oxydirt. Diese nimmt auch die Oxyde anderer Metalle auf und kann von dem schmelzenden reinen Silber abgeschöpft werden. Eine andere Methode gründet sich auf die Leichtigkeit, mit welcher Zink, das mit silberhaltigem Blei zusammengeschmolzen wird, sich des Silbers bemächtigt und als besondere Schicht über das Blei erhebt. Aus dieser Legirung lässt sich das Zink abdestilliren oder durch Glühen im überhitzten Wasserdampfe oxydiren: $Zn \cdot OH^2 = H^2 \cdot Zn O$. Das Zinkoxyd wird endlich durch Abschlämmen von dem in lockerer Form abgeschiedenen Silber getrennt.

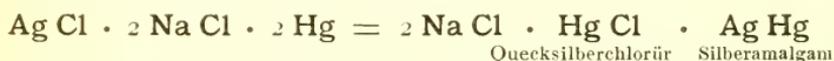
In Mexico und den südamericanischen Cordilleren werden Fahlerze und Rothgültigerze fein gemahlen, mit Wasser angerührt, mit geröstetem Kupferkies, Kochsalz und Quecksilber auf das innigste gemischt. Durch dieses *Amalgamationsverfahren* bildet sich langsam Silberamalgam, woraus das Quecksilber abdestillirt wird. Der Process beruht darauf, dass Eisensulfat und Kupfersulfat, welche durch das Rösten entstanden, in Chloride übergeführt werden:



Durch das Eisenchlorid oder Kupferchlorid wird das Schwefelsilber zerlegt:



Das Chlorsilber bleibt im Chlornatrium gelöst und wird schliesslich durch das Quecksilber in flüssiges Silberamalgam verwandelt:



Aus dem Amalgam wird das Quecksilber durch Destillation wieder gewonnen.

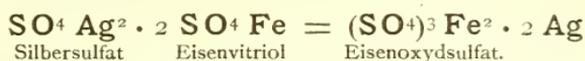
Das Quecksilber kann auch durch Natriumthiosulfat ersetzt werden, indem das Chlorsilber von dessen wässriger Lösung reichlich aufgenommen wird.

Durch das Rösten silberhaltiger Kupferkiese, die frei von Antimon und Arsen sind, erhält man Silbersulfat und Kupferoxyd, indem das erstere ohne Zersetzung eine hohe Temperatur erträgt. Man kocht dann mit Wasser das Silbersulfat aus und schlägt vermittelst Kupfer das metallische Silber nieder. Diese Methode der *Silbergewinnung auf nassem Wege* kommt weiterhin unter Anwendung von Kochsalz in Anwendung, indem das Silbersulfat von heisser Kochsalzlösung in Chlorid verwandelt und gelöst wird.

Die weitaus grösste Menge Silber liefert Mexico.

Zum Zwecke der Reinigung des Silbers geht man vom Chlorsilber oder vom Sulfat aus. Das in Wasser unlösliche Chlorsilber ist leicht rein zu erhalten und unter Wasser in Berührung mit Zink zu reduciren, wenn man verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder besser Ammoniak zugibt. Man wäscht das schwammige schwarze Silber aus, erwärmt es wieder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, um es von Spuren hartnäckig anhaftenden Zinks vollends zu befreien, wäscht es aus und trocknet es.

Das Silbersulfat erfordert 70 Theile kochenden, 87 kalten Wassers zur Auflösung und lässt sich daher leicht von andern Sulfaten trennen. Mit heisser Eisenvitriollösung zusammengebracht, liefert es ein dichtes Pulver von nach dem Auswaschen reinem Silber:



Statt des Eisenvitriols dienen auch Abfälle von metallischem Eisen: $\text{SO}^4 \text{Ag}^2 \cdot \text{Fe} \cdot 7 \text{OH}^2 = \text{SO}^4 \text{Fe} + 7 \text{OH}^2 \cdot 2 \text{Ag}$.

Wird hierbei das Eisen allmählich in den Brei eingetragen, den man durch Zerreiben der Silbervitriolkrystalle mit Wasser erhält, so gelingt es, den Zeitpunkt zu treffen, wo das Silber nahezu vollständig ausgefällt ist, nicht aber das Kupfer, sofern dasselbe nicht schon vollständig in der Mutterlauge des Silbersulfates geblieben war. Die Wärmeentwicklung beim Eintragen des Eisens ist genügend, um die Reduction des Silbers sehr rasch zu Ende gelangen zu lassen. Die geringen durch das Eisen in das Silber übergeführten Unreinigkeiten gehen zuletzt beim Schmelzen des letzteren in die Schlacke.

Argentum foliatum der Pharmacopöen wird durch Walzen und Ausschlagen des Metalles, zuletzt zwischen Goldschlägerhaut (vom Blinddarm des Rindes), dargestellt. Dazu eignet sich nur ein ziemlich reines Silber. Genauere Prüfung wäre nach den Angaben unter *Argentum nitricum* auszuführen; enthält das Blattsilber Zinn, so bleibt dieses bei der Auflösung in Salpetersäure als unlösliche Zinnsäure $\text{Sn O}^3 \text{H}^2$ zurück.

Eigenschaften. Das Silber kommt in der Natur in Formen des regulären Systems vor, ebenso gelegentlich als Hüttenproduct und bei der Reduction seiner Salze; es bricht hackig, ist ausgezeichnet durch grosse Festigkeit und lässt sich sehr leicht in dünnste Platten und Drähte dehnen und strecken. Sein spezifisches Gewicht wechselt je nachdem es geschmolzen, aus Lösungen niedergeschlagen, geprägt oder destillirt wird, von $10,424$ bis $10,62$. In äusserst feiner Zertheilung bietet das Silber violette Färbung dar; in dünnster Schicht lässt es das Licht mit violetter, gelblicher oder grünlicher Färbung durch. Das Silber ist schmiegsam und schweisbar, es schmilzt bei ungefähr 1000° und ist in kleinen Mengen destillirbar, wenn ein aus Kalk gefertigter Tiegel mit einem helmartigen, ebenfalls aus Kalk geformten Aufsätze durch Knallgas auf die höchste erreichbare Temperatur gebracht wird. Dabei entstehen in Form eines äusserst dünnen Beschlages Spuren von Silberoxyd $\text{Ag}^2 \text{O}$.

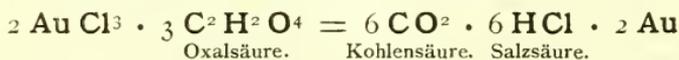
Salpetersäure löst das Silber leicht, concentrirte Schwefelsäure nur in der Hitze; von Wasserstoffsäuren wird es gar nicht angegriffen, durch Aetzkali und Aetznatron viel weniger oxydirt als Gold und Platin, so dass silberne Gefässe zu Schmelzungen mit Alkalien dienen können, wo Platingefässe vermieden werden müssen.

Geschichte. Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt; bei den alten Aegyptern z. B. wurde es so hoch geschätzt wie das Gold und eine Legirung beider Metalle mit 20 bis 50 pC Silber bei den Griechen unter dem Namen Elektros (*ὁ ἤλεκτρος* im Gegensatze zu *τό ἤλεκτρον*, Bernstein) bekannt, viel zu Schmucksachen gebraucht.

§ 9. GOLD.

Vorkommen. In grösseren Mengen nur gediegen, aber meist begleitet von Silber, auch wohl Kupfer, Eisen, seltener von Platin, Rhodium, Palladium. In neuerer Zeit haben Australien, Californien, Südafrika am meisten Goldsand und Goldstaub geliefert, indem es aus dem Sande oder dem zerkleinerten Gesteine ausgewaschen oder mit Borax ausgeschmolzen wird. Der Werth des von 1848 bis 1859 in Californien gewonnenen Goldes überstieg 2556 Millionen Mark.

Reindarstellung. Durch die bei Silber erwähnten Behandlungsarten erhält man goldhaltiges Silber, welches mit concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. erhitzt wird, so lange noch schwefelige Säure entsteht. Die Lösung wird abgegossen, der pulverige Rückstand von nahezu reinem Golde abgewaschen und wiederholt mit Vitriolöl gekocht, zuletzt mit Natriumbisulfat geschmolzen, um alles Silber ausziehen. Goldreiche Legirungen löst man auch wohl in Königswasser, wodurch das Silber als Ag Cl abgeschieden wird, dampft beinahe bis zur Trockne ein, verdünnt mit Wasser und fällt mit Eisenvitriolösung oder Oxalsäure das Gold als braunes Pulver:



Da sich Gold in der Hitze nicht direct mit Chlor verbindet, so können auch schmelzendem Golde andere Metalle durch Einleiten eines Chlorstromes entzogen werden. Chlorsilber, Chlorblei z. B. erheben sich über das geschmolzene Gold.

Aurum foliatum erhält man aus gewalztem Golde durch

Schlagen wie das Blattsilber. Nur sehr reines Gold kann so sehr dünn geschlagen werden.

Eigenschaften. Die in der Natur vorkommenden krystalinischen Formen des Goldes, so wie die aus concentrirter Goldlösung durch Eisenvitriol gefällten sehr kleinen Würfel gehören dem regulären System an. Das spec. Gew. des Goldes beträgt je nach der Bearbeitung desselben 19,3 bis 20,7; es ist weicher als das Silber, schmilzt bei etwa 1200° und bietet dann blaugrüne Farbe dar. Sehr dünne Häutchen des Goldes sind durchsichtig und erscheinen im durchfallenden Lichte grün oder blau, sehr fein pulverig gefälltes Gold ist braun bis roth. Bei den Temperaturen, welche zum Schmelzen des Platins erreicht werden müssen, ist das Gold verdampfbar. Es wird von Salpetersäure oder Salzsäure nicht angegriffen, wohl aber durch das Gemisch beider gelöst zu Au Cl_3 aufgelöst. In fein zertheiltem Zustande wird es auch von Chlorwasser oder Bromwasser gelöst.

Geschichte. Die Seltenheit und die schöne allen äussern Einflüssen trotzen Farbe des Goldes wiesen demselben schon in frühester Zeit seine bevorzugte Stellung an.

§ 10. QUECKSILBER.

Vorkommen. Quecksilber und seine Verbindungen werden nicht eben häufig getroffen. Als Zinnober und gediegen findet es sich in grössern Mengen in Almáden de Azogue (Provinz Ciudad real, zwischen Madrid und Sevilla im nördlichen Theile der Sierra Morena in Spanien); in den Julischen Alpen bei Idria zwischen Görz und Laibach; in Neu-Almáden, Neu-Idria, Redington bei San José in Californien, in geringer Entfernung südöstlich von San Francisco, auch in den mittlern Provinzen Chinas, sowie auf Borneo.

Die *Darstellung* beruht auf dem Ausschmelzen des Metalls oder auf der Oxydation des Schwefels des Zinnobers durch Rösten bei Luftzutritt: $\text{HgS} \cdot 2\text{O} = \text{SO}^2 \cdot \text{Hg}$

In Almáden und Neu-Almáden dienen dazu in einander gesteckte thönerne Röhren, die *Aludeln*; in Idria eigene weit zweckmässigere Röstöfen, wobei der Quecksilberdampf sich in Thonkammern verdichtet und die schwefelige Säure verloren geht. In Böhmen glüht man die geringhaltigen Zinnobererze mit Hammerschlag gemengt in einem domförmigen Behälter, der durch Wasser abgesperrt ist; es bildet sich Schwefeleisen FeS , neben etwas SO^2 und der Quecksilberdampf verdichtet sich unter dem Wasser. In Rheinbaiern wird das Erz in eisernen

Retorten mit Kalk geglüht, in welchen hauptsächlich Schwefelcalcium, Ca S , neben etwas Sulfit und Sulfat zurückbleibt, während der Quecksilberdampf in eine Wasser enthaltende thönerne Vorlage geht.

Diese mangelhaften Einrichtungen sind in neuester Zeit in Californien durch weit vollkommenere Öfen ersetzt werden, welche, wie es scheint, jedem Verluste an Quecksilber vorbeugen.

Neu-Almáden liefert jährlich etwa 3 Mill. kg Quecksilber, Almáden in Spanien bis $1\frac{1}{4}$ Mill., alle übrigen Hütten zusammen nur ungefähr 400 000 kg. Es kommt in eisernen Flaschen, welche $34\frac{1}{2}$ kg enthalten, auf den Markt.

Die Reinigung von fremden Metallen lässt sich durch Destillation des Quecksilbers aus eisernen Retorten, in welchen man es mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt, ausführen. Man kann auch 100 Quecksilber mit 5 Salpetersäure von $1,185$ spec. Gew. und 5 Wasser einen Tag lang unter häufigem Durchschütteln zusammengeben, dann das Metall waschen und trocknen. Hierbei entsteht zunächst Quecksilberoxydulnitrat, welches nach und nach durch Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Zink zersetzt wird, sofern diese Metalle in dem Quecksilber vorhanden sind. Diese letztern werden in Nitrate verwandelt, Antimon und Zinn nur in Oxyde, welche sich jedoch mit den Nitraten wegspülen lassen.

Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation des Sublimats mit Eisenfeile:



Eigenschaften. Die Reinheit desselben lässt sich schon daran erkennen, dass es beim Hin- und Hergießen glänzende kugelförmige Tropfen bildet, welche leicht zusammenfließen; in sehr feiner Zertheilung sieht es grau oder schwarz aus. Quecksilber erstarrt bei $-39,38^\circ$ und bildet dann schneidbare, körnig brechende Krystalle des regulären Systems, von $14,39$ specifisches Gewicht. Bei $+15^\circ$ wiegt das flüssige Metall $13,573$. Es verdampft selbst in festem Zustande hinlänglich, um einen über demselben hängenden mit neutraler Silberlösung bestrichenen Papierstreifen zu schwärzen. Es siedet bei 357° ; ein Volum des Dampfes wiegt 100 mal mehr als 1 Volum Wasserstoff, $6,93$ mal mehr als 1 Vol. Luft. Aber die kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in Verbindungen enthalten ist, beträgt 200, wenn Wasserstoff = 1 gesetzt wird. 1 Atom Quecksilber erfüllt daher ausnahmsweise 2 Volumina; sein Gasvolumgewicht fällt nicht mit dem Atomgewicht zusammen.

Geschichte. Das Quecksilber ist seit dem Alterthum bekannt; schon vor der Römerzeit wurden die castilischen Minen betrieben. In der mittelalterlichen Pharmacie und Alchemie nahm dasselbe in practischer wie in speculativer Hinsicht stets eine äusserst hervorragende Stelle ein. Die spanischen Gruben waren 1525 bis 1645 in den Händen der reichen Fugger in Augsburg; wie denn überhaupt damals das Quecksilber einen Speculationsartikel der grossen Augsburger Kaufherren bildete. Zu Anfang des XV. Jahrhunderts waren auch schon die pfälzischen Quecksilbergruben, z. B. diejenigen am Rosswalde unweit Bockenhausen, im Betriebe.

Almáden ist seit 1831 im Besitze des Hauses ROTHSCHILD; Neu-Almáden wurde 1846 in Angriff genommen. 1759 wurde zuerst durch BRAUNE in Petersburg das Gefrieren des Quecksilbers in einer Kältemischung aus Schnee und Scheidewasser beobachtet; CAVENDISH bestimmte 1783 den Erstarrungspunkt nach Beobachtungen, die auf seine Veranlassung im arktischen America angestellt wurden.

§ 11. WISMUT.

Vorkommen. Im sächsischen Erzgebirge (hauptsächlich in Schneeberg), in Californien, in San Luis Potosi in Mexico, in Bolivia, theils gediegen, theils als Oxyd, Carbonat, Sulfür; im ganzen ist Wismut wenig verbreitet.

Darstellung. Die Erze werden geröstet, um Schwefel und auch wohl Arsen zu beseitigen und unter einer Decke von Schlackenzuschlag und Eisen mit Kohle geschmolzen. In der obern Schicht der Schmelze, welche bald erstarrt, sammelt sich Arsen, verbunden mit Cobalt, Eisen, Nickel, während die untere scharf getrennte und länger flüssig bleibende Schicht aus Wismut besteht und leicht abgelassen werden kann. Dasselbe wird gereinigt, indem man es auf einer etwas geneigten Eisenplatte mit Holzfeuer niederschmilzt. Das Arsen verflüchtigt sich hierbei grössten Theils, Kupfer, Cobalt, Nickel, Blei, Silber, die noch in geringer Menge vorhanden sein konnten, bleiben fast vollständig auf der Eisenplatte zurück. Das Wismut wird schliesslich in halbkugelige eiserne Formen geschöpft und in Form von Broden welche 10 bis 12 kg wiegen, vorzüglich von den sächsischen Blaufarbenwerken (Smaltewerken), besonders Oberschlema und Pfannenstiel, in den Handel gebracht. Die besten Brode enthalten kaum $\frac{1}{4}$ pC Unreinigkeiten, hauptsächlich Kupfer, Blei und Schwefel. Peruanisches Wismut enthält über 5 pC Eisen, Kupfer, Antimon und Zinn.

Das Wismut kann weiterhin gereinigt werden, indem man

es in möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in 1000 Th. desselben ein Gemenge von 45 Th. gutem Cyankalium und 17 Th. Schwefel einträgt und unter Umrühren eine Viertelstunde lang stärker erhitzt. Arsen, Blei, Kupfer werden dadurch als Sulfüre ausgeschieden, das Wismut aber nicht angegriffen.

Die sächsischen Blaufarbenwerke erzeugen jährlich etwa 18 000 kg Wismut, die übrigen sächsischen Hütten ungefähr 4500 kg und England etwa 2500 kg. Der Preis beträgt durchschnittlich $\frac{1}{5}$ von dem des Silbers.

Eigenschaften. Das Wismut ist sehr hart und spröde, von weisser, etwas in röthlich spielender Farbe, 9,8 spec. Gew. In der Natur findet es sich in Rhomboëdern des hexagonalen Systems, welche sich auch durch Schmelzung des reinen Metalles leicht sehr schön darstellen lassen. Die Winkel der Rhomboëder messen $87^{\circ} 40'$, so dass letztere Würfeln täuschend ähnlich sehen. Durch oberflächliche Oxydation läuft das Metall bunt an, besonders wenn es erhitzt wird; geschmolzenes Wismut zeigt beim Erstarren beträchtliche Ausdehnung. Es schmilzt bei 268° und ist in hoher Temperatur im Wasserstoffgase destillirbar; an der Luft verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu gelbem Oxyd $\text{Bi}^2 \text{O}^3$.

Prüfung. Auf Kupfer, Arsen, Blei, Silber wird nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft. Aufmerksamkeit verdienen ausserdem Thallium und Tellur, welche schon in americanischem Wismut vorgekommen sind. Beide würden sich bei anhaltendem Erwärmen des Metallpulvers mit concentrirter Schwefelsäure auflösen. Durch Wasser lässt sich alsdann neben basischem Wismutsulfat alles Tellur unverändert abscheiden. Nach dem Trocknen kann letzteres an der Luft zu Tellurigsäureanhydrid verbrannt werden, welches von Chlorwasserstoffsäure als tellurige Säure $\text{Te O}^3 \text{H}^2$ gelöt wird; schwefelige Säure fällt aus dieser Flüssigkeit graue Flocken von Tellur.

Die von dem Tellur und Wismutsulfat abgegossene Schwefelsäure wird durch Schwefelwasserstoff von Wismut befreit, concentrirt, neutralisirt und mit Jodkalium versetzt. Bei Gegenwart von Thallium fällt gelbes Jodthallium TlJ nieder.

Geschichte. Im XV. Jahrhundert scheint BASILIUS VALENTINUS das Wismut unter dem allerdings zweideutigen Namen Marcasita gekannt zu haben; bestimmt wurde es von AGRICOLA als Bisemutum, von PARACELsus als Wissmat unterschieden. Häufig bedeutete Wissmat auch Bleiglanz, dessen weisse Farbe vielleicht der Bezeichnung Wismut zu Grunde liegt.

§ 12. EISEN. FERRUM PULVERATUM.

Dieses Präparat wird in besonderen kleinen Fabriken in Tirol, z. B. in Reute und Innichen (Pusterthal) hergestellt, indem man mittelst Wasserkraft grosse Feilen auf Eisenstäbe wirken lässt, welche durch eine zweite Vorrichtung herangeschoben werden. Die zunächst abfallenden gröblichen Feilspäne werden in eisernen Mörsern mit eisernen Keulen zerstampft, dann auf eine Windmühle gebracht, welche das feinste Pulver in einen Schlot hineinbläst, der in seiner untern Hälfte in 5 bis 6 Quersächer getheilt ist. Das allerfeinste Eisenpulver wird bis zum letzten Fache getragen und die gröbereren Antheile bringt man in den Mörser zurück.

Eigenschaften. Eisen in feinsten auf diesem Wege erreichbarer Zertheilung ist schwach glänzend, graulich, von spec. Gew. 7,78, aber in Wasser wegen anhaftender Luftblasen nicht sofort vollständig untersinkend; beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu schwarzem Oxyduloxyd.

Prüfung. Pharmacopöa Germanica erklärt einen sehr geringen Gehalt an Schwefeleisen für zulässig, in so fern als das beim Auflösen des Eisenpulvers in Salzsäure entweichende Gas einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen (schwach braun, aber nicht schwarz!) färben dürfe. Das Eisenchlorür dieser Auflösung soll weiter durch Salpetersäure in Eisenchlorid übergeführt und durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt werden, worauf im Filtrate durch Schwefelammonium keine Trübung hervorgerufen werden darf. Hierdurch würden Kupfer, Zink, Mangan, Cobalt und Nickel angezeigt werden können, nicht aber Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Quecksilber, Blei, so dass die Prüfung in dieser Richtung nach den Regeln der chemischen Analyse, sowie nach den Angaben des folgenden Paragraphen zu vervollständigen ist. — Der geringe Kohlenstoffgehalt des Stabeisens gibt sich bei dessen Auflösung in Salzsäure theils durch den übeln Geruch der dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe, theils durch das Zurückbleiben schwarzer Flocken zu erkennen. Der Geruch kann auch von Phosphorwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff herrühren, welche einen mit neutraler Lösung von Silbernitrat befeuchteten Papierstreifen schwärzen würden; durch Schwefelwasserstoff würde auch ein mit Bleizuckerlösung getränkter Streifen geschwärzt. Eisenoxyduloxyd und Hammerschlag werden durch Brom und Wasser nicht sofort gelöst, wie das metallische Eisen. Organische Stoffe sind durch Glühen des Präparates im Glasröhrchen zu erkennen.

Geschichte. Limatura *chalybis* praeparata findet sich in deutschen Apothekentaxen aus der ersten Hälfte des XVII. Jahrhunderts.

§ 13. EISEN. FERRUM REDUCTUM.

Darstellung. Durch Glühen der Eisenoxyde oder ihrer Verbindungen mit flüchtigen Säuren im getrockneten Wasserstoffgase. Dabei kommt zunächst in Betracht die Reinheit des Eisenoxydes, welche am besten erreicht wird durch Fällung von reiner Eisenchloridflüssigkeit mit Ammoniak, vollständiges Auswaschen und Trocknen des Niederschlages.

Statt des Eisenoxydes kann auch das oxalsaure Eisenoxydul $C^2O^4Fe + 2OH^2$ dienen, welches als hellgelbes mikrokristallinisches Pulver niederfällt, wenn eine Auflösung von Eisenvitriol zu heiss gesättigter wässriger Lösung von Oxalsäure gegossen wird. Das Oxalat muss durch Auswaschen mit kaltem Wasser völlig von Schwefelsäure befreit werden.

Auf die Reinigung des Wasserstoffes ist ebenfalls grosse Sorgfalt zu verwenden; er enthält leicht Schwefelwasserstoff, welcher von schwefelhaltigem Zink herrührt oder auch entsteht, wenn allzu concentrirte Schwefelsäure sich mit dem Zink erhitzt. Ferner kann sich dem aus Zink und Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffe Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff beimengen; Arsen, Antimon und Phosphor würden sich alsdann mit dem Eisen verbinden. Die Reinigung und Trocknung des Wasserstoffes wird erreicht, indem man ihn der Reihe nach durch Bleiessig, Silberlösung, concentrirte Schwefelsäure und festes Ätznatron streichen lässt.

Das Eisenoxyd oder das Oxalat wird in dünner Schicht in einem Porzellanrohr oder in einem eisernen Rohre erhitzt und Wasserstoff darüber geleitet. Ersteres geht zunächst in schwarzes Oxyduloxyd $Fe^3O^4 = Fe^2O^3, FeO$ über und von 400° an allmählich in Metall. Bei mässiger Glühhitze reducirt, wird das Eisen pyrophorisch, d. h. es zeigt grosse Neigung, an der Luft sofort zu Oxyd zu verbrennen. Dieses ist nicht mehr der Fall, wenn man die Temperatur etwas steigert und das Eisen im Wasserstoffstrome erkalten lässt. Bei allzu starker Hitze nimmt es jedoch eine zu bedeutende Dichtigkeit an.

Das Eisenoxyduloxalat gibt beim Erhitzen im Wasserstoff Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser ab, doch hält das Metall etwas Kohlenstoff zurück.

Eigenschaften. Das oxydfreie und in geringem Grade kohlenstoffhaltige Eisen ist ein sehr feines, graues, mattes Pulver

von den allgemeinen Eigenschaften des gepulverten Eisens. An der Luft erhitzt, verglimmt es noch leichter zu Oxyduloxyd.

Ein beträchtlicher Gehalt an letzterem verändert die Farbe des Präparates mehr in schwarz.

Prüfung. Von dem reducirten Eisen muss zunächst verlangt werden, dass es sich in erwärmter verdünnter Salzsäure ohne erheblichen Rückstand unter Entwicklung reinen Wasserstoffes auflöse, welcher weder auf Silberlösung, noch auf Bleiessig wirke, womit man Papierstreifen betupft.

Schüttelt man 3,5 g Eisen mit 200 c c kaltem Wasser, welches 10 g Brom und 15 g Bromkalium enthält, während eines Tages öfters um, so muss bei völliger Reinheit alles Eisen gelöst werden; einige Procente Rückstand können die Brauchbarkeit des Präparates nicht beeinträchtigen, wenn sie nur aus Oxyden des Eisens bestehen. Statt 10 g Brom abzuwägen, misst man es in einem Glasröhrchen ab, an welchem das entsprechende Volum von 3,34 c c bemerkt ist. Man gibt anfangs nur einen Theil der Bromlösung zum Eisen, giesst, sobald sie sich entfärbt hat, das Eisenbromür klar ab und fügt den Rest des Broms in zwei Malen bei. Schliesslich muss ein Überschuss desselben vorhanden sein. Man sammelt dann den Rückstand, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Übersteigt sein Gewicht nicht 10 pC, so dürfte das Präparat wohl als brauchbar betrachtet werden. Dieses Verfahren leidet an dem Übelstande, dass man das Ende der Einwirkung des Broms nicht gut erkennen kann und dass bei längerem Zusammenstehen auch das Eisenoxyduloxyd durch das Brom angegriffen wird. Dieses ist weniger der Fall, wenn man statt 10 g Brom und 15 g Bromkalium, 16 g Jod zu dem eben beschriebenen Versuche nimmt.

Man kann auch darauf ausgehen, zu bestimmen, wie viel Oxyd das reducirte Eisen liefert.

56 Th. metallisches Eisen geben 80 Th. Oxyd, oder
 100 " " " " 142,8 " "

Ist dem Präparate oxydirtes Eisen beigemischt, so muss die Gewichtszunahme entsprechend geringer ausfallen. In den meisten Fällen wird es sich um ein Oxyd von der Formel Fe^3O^4 handeln; aus 100 Th. desselben können nur 103,4 Oxyd Fe^2O^3 entstehen und selbst reines Oxydul FeO könnte bei dem Übergange in Fe^2O^3 nur um 11 pC. zunehmen. Setzt man voraus, dass ein Präparat aus 20 Th. Oxydul und 80 Th. Metall bestände, so würden bei vollständiger Oxydation dieser 100 Th. mehr als 136 Th. Oxyd erhalten werden. Nimmt man z. B. 2 g des Präparates zur Untersuchung, so liefert

die Oxydation statt 2,85 g nur 2,73 g Oxyd. Da aber in dem Präparat nicht Oxydul, sondern nur eine an Sauerstoff jedenfalls reichere Oxydationsstufe vorhanden sein kann, so wird die Gewichtszunahme bei einem Gehalte von 20 pC. an Oxyduloxyd nicht 0,72 g erreichen, d. h. der Unterschied zwischen derselben und der dem reinen Metalle entsprechenden Zunahme fällt grösser aus, ist also mit mehr Sicherheit bestimmbar.

Zu diesem Zwecke wird das Eisen nach und nach in ein Kölbchen geschüttet, welches Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. enthält, die klare Auflösung in einer Platinschale oder in Porzellan zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und gewogen. Durch Befuchtung desselben mit Salpetersäure und Wiederholung der eben erwähnten Behandlung ist die vollständige Durchführung der Oxydation nachzuweisen, welche nicht so ganz leicht zu erreichen ist.

Von Pharmacopöa Germanica wird Ferrum reductum als schwarz bezeichnet; sie gestattet, dass der von Brom nicht aufgelöste Antheil 50 pC erreichen dürfe, doch in Salzsäure löslich sein müsse. Ein solches zur Hälfte aus Oxyduloxyd bestehendes Präparat verdient den obigen Namen nur sehr uneigentlich; 1 g desselben liefert 1,23 statt 1,42 Oxyd. Wird das von Brom nicht aufgenommene Oxyduloxyd in Salzsäure gelöst, so zeigt die Flüssigkeit die Reactionen des Eisenoxydes; wenn man jedoch das Präparat ohne weiteres auflöst, so muss das vorhandene Oxyd durch den Wasserstoff ganz oder theilweise in Oxydul übergeführt werden.

Löst man Eisen in verdünnter Säure auf, so werden 2 H frei:



56 g Eisen liefern 2 g Wasserstoff; 0,10896 des letzteren erfüllen bei 0° und 760 mm Luftdruck den Raum eines Liters, 2 g Wasserstoff also = 22 321 ccm.

Nach dem Ansatz: $22\ 321 : 56 = 100 : x$

$$x = 0,2508$$

werden 100 c c Wasserstoff durch 0,2508 Eisen entwickelt.

Wägt man letztere Menge einer zu prüfenden Eisensorte ab, so drückt die Zahl der aufzusammelnden Cubik-Centimeter Wasserstoff die Procente metallischen Eisens aus, welche das Präparat enthält.

Das Moleculargewicht der Schwefelsäure $\text{SO} + \text{H}^2$ ist 98; das der verdünnten Säure von 1,115 sp. Gew. mag = 612 gesetzt werden; zur Auflösung von 0,2508 Eisen sind daher, nach dem Ansatz: $55 : 612 = 0,2508 : x$

$$x = 2,741$$

erforderlich 2,74 g verdünnter Schwefelsäure, oder in runder Zahl 3. Nachdem die zur Aufsammlung des Gases bestimmten Vorrichtungen in Bereitschaft gesetzt sind, wird das in einem Röhrchen enthaltene oder in Pergamentpapier eingewickelte Eisen in die mit dem doppelten Gewichte Wasser weiter verdünnte Säure eingetragen, die Flasche sofort mit dem Korke verschlossen, durch dessen Rohr man das Gas ableitet und durch Schütteln die Entleerung des Glasröhrchens oder der Papierkapsel herbeiführt. Nach Beendigung der Gasentwicklung senkt man die Messröhre so, dass das Wasser in und ausser derselben auf gleicher Höhe steht und liest nun die Cubik-Centimeter ab. Um genau zu sein, müsste man das Gas trocknen und ein Volum auf 0° und Normal-Barometerstand berechnen. Es versteht sich ferner, dass ein Theil des Wasserstoffes sofort wieder zur Reduction von Eisenoxyd verbraucht und der Messung entzogen wird, sofern letzteres vorhanden ist. Nur im entgegengesetzten Falle und unter der Bedingung, dass man den Versuch unter genau gleichen Umständen gleichzeitig mit zuverlässig reinem Eisen ausführt, könnte daher die Messung des Wasserstoffes zu einigermassen vergleichbaren Resultaten führen.

Geschichte. MIQUELARD und QUEVENNE in Paris führten 1840 das reducirte Eisen ein.

III. BINÄRE VERBINDUNGEN

nichtmetallischer Elemente, mit Ausschluss von Säuren
und Kohlenwasserstoffen.

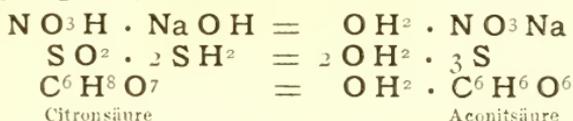
§ 14. WASSER.

Vorkommen. In fester Form als Eis und Schnee; als Krystallwasser in künstlich dargestellten Verbindungen, wie auch in Mineralien. Der Ammoniumalaun enthält 47, die Soda und das officinelle Natriumphosphat über 60, der Gyps 20,8, viele krystallisirte und amorphe Silicate, z. B. die Zeolithe, der Meer-schaum, Serpentin, manche Thone, enthalten 10 bis 20 pC chemisch gebundenes Wasser; noch wasserreicher, bis über 35 pC, sind die Allophane, $\text{Si O}^5 \text{Al}^2 + 5 \text{O H}^2$.

Flüssiges Wasser nimmt aus dem Erdboden und der Atmosphäre feste und gasförmige Bestandtheile derselben auf; ebenso

sind in dem Wasser der Organismen, das zu ihrem Bestehen nöthig ist, einzelne Bestandtheile derselben aufgelöst. Dampfförmiges Wasser ist in der Luft vorhanden und wird von vielen flüssigen und festen Körpern begierig angezogen und verdichtet.

Bildung. Die Vereinigung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff erfolgt durch höhere Temperatur, durch Electricität, auch durch Platinschwamm. Chemische Reactionen der allerverschiedensten Art sind sehr gewöhnlich von Wasserbildung begleitet, z. B.:



Zusammensetzung.

2 H	2	11,11	2 Vol. H = 2 × 0,0693	= 0,1381	(Luft = 1,0)
O	16	88,89	1 „ O	= 1,1051	
OH ²	18	100,00	2 Vol. Wasserdampf	= 1,2441	
			1 „ „	= 0,6221	
oder (Wasserstoff = 1)	1	„	„	= 9,0	

Eigenschaften. Das Gewicht eines Cubik-Centimeters Wasser bei der Temperatur von 4°, wo es die grösste Dichtigkeit besitzt, ist 1 g; auf Wasser als Einheit werden die Gewichte gleicher Raumtheile aller übrigen festen und flüssigen Körper bezogen und als spezifische Gewichte bezeichnet. Für das Eis beträgt dasselbe bei 0° 0,9176, indem gefrierendes Wasser sich mit unwiderstehlicher Gewalt ausdehnt.

Unter dem Luftdrucke von 760 mm siedet das Wasser bei 100°; das Volum des Dampfes beträgt 1700, wenn dasjenige des flüssigen Wassers, welches die 1700 Volumina Dampf geliefert hat, bei 99° gleich 1 gesetzt wird; 1 l Wasserdampf wiegt 0,80475 g bei 0° und 760 mm Luftdruck.

In Schichten von mindestens einigen Metern Mächtigkeit bietet das Wasser eine bläuliche Färbung dar. Die Formen des Eises und des Schnees gehören dem hexagonalen Krystallsystem an.

Bei manchen chemischen Operationen ist im Nothfalle ein stark verunreinigtes Wasser zulässig, welches durch abwechselnde Schichten von Kohle und Sand zu filtriren ist; je nach dem Grade der Verunreinigung und der Leistung derartiger Filtrirvorrichtungen werden letztere mehr oder weniger häufig der Erneuerung bedürftig sein. — Bei der Beurtheilung des Trinkwassers kommen vorzüglich folgende Punkte in Betracht: 1. es muss klar sein und klar bleiben, weder

Geruch noch Farbe zeigen; 2. die Temperatur darf sich nicht allzu sehr von 4° bis 6° im Mittel entfernen; 3. der Geschmack des Wassers hängt hauptsächlich ab von der darin aufgelösten Kohlensäure; fehlt es daran, so mundet das Wasser nicht.

Als Grenzwerte, welche sich aus vollständiger Analyse des Wassers ergeben, mögen die folgenden gelten: 100 000 Theile Wasser dürfen nicht mehr als 1 Theil Kaliumpermanganat $KMnO_4$ zu entfärben im Stande sein. Die Entfärbung beruht auf der Gegenwart organischer Stoffe, welche in Quellwasser oder in Flüssen immer vorhanden, aber erst zu beanstanden sind, wenn ihre Menge ansehnlicher ist, als jenem Verhältnisse entspricht. Chlorüre und Sulfate fehlen ebenfalls sehr selten; 2 bis 3 Theile Chlor, 12 Theile Schwefelsäure SO_4H^2 sind Maxima, welche für 100 000 Theile Trinkwasser ohne Nachtheil nicht überschritten werden dürfen. An Nitraten ist höchstens so viel zulässig, dass auf jene Wassermenge nicht mehr als 1 Th. Salpetersäure NO_3H kommt; von Nitriten oder Ammoniak dürfen nur Spuren vorhanden sein. Wichtige Aufschlüsse bei der Beurtheilung des Trinkwassers gewährt auch die mikroskopische Untersuchung des bei freiwilliger Verdunstung des Wassers bleibenden Rückstandes.

Beim Eindampfen soll Trinkwasser nicht viel über 50 Th. bei 100° getrockneten Rückstandes von 100 000 hinterlassen. Beim Glühen darf derselbe nicht verkohlen, nicht Ammoniak und nicht saure Dämpfe ausgeben.

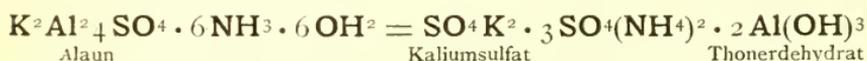
Im Verdampfungsrückstande finden sich hauptsächlich Salze des Calciums und Magnesiums. Um diese schon im Wasser selbst rasch abzuschätzen, benutzt man ihr Verhalten zu Fettsäuren. Tropft man zu dem Wasser zum Beispiel stearinsäures oder palmitinsäures Kalium, d. h. Kaliseife, in verdünntem Weingeist gelöst, so fallen Kalkseife oder Magnesiaseife als unlösliche Niederschläge heraus. Schüttelt man dabei um, so schäumt die Flüssigkeit, sobald ein geringer Ueberschuss von Seifenlösung zugegeben worden war. Die Seifenlösung wird zuvor so titirt, dass die davon bis zum Eintritte des Schäumens erforderliche Menge die Quantität der im Wasser gelösten Calciumsalze (und Magnesiumsalze) angibt. Man bezieht die Wirkung der Seifenlösung in Deutschland auf Calciumoxyd CaO , in Frankreich auf Carbonat $CaCO_3$; der Ausdruck deutsche *Härtegrade* des Wassers bedeutet also, wie viel CaO in den Calciumsalzen vorhanden ist. In Trinkwasser dürfen Magnesiumsalze nicht in erheblicher Menge vorkommen; in diesem Falle mag, allerdings ungenau genug, die Gesammtheit des Niederschlages als Calciumsalz berechnet werden. Trinkwasser,

welches mehr als 20 deutsche Grade zeigt, ist verwerflich und auch für viele technische Verwendungen „zu hart“.

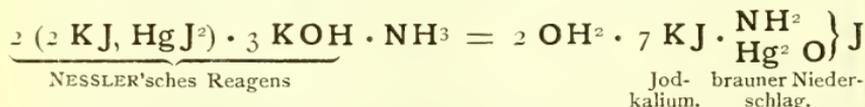
Ein geringerer Gehalt besonders an Calciumcarbonat, welches durch Kohlensäure in Lösung gehalten wird, trägt mindestens durch letztere zum Wohlgeschmacke des Wassers bei und verhindert auch dasselbe beim Durchfließen von Bleiröhren dieses Metall aufzulösen. Reines lufthaltiges Wasser greift das Blei merklich an.

Destillirtes Wasser.

Bei der Receptur und zu analytischen Zwecken kann nur reines Wasser dienen, welches durch Destillation von festen Stoffen befreit wird. Bei Anwesenheit organischer Substanzen könnten möglicherweise flüchtige Zersetzungsproducte mit übergehen; es empfiehlt sich daher, auf 10000 Theile Wasser zuvor 1 Th. Kaliumpermanganat MnO_4K in schwach alkalischer Lösung zuzusetzen, um organische Körper zu zerstören. In den ersten Antheilen des destillirten Wassers sind hauptsächlich Kohlensäure und Ammoniak enthalten, daher erst die folgenden Antheile des Destillates aufgesammelt werden. Das Ammoniak lässt sich von vornherein durch Zusatz von etwas Alaun ausschliessen, indem es unter Fällung von Thonerde als Sulfat gebunden wird:



Auf freies Ammoniak lässt sich das Wasser mittelst Sublimatlösung prüfen, in welcher durch ersteres weisser Präcipitat $NHgH^2Cl$ (§ 289) gefällt wird, selbst wenn in 20000 Theilen Wasser nur erst 1 Th. Ammoniak vorhanden ist. Das NESSLER'sche Reagens, eine alkalische Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, gibt eine braune Trübung bei noch geringerem Gehalte des Wassers an Ammoniak:



Gebundenes Ammoniak wird erst durch Destillation des Wassers unter Zusatz von Kali oder Natron frei gemacht, um es durch die genannten Reactionen zu erkennen.

Aufbewahrung. Sobald Luft und Licht Zutritt haben, entwickeln sich selbst im reinsten Wasser allmählich mikroskopische grüne Algen, welche die geringen Mengen Mineralsubstanz, deren

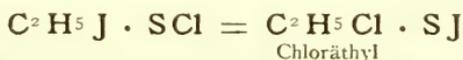
sie bedürfen den Glaswänden entnehmen. Das destillierte Wasser muss in sorgfältig verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Geschichte. Durch CAVENDISH war 1766 die Eigenthümlichkeit des Wasserstoffes erkannt worden; dass bei dessen Verbrennung Wasser entstehe, bemerkten CAVENDISH und PRIESTLEY 1781, WATT 1783. LAVOISIER erläuterte 1783 den Vorgang im Sinne des antiphlogistischen Systems und fand das Wasser dem Gewichte nach zusammengesetzt aus 13₁₁ Wasserstoff und 86₉ Sauerstoff. Die richtigen Volumverhältnisse bei der Bildung des Wassers wurden 1805 durch gemeinschaftliche Untersuchung von HUMBOLDT und GAY-LUSSAC ermittelt.

§ 15. JODSCHWEFEL.

Darstellung. Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. sublimirtem Schwefel mit 4 Th. gepulvertem Jod im gläsernen Kolben wird eine Masse von der Farbe des Jods erhalten. Obwohl das Verhältniss 1 zu 4 nahezu den Atomgewichten des Schwefels und Jods entspricht, so entsteht hierbei nicht eine chemische Verbindung. Doch liegt der Schmelzpunkt des Präparates, etwa 60°, tief unter dem des Schwefels (115°) und dem des Jods (114°); durch Weingeist oder Aether lässt sich das Jod aber ausziehen.

Jodschwefel wird auch in tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man Jodäthyl und Chlorschwefel in geschlossenem Rohre erwärmt:



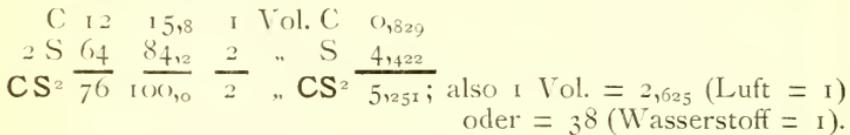
und beim Verdunsten von Lösungen beider Elemente in Schwefelkohlenstoff bilden sich rhombische Krystalle S J⁶, welche aber gleichfalls wenig beständig sind, so dass es sehr fraglich bleibt, ob sich Jod und Schwefel überhaupt chemisch verbinden. Dagegen spricht auch die Unfähigkeit des Broms, sich mit Schwefel zu vereinigen; die Auflösung erfolgt ohne Wärmeentwicklung.

§ 16. SCHWEFELKOHLENSTOFF.

Darstellung. Durch Einwirkung von Schwefeldampf, den man bei mässiger Rothglut in gusseisernen Retorten auf Holzkohle oder Coke leitet. Man erhält nicht die theoretische Ausbeute, weil die Kohle nicht reiner Kohlenstoff ist, so dass neben andern nicht genauer gekannten Verbindungen auch Schwefelwasserstoff SH² und Sulfokohlenoxyd CSO entstehen und weil ausserdem Schwefel mit dem Schwefelkohlenstoff verdampft.

Das Rohproduct muss durch Rectification mit Chlorkalk von Schwefelwasserstoff befreit werden; knoblauchartig riechende ölige Stoffe lassen sich durch Schütteln mit fein zertheiltem Kupfer, mit Quecksilber oder Sublimat beseitigen und vollends zurückhalten, wenn dem Schwefelkohlenstoff vor der Rectification ein wenig Paraffin zugesetzt wird. Das Licht wirkt zersetzend auf den Schwefelkohlenstoff; es scheiden sich zum Theil unlösliche Körper ab, zum Theil geht Schwefel in Lösung; für manche Zwecke ist daher eine neue Rectification unmittelbar vor der Verwendung erforderlich.

Zusammensetzung:



Eigenschaften. Das spec. Gew. beträgt $1,269$ bei 15° ; Schwefelkohlenstoff bleibt flüssig bei -110° und siedet bei 47° . Bei mittlerer Temperatur beträgt seine Spannung ungefähr 300 mm; wenn Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunstet, z. B. aus einem offenen Filtrum, so bildet er sehr bald wieder zerfallende Krystalle eines Hydrates. Er ist sehr leicht entzündlich und verbrennt zu CO^2 und SO^2 , bei Abkühlung der Flamme oder bei Mangel an Sauerstoff entsteht auch wohl CO , Kohlenoxyd, unter Abscheidung von Schwefel. Schwefelkohlenstoff verändert Lakmuspapier und mit Bleizucker getränkte Streifen nicht; er wirkt giftig.

Dem Schwefelkohlenstoffe kommt ein sehr hohes Lösungsvermögen für manche Substanzen zu, so z. B. für Phosphor, Jod, Schwefel. Im Sonnenlichte oder durch die chemischen Strahlen G — H wird Schwefel aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff in amorpher unlöslicher Modification ausgeschieden; bringt man Schwefelkrystalle in die Lösung, so nimmt der austretende Schwefel die Form der Krystalle an, also entweder rhombische oder monoklinische. Fette, Kautschuk, Gutta Percha, ätherische Öle lösen sich reichlich in Schwefelkohlenstoff, worauf wichtige Industriezweige beruhen.

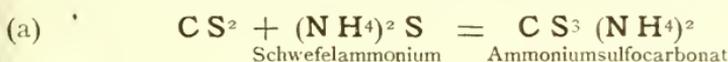
Schwefelkohlenstoff löst sich in 3 Theilen Weingeist von 85 Gewichtsprocenten bei gewöhnlicher Temperatur und mischt sich beliebig mit Aether, absolutem Alcohol, Chloroform, Brom.

Wird Schwefelkohlenstoff dem Lichte ausgesetzt, so scheiden sich in geringer Menge röthliche Flocken von Einfach-Schwefelkohlenstoff CS aus, welche selbst in kochendem CS^2 nur sehr wenig löslich sind, mit starker kochender Kalilauge aber eine

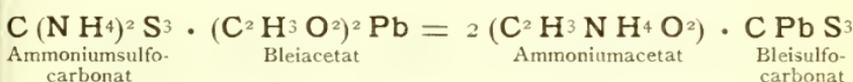
dunkelbraune Flüssigkeit geben, welche auf Zusatz von Säure Einfach-Schwefelkohlenstoff fallen lässt. Bei 200° zerfällt derselbe in seine Bestandtheile.

Bei der Aufbewahrung unter Wasser färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelblich unter Bildung von geringen Mengen Kohlensäure und Schwefelsäure; im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 150° erhitzt, geht die Zersetzung weiter unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

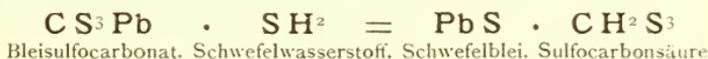
Der Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit den in Wasser löslichen Schwefelmetallen zu löslichen Salzen, Sulfocarbonaten:



Wird letzteres mit einem Bleisalze gemischt, so entsteht ein rother Niederschlag von Bleisulfocarbonat:



Aus dem Bleisalze lässt sich die Sulfocarbonsäure abscheiden:



Diese Sulfocarbonsäure, Sulfokohlensäure, entspricht in ihrem chemischen Verhalten der Kohlensäure $\text{CH}^2 \text{O}^3$, die jedoch bis jetzt nicht dargestellt werden konnte; auch die Sulfokohlensäure ist keineswegs eine beständige Verbindung. Der Schwefelkohlenstoff ist das Anhydrid derselben, wie CO^2 , die sogenannte Kohlensäure, das Anhydrid der eigentlichen, nicht isolirten Kohlensäure.

Die Sulfocarbonate sowohl als die Xanthogenate (s. folgende Seite) der Alkalimetalle entwickeln, z. B. mit saurem Calciumphosphat (Superphosphat) gemischt, reichlich Schwefelkohlenstoff, so dass in jenen Salzen ein Mittel gegen die Reblaus, Phylloxera, gegeben ist, indem der Schwefelkohlenstoff auf diese und wohl die meisten Insecten überhaupt tödtlich wirkt.

Erkennung des Schwefelkohlenstoffes. Zu dessen Nachweisung dienen folgende Reactionen:

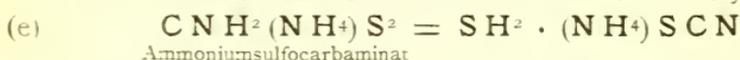
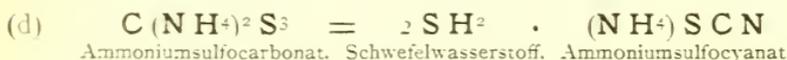
1. Erwärmt man in einem Kölbchen, das mit einem 1 m langen Rückflusskühler versehen ist, 1 Th. Schwefelkohlenstoff sehr gelinde mit 4 Th. starkem Weingeist und 4 Th. concentrirtem Ammoniak, so bildet sich zunächst Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium (Ammoniumsulfocyanat, Rhodanammonium):



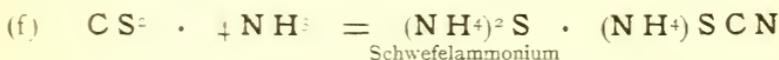
In der aufgesetzten Röhre zeigen sich Prismen des nach Gleichung (a) entstandenen Sulfocarbonates, welche bald in ansehnliche Krystalle von sulfocarbaminsaurem Ammonium übergehen:



Die anfangs röthlichgelbe Flüssigkeit entfärbt sich allmählich und setzt beim Erkalten Krystalle von Schwefelcyanammonium ab, welches sowohl nach Gleichung (b) als auch aus dem Ammoniumsulfocarbonat, dem sulfocarbaminsauren Ammonium, oder nach (f) entstanden sein kann. Beide erstere Verbindungen treten auch in der Flüssigkeit selbst auf und zersetzen sich in folgender Weise:



Bei anderen Mengenverhältnissen des Schwefelkohlenstoffes und des Ammoniaks kann auch folgende Reaction eintreten:



Beim Abdampfen der Flüssigkeit zerfällt das Schwefelammonium in $\text{NH}^4 \text{SH}$ und NH^3 , welche sich verflüchtigen, während das Schwefelcyanammonium zurückbleibt. Löst man eine Spur davon in Wasser, fügt eine höchst verdünnte Eisenchloridlösung und ein wenig Aether hinzu, so erhebt sich nach dem Umschütteln die Aetherschicht mit blutrother Farbe über die wässrige Lösung. Die Bildung des Ammoniumsulfocyanates (Rhodanammoniums) erfolgt auch schon, ohne Mitwirkung des Weingeistes, wenn Schwefelkohlenstoff mit wässrigem concentrirtem Ammoniak in geschlossener Flasche erwärmt wird. Mischt man einen einzigen Tropfen Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist, so bleibt beim Abdampfen im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium, welcher die Eisenreaction mit aller Schärfe gibt.

2. Sättigt man 3 Volumina absoluten Alcohol mit Aetzkali, fügt 1 Volum Schwefelkohlenstoff bei, schüttelt und mischt weiter 6 Vol. Aether zu, so entstehen farblose Krystalle von *aethylxanthogensaurem Kalium* $\left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \text{O} \end{array} \right\} \text{CS}^2$. Wenn man zu ihrer Auflösung in wenig Wasser alkalisches Kupfertartrat

(FEHLING'sche Lösung) oder Kupfervitriol tröpfelt, so bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag von Cuprisalz, der sich sogleich in schön gelbe Flocken von Cuprosalz verwandelt. In der blauen Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak entsteht durch xanthogensaures Kalium ein rothbrauner Niederschlag. Amylalcohol und andere Alcohole liefern ebenfalls entsprechende Xanthogenate.

Geschichte. LAMPADIUS destillirte 1796 Schwefelkies mit Kohle, um mehr Schwefel zu erhalten. Dabei entstand Schwefelkohlenstoff, den er jedoch erst 1803 wieder darzustellen vermochte und dann als Schwefelalcohol bezeichnete. Weder LAMPADIUS noch CLÉMENT und DÉSORMES, welche 1802 dieselbe Verbindung erhalten hatten, erkannten ihre Zusammensetzung; sie wurde erst 1812 von VAUQUELIN festgestellt, indem er den Schwefelkohlenstoff durch glühendes Kupfer zerlegte; er fand darin 85 bis 86 pC Schwefel und 15 bis 14 pC Kohlenstoff. SCHRÖTTER stellte 1838 zuerst etwas ansehnlichere Mengen Schwefelkohlenstoff dar, aber vorzüglich DEISS (seit 1855) bereitete ihn fabrikmässig zu manchen industriellen Verwendungen, die er selbst auffand, wie z. B. zur Gewinnung der Öle aus Samen und Wolle.

IV. CYANGRUPPE.

§ 17. BITTERMANDELWASSER. AQUA AMYGDALARUM AMARARUM.

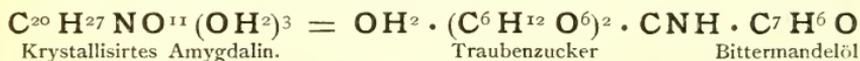
Cyanwasserstoff, CNH, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 26,5° siedet und bei — 15° zu einer Krystallmasse erstarrt. Flüssiger Cyanwasserstoff mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; bei gleichen Theilen findet Zusammenziehung und schwache Temperaturerniedrigung statt. In Wasser gelöster Cyanwasserstoff ist die höchst giftige Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, welche sich in vielen Beziehungen der Salzsäure ähnlich verhält, jedoch auf Lakmuspapier nur eine zweifelhafte Röthung hervorzurufen vermag.

Das Bittermandelwasser enthält nach Pharmacopoea Germanica $\frac{1}{1000}$ Cyanwasserstoff, welcher hier begleitet ist von Bittermandelöl, C⁶H⁵.CHO, dem Aldehyd der Benzoësäure.

Darstellung. 12 Th. bitterer Mandeln werden durch Pressen in gelinder Wärme von fettem Öl möglichst befreit, die etwas über $7\frac{1}{4}$ Th. betragenden Presskuchen gepulvert und mit 80 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. Weingeist destillirt. Das Destillat, mindestens 10 Th. wägend, soll in 1000 Th. einen Theil Cyanwasserstoff enthalten.

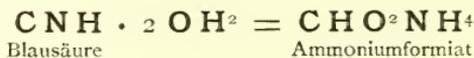
Bei der Ausführung dieser Vorschrift verursacht der beträchtliche Eiweissgehalt der bitteren Mandeln (nahezu $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes) starkes Schäumen, wodurch leicht die ganze Masse übergetrieben wird. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man 12 Th. des entölten Mandelpulvers in 120 Th. kochendes Wasser einträgt, wodurch die Eiweisskörper in feste Form gebracht, coagulirt werden. Dem abgeseihten Auszuge setzt man nach dem Erkalten 1 Theil Mandelpulver zu, der mit 20 Th. Wasser zur Emulsion angerieben worden war und destillirt, nachdem auch der Weingeist beigefügt worden ist.

Vorgang. Die Hauptbestandtheile des Bittermandelwassers, welche Geruch, Geschmack und Wirkung bedingen, nämlich Blausäure und Benzaldehyd, sind in den bitteren Mandeln nicht von vornherein vorhanden. Dieselben enthalten ungefähr $3\frac{1}{3}$ pC eines krystallisirbaren geruchlosen Körpers, *Amygdalin*. Diese bittere, nicht giftige Substanz löst sich in 15 Th. kalten und in viel weniger heissen Wassers, dagegen erst in 11 Th. siedenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten, gar nicht in Aether. Wenn das Amygdalin in Wasser gelöst mit ebenfalls in Wasser gelöstem Mandeleiweisse zusammenkommt, so zerfällt das erstere nach folgender Gleichung:



In welcher Weise das Eiweiss den Anstoss zum Zerfalle des Amygdalins gibt, ist unerklärt; auch verdünnte Mineralsäuren wirken beim Kochen ähnlich. Zur Spaltung des Amygdalins reicht eine kleine Menge Eiweiss aus; die oben angeführte verbesserte Vorschrift stützt sich gerade darauf, dass der Gesamtgehalt an Amygdalin, der in 13 Th. Mandeln vorkommt, dem Eiweisse von nur 1 Th. Mandeln dargeboten wird. Letzteres genügt zur Zersetzung, vermag aber nicht mehr in störender Weise zu schäumen.

Die Blausäure ist geneigt, durch den Einfluss wässriger Alkalien oder starker Mineralsäuren ameisensaures Ammonium (Ammoniumformiat) zu bilden:



Auch bei Abwesenheit von Alkali treten Spuren von Formiat auf, wie z. B. im Destillate der bittern Mandeln und Kirschlorbeerblätter.

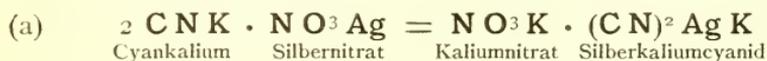
Prüfung. Das Moleculargewicht des Amygdalins ist 511, das der Blausäure = 27. Vorausgesetzt, die nicht entöhlten Mandeln enthielten die höchste Menge Amygdalin, nämlich 3,33 pC, so müssten 100 Th. derselben $0,1174$ Blausäure liefern: $511 : 27 = 3,33 : 0,1174$. 13 Th. Mandeln würden also $0,0226$ Blausäure geben, welche in mindestens 10 Th. Wasser aufgelöst sein werden; 1000 Theile des Destillats können also möglicherweise $2,26$ Th. Blausäure, d. h. mehr als das doppelte der oben geforderten Menge enthalten, woraus sich schon die Nothwendigkeit ergibt, den Cyanwasserstoffgehalt des Wassers zu regeln. Wenn auch jener Maximalgehalt in Wirklichkeit nicht leicht erreicht wird, da unter den bittern Mandeln oft süsse vorkommen, oder der Gehalt der bittern selbst geringer ist, so wird doch erfahrungsgemäss in der Regel ein Wasser gewonnen, dessen Blausäuregehalt 1 : 1000 überschreitet.

Die Ermittlung des Cyangehaltes kann sich auf die Thatsache stützen, dass aus Silbernitrat durch Cyanwasserstoff unlösliches Cyansilber gefällt wird. Bei der Zersetzung des Amygdalins geht aber ein Theil des Cyanwasserstoffs, verbunden mit dem Bittermandelöl, über und dieser Cyanwasserstoff-Benzaldehyd wird durch salpetersaures Silber nicht oder nicht sofort zerlegt, wohl aber auf Zusatz von Ammoniak. Wird sogleich mit Salpetersäure wieder angesäuert und Silberlösung zugegeben, so fällt nunmehr die Gesamtmenge des Cyans an Silber gebunden nieder. Durch die Einwirkung der schon erwähnten Spur Ameisensäure wird gleichzeitig eine kleine Menge Silber reducirt:

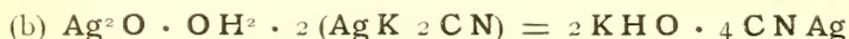


Dieses Silber fällt so wenig ins Gewicht, dass es für den vorliegenden Zweck vernachlässigt werden darf. Das Cyansilber wird gesammelt und nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet; es besteht aus: C N 26 und Ag 108 = C N Ag = 134, entsprechend 27 C N H (Blausäure). Da 134 Cyansilber 27 Cyanwasserstoff anzeigen, so gibt 1 Th. des letzteren $4,963$ Cyansilber. Es ist also hinreichend genau zu sagen, dass 1000 Th. Bittermandelwasser, welche 5 Th. Cyansilber liefern, 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.

Cyansilber geht mit Cyankalium eine in Octaëdern krystal-
lisirbare Verbindung $(\text{CN})^2 \text{K Ag}$ ein, welche in 8 Theilen
Wasser, auch in Weingeist löslich ist und durch Kali (Kalium-
hydroxyd) oder durch Chlornatrium nicht zerlegt wird, wohl
aber durch Silberoxyd. Wenn daher in einer wässerigen, blau-
säurehaltigen Flüssigkeit durch Zusatz von KOH in geringem
Ueberschusse die Bildung von CNK, Cyankalium, veranlasst
wird, so entsteht kein Niederschlag, wenn man Silbernitrat bei-
fügt, sondern folgender Austausch findet statt:



Auf je 2 Mol. CNH, d. h. auf $2 \times 27 = 54$ Theile
Blausäure wird 1 Mol. $\text{NO}^3 \text{ Ag} = 170$ Th. in Lösung gehen.
So wie dieses Verhältniss überschritten ist, bewirkt jeder
Tropfen Silberlösung einen Niederschlag von Silberoxyd, wel-
cher die Zersetzung eines Theiles der aufgelösten Verbindung
 $(\text{CN})^2 \text{ Ag K}$ zur Folge hat:



Das unlösliche Cyansilber zeigt die Beendigung der Reac-
tion (a) an. Da diese durch Chlornatrium nicht gehindert wird,
so ist es einfacher, von vornherein eine geringe Menge Chlor-
natrium zuzusetzen. Nach Beendigung der Reaction (a) findet
der erste weiter zufließende Tropfen Silberlösung nicht mehr
unverbundenes Cyankalium vor, wird sich also sofort mit dem
Chlornatrium umsetzen: $\text{Na Cl} \cdot \text{NO}^3 \text{ Ag} = \text{NO}^3 \text{ Na} \cdot \text{Ag Cl}$.
Der Niederschlag von Chlorsilber zeigt daher noch unmittelbar
das Ende der Reaction (a) an.

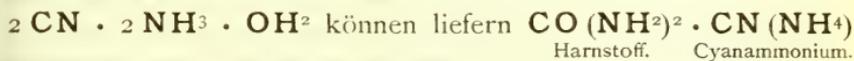
Der geringe Blausäuregehalt des Bittermandelwassers setzt
bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure die Anwen-
dung der Zehntelsilberlösung voraus, d. h. 17 g Silbernitrat
zu 1 Liter gelöst. 1 ccm derselben entspricht 0,0054 g Blau-
säure, weil auf 170 g Silbernitrat 54 g CNH Blausäure kommen

und 1 ccm Zehntellösung nur $\frac{170}{10\,000}$ Silbernitrat enthält. Man

nimmt 54 g Bittermandelwasser, fügt Aetzkali, eine Spur Koch-
salz und einige Cubikcentimeter Weingeist zu, letzteren um eine
klare Flüssigkeit zu erhalten, und lässt die Zehntelsilberlösung
unter Umrühren zufließen, bis eben eine bleibende Trübung
eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung geben an,
wie viel mal 0,0054 g CNH in den untersuchten 54 g Bitter-

mandelwasser enthalten waren d. h. sie drücken den Procentgehalt an Cyanwasserstoff aus, wenn das Komma um 2 Stellen nach links gerückt wird. Gesetzt, es seien 11,0 C. C. Silberlösung verbraucht worden, so waren in 54 g enthalten $11 \times 0,0054 = 0,0594$ g Blausäure, also in 100 g $0,11$. Die verbrauchten C. C. Silberlösung würden direct den Procentgehalt angeben, wenn 0,54 g Bittermandelwasser zur Prüfung abgewogen worden wären; da 100 mal mehr verwendet wurde, so ist die gefundene Procentzahl durch Verrückung des Kommas mit 100 zu dividiren. 100 g eines Bittermandelwassers von 0,11 pC. müssen also auf 110 g verdünnt werden, um nach Vorschrift der Pharmacopöe in 1000 Th. nur 1 Th. Cyanwasserstoff zu enthalten. — Bei diesen Prüfungen kann das Bittermandelwasser bequemer gemessen werden, wobei jedoch seinem specifischen Gewichte Rechnung zu tragen ist. Der Weingeistzusatz, welcher die Haltbarkeit der für sich leicht zersetzbaren Blausäure erhöhen soll, verringert das specifische Gewicht des Wassers auf etwa 0,98. Nach Bestimmung desselben berechnet man wie viele C C Bittermandelwasser abgemessen werden müssen, um 54 g zu geben.

Statt des Silbernitrates kann man sich zur volumetrischen Bestimmung des Cyans auch einer Lösung von 12,47 g Kupfervitriol in 1 Liter bedienen. Wird dieselbe zu Bittermandelwasser getropft, welches mit Ammoniak versetzt ist, so verschwindet die zunächst auftretende Blaufärbung, indem leicht lösliches farbloses Cuprocyanammonium entsteht. Ist alles Cyan dazu verwendet, so wird weiter einfließende Kupferlösung durch das Ammoniak blau gefärbt, das Ende der Reaction also durch einen auffallenden Farbenwechsel sehr scharf bezeichnet. Doch leidet die Sicherheit dieser Methode an dem Übelstande, dass sie in verschiedener Weise verlaufen kann, was bei dem eigenthümlichen Verhalten des Ammoniaks zu Kupfer und der Neigung mancher Cuprerverbindungen in Cuproverbindungen überzugehen, nicht überraschend ist. Das Cuprocyanammonium $\text{Cu}^2(\text{CN})_4 \cdot 2\text{NH}_4$ entsteht vielleicht anfangs, aber jedenfalls löst sich sehr bald CN ab, indem Cuprocyanür CuCN entsteht und zugleich Harnstoff gebildet wird.



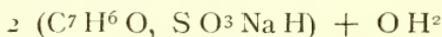
Wenn auch diese Reactionen in so verdünnten Auflösungen der Blausäure, wie sie im Bittermandelwasser vorliegen, in nur geringem Masse eintreten mögen, so gibt doch die Bestimmung vermittelst Kupfer nicht genaue Resultate.

Nach der Zersetzungsgleichung p. 44 muss aus 1 Mol. Amygdalin

= 511 hervorgehen 1 Mol. Bittermandelöl $C^7H^6O = 106$; enthalten die bittern Mandeln, welche zur Destillation genommen werden, 3,3 pC. Amygdalin, so müssten 100 Th. Mandeln 0,68 ätherisches Öl liefern. Das Destillat beträgt mindestens 80 Theile, wird also zur Auflösung des Öles nicht hinreichen, selbst wenn es beträchtlich weniger, das Destillat dagegen erheblich mehr beträgt. 1 Theil Bittermandelöl bedarf nämlich ungefähr 300 Theile Wasser zur Auflösung; das Destillat wird durch fein zertheiltes Öl trübe, wenn man es damit schüttelt und erst allmählich tritt nach dem Stehen Klärung ein, indem die Öltropfen zu Boden sinken oder auch theilweise in Benzoësäure übergehen, welche noch weniger löslich ist als das Öl.

Nach der Abscheidung des Cyanwasserstoffes tritt der Geruch des Bittermandelöls erst recht deutlich hervor.

In reinem Zustande ist es farblos, von 1,043 spec. Gew., ohne Rotationsvermögen; es siedet bei 180°, geht bei Luftzutritt in Benzoësäure (§ 106) über und verbindet sich wie andere Aldehyde auch mit Bisulfiten. Bittermandelöl, z. B. mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, liefert sofort Krystallblättchen der Verbindung:



Das blausäurefreie Bittermandelöl zeigt nur in starken Dosen schädliche Wirkungen; die Giftigkeit des Bittermandelwassers beruht auf dem Gehalte an Blausäure. Da diese für sich nicht sehr haltbar ist, so wird ein Zusatz von Weingeist bei der Destillation des Bittermandelwassers vorgeschrieben. In verdünnter wässriger Lösung ist indessen die Blausäure weniger veränderlich; die geringe Menge Weingeist kann von keinem grossem Einflusse auf die Blausäure sein und wird höchstens die Löslichkeit des Öles ein wenig befördern.

Nitrobenzol, $C^6H^5(NO^2)$, eine bei 205° siedende gelbliche, giftige Flüssigkeit von 1,20 spec. Gew. bei 0°, riecht dem Bittermandelöl ähnlich und wird unter dem Phantasienamen *Mirbanöl* besonders zum Parfümiren von Seifen verwendet. Sie löst sich in 1500 Th. Wasser zu einer deutlich *süß schmeckenden* Flüssigkeit; wird dieselbe nach Zusatz eines Tropfens Salpetersäure während einiger Stunden in einem lose verstopften Kölbchen auf 60° gehalten, so büsst sie ihren Geruch nicht ein. Aus Bittermandelwasser, das man gleich behandelt, dampft die Blausäure ab, das Bittermandelöl geht in Benzoësäure über und der Kolbeninhalt verliert seinen Geruch und Geschmack. Hierdurch ist ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser

oder Kirschlorbeerwasser zu erkennen. Man kann dasselbe auch mit Wasserstoff zusammenbringen, wodurch das Nitrobenzol, nicht aber das Bittermandelöl alsbald den Geruch verliert. Zu diesem Zwecke schüttelt man das Wasser mit Zinkfeile, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure bei, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit heissem Weingeist aus, wodurch man *Anilinsulfat* SO^4H^2 ($\text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2$)² in Lösung bringt. Nach dem Verdunsten des Alcohols wird dasselbe in Wasser gelöst und färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk vorübergehend schön violett.

Geschichte. Die schädliche Wirkung der bitteren Mandeln wurde schon im Alterthum beobachtet. SCHEELLE stellte 1783 (aus Blutlaugensalz) zuerst die Blausäure dar; im Bittermandelwasser wurde sie 1802 durch den Apothekergehülften BOHN in Berlin erkannt. Dass die Blausäure giftig ist, zeigte jedoch erst GEHLEN 1803.

Das Amygdalin, 1837 von WÖHLER und LIEBIG entdeckt, war das erste Beispiel einer Verbindung, welche durch Spaltung Zucker liefert.

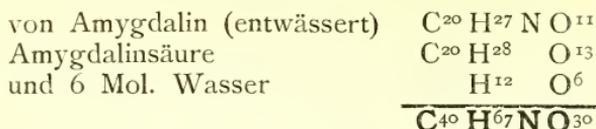
§ 18. KIRSCHLORBEERWASSER.

Darstellung. 12 Th. frischer zerschnittener und zerquetschter Blätter des *Prunus Lauro-Cerasus* L werden mit 36 Wasser und 1 Weingeist der Destillation unterworfen und 10 Theile Destillat gesammelt oder so viel, dass das Product in 1000 Th. 1 Theil Cyanwasserstoff enthält.

Vorgang. Der Körper, welcher in den Kirschlorbeerblättern das blausäurehaltige Benzaldehyd, Kirschlorbeeröl, liefert, ist das amorphe hygroscopische *Laurocerasin*, dessen Spaltung in der lebenden unverletzten Pflanze nicht stattfindet; der Strauch haucht keine Blausäure aus, wohl aber lässt sich das Auftreten derselben in folgender Art erkennen, so wie ein Blatt auch nur mit einer Nadel gestochen wird. Taucht man einen Streifen Papier in eine Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) und bestreicht ihn nach dem Trocknen mit einem frischen weingeistigen Auszuge des Guaiakholzes, so nimmt er durch die geringste Spur Blausäure oder gelöster Cyanmetalle blaue Farbe an. Auf so hergerichtetes Papier wirkt ein unverletzter Kirschlorbeerzweig nicht, aber die Blaufärbung beginnt nach der geringsten Verletzung der Rinde oder eines Blattes.

Vermuthlich wird das Laurocerasin durch einen in Folge der Verletzung aus besonderen Zellen austretenden Eiweisskörper in ähnlicher Weise gespalten wie das Amygdalin der

bittern Mandeln. Das Laurocerasin lässt sich mit Wahrscheinlichkeit auffassen als einschliessend die Elemente



Amygdalinsaures Baryum wird erhalten durch Kochen von Amygdalin mit Barytwasser; aus der Auflösung fällt man das Baryum als Sulfat, worauf nach vorsichtigem Eindampfen hygroskopische Kryställchen der Amygdalinsäure anschliessen.

Durch das Eiweiss der süssen Mandeln (Emulsin) wird das Laurocerasin langsamer zersetzt als das Amygdalin; wenn ersteres auch nur 1 Mol. Cyanwasserstoff liefert, so würden 38,5 Theile Laurocerasin 1 Th. Cyanwasserstoff erzeugen:

$$\begin{array}{rcccl} 27 & : & 1041 & = & 1 & : & x \\ \text{Blausäure} & & \text{Laurocerasin} & & & & \\ & & x & = & 38,5 & & \end{array}$$

Nach dem Trocknen liefern die Kirschchlorbeerblätter nur noch wenig Blausäure und Benzaldehyd.

Es gibt noch eine grosse Anzahl Pflanzen der verschiedensten Familien, welche ebenfalls blausäurehaltige Destillate liefern und vielleicht auch Laurocerasin enthalten.

Die beiden Hauptbestandtheile des Kirschchlorbeeröles sind dieselben, wie die des Bittermandelöles, doch wird ersteres oft von rother Farbe erhalten oder nimmt sie bald an.

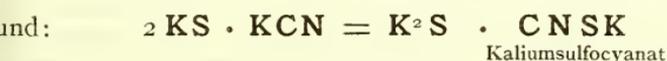
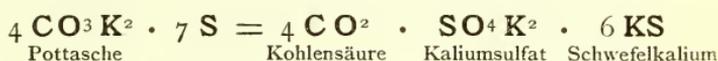
Die *Prüfung* wird in derselben Weise ausgeführt, wie die des Bittermandelwassers. Die Kirschchlorbeerblätter liefern im Durchschnitt 0,120 bis 0,170 pC Cyanwasserstoff, 12 Theile also ungefähr 0,017 NCH, welche in mindestens 10 Th. Destillat enthalten sein, also in den meisten Fällen mehr als den vorgeschriebenen Gehalt darstellen werden. Nach der Verdünnung auf $\frac{1}{1000}$ Blausäuregehalt ist das Destillat arzneilich dem Bittermandelwasser gleich zu achten.

Geschichte. Die Giftigkeit der Kirschchlorbeerblätter war im vorigen Jahrhundert wohl bekannt und das Kirschchlorbeerwasser seit 1773 gebräuchlich; der Apotheker SCHRADER in Berlin zeigte 1803, dass es Blausäure enthalte.

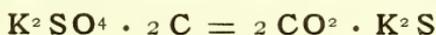
§ 19. FERROCYANKALIUM.

Bildung. Wenn man stickstoffreiche organische Stoffe mit Pottasche glüht, so wird aus einem Theile der letzteren Kalium reducirt und gleichzeitig findet Vereinigung des Stickstoffes mit Kohlenstoff zu Cyan statt, welche sich ebenfalls nur auf einen geringen Theil des in Arbeit genommenen Stickstoffes beschränkt. Cyan und Kalium treten vorwiegend zu Cyankalium KCN zusammen, welches bei Luftabschluss unter den in Frage stehenden Umständen die Schmelzhitze ohne Zersetzung aushält, so dass es z. B. aus der erkalteten Masse durch kochenden Weingeist von 50 Gew. Proc. Alcoholgehalt ausgezogen werden kann.

Die in der Industrie zur Darstellung des Ferrocyankaliums verwendeten thierischen Stoffe enthalten bis gegen 4 pC. Schwefel; ausser Cyankalium bildet sich daher in der Schmelze auch eine geringe Menge Kaliumsulfocyanat neben Schwefelkalium:

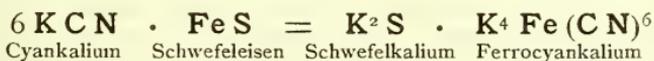


Schwefelkalium $\text{K}^2 \text{S}$, gemengt mit anderen Sulfiden des Kaliums, wird auch aus dem Kaliumsulfat der rohen Pottasche gebildet:

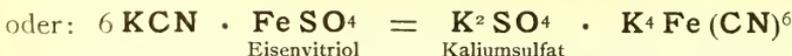


Die Schmelzung geschieht in eisernen Gefässen, sogenannten Birnen oder Muffeln, auf welche das Schwefelkalium, auch wohl zum Theil das Schwefelcyankalium, stark einwirkt und Schwefeleisen bildet; letzteres wird durch Zusatz von Eisenfeile oder Hammerschlag zu der Beschickung befördert.

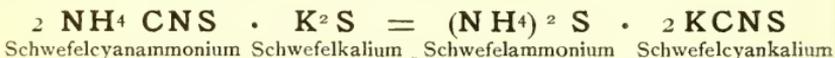
Nach dem Schmelzen wird das Cyankalium in wässriger Lösung durch das Schwefeleisen rasch in Ferrocyankalium verwandelt:



Aber auch ohne die Vermittelung des Schwefeleisens erfolgt die Bildung des Blutlaugensalzes (Ferrocyankalium) sehr leicht, wenn die Auflösung der Schmelze, die „Blutlauge“, mit Eisen oder einem Eisensalze digerirt wird:



Bei der Leichtigkeit, womit sich nach § 16 p. 42 der Schwefelkohlenstoff in Schwefelcyanammonium überführen lässt, ist es denkbar, auf letzteres die Gewinnung von Blutlaugensalz zu stützen. Schwefelcyanammonium wird zunächst durch Schwefelkalium in Schwefelcyankalium verwandelt:



Letzteres mit Eisen geglüht liefert Ferrocyankalium:

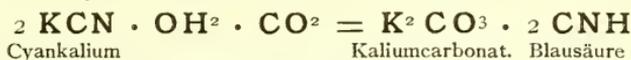


Doch ist dieses Verfahren noch nicht in fabrikmässigem Betriebe üblich.

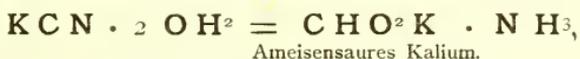
Darstellung. Zur Fabrikation des Ferrocyankaliums dienen die verschiedensten thierischen Rohstoffe, z. B. Haare, Hörner, Klauen, Hufe, Abfälle von Wolle und Leder, heutzutage kaum mehr das Blut, welches jetzt zur Darstellung von Thierkohle und Eiweiss lohnendere Verwendung findet. Der Stickstoffgehalt jener Materialien schwankt zwischen 4 bis 16 pC. Man beginnt mit der Verkohlung derselben in gusseisernen Kesseln, durch deren Deckelröhren der grösste Theil des Stickstoffes in Form von Ammoniak und Ammoniumcarbonat weggeht und zu besonderer Verarbeitung aufgefangen wird. Der Rückstand, dessen Gewicht und Beschaffenheit je nach der während der Verkohlung eingehaltenen Temperatur sehr verschieden ausfällt, beträgt gewöhnlich 30 bis 40 pC. und enthält noch ungefähr 5 pC. Stickstoff.

Das Verhältniss der dieser Kohle zuzusetzenden Pottasche richtet sich nach dem Stickstoffgehalte der erstern; häufig werden gleiche Theile Pottasche und verkohlter Thierstoffe genommen und etwa $\frac{1}{20}$ der Gesamtmasse an Eisen zugegeben. Die Kohle gemengt mit dem Eisen, sofern dergleichen von vornherein zugesetzt wird, trägt man nach und nach in die glühende Pottasche ein; es gelingt dadurch, die sehr lebhaft eintwirkende Einwirkung zu regeln und das Übersteigen der Schmelze zu verhüten. Der Zusatz des Eisens, trägt sehr zur Schonung der eisernen Gefässe bei, obwohl dieselben trotzdem stark angegriffen werden.

Nachdem die Masse gründlich gemischt und vollkommen in Fluss gerathen ist, wird sie während des Erkaltens ausgeschöpft. An der Luft beginnt sie bald zu zerfließen, Kohlensäure anzuziehen und Cyanwasserstoff und Ammoniak zu entwickeln:



Man laugt daher die Schmelze sehr rasch mit heissem Wasser aus, aber immerhin findet beim Eindampfen der Blutlauge unvermeidlich Ammoniakentwicklung statt, besonders wenn dem Cyankalium nicht genug Eisen dargeboten wird. Das Ammoniak entsteht auf Kosten des Cyankaliums beim Kochen mit Wasser:



sein Auftreten trägt dazu bei, die Ausbeute an Ferrocyankalium weit unter das Mass herabzudrücken, welches der in Arbeit genommenen Menge Pottasche und dem Stickstoffgehalte des Materiales entspräche; ebenso wirkt auch das Schwefelcyankalium, welches nur zum kleinern Theil entschwefelt und in Ferrocyankalium übergeführt wird.

Auf den Gang und das Ergebniss der Fabrikation hat die vorherige Verkohlung der Thierstoffe nicht besonderen Einfluss; ob dieselbe ausgeführt wird oder unterbleibt, ist Sache der ökonomischen Berechnung.

Die zuerst erhaltenen Krystalle des Salzes werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zusammensetzung.

	Fe	56	15,2		
	4 K	156	42,4	Krystallisirt	
	6 CN	156	42,4	K ⁴ Fe (CN) ⁶	368 87,2
K ⁴ Fe (CN) ⁶		368	100,0	3 OH ²	54 12,8
				K ⁴ Fe (CN) ⁶ + 3 OH ²	422 100,0

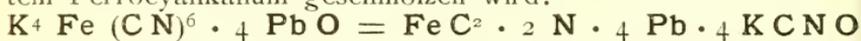
Eigenschaften. Je reiner die Lauge ist, um so dunkler gelbe Krystalle werden erhalten; kleinere oder weniger reine pflegen heller gefärbt zu sein. Das Salz ist geneigt, in grossen Octaedern des quadratischen Systems mit stark entwickelter basischer Endfläche aufzutreten, welche von weicher blätteriger Beschaffenheit und 1,83 spec. Gew. sind. Sie lösen sich in 4 Th. Wasser von 15°, in 2 Th. bei Siedhitze, nicht in Weingeist auf; die salzig schmeckende Auflösung ist nicht giftig.

Von 60° ab verliert das Salz an Gewicht; aus kleinern Mengen entweicht das Krystallwasser bei 100° vollständig, wenn man das Pulver umrührt.

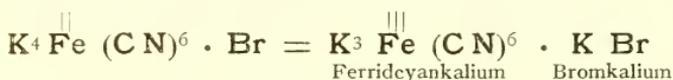
Bei abgehaltener Luft schmilzt das entwässerte Blutlaugensalz vor der Glühhitze und zersetzt sich:



Bei Luftzutritt entsteht cyansaures Kali, welches sich noch leichter bildet, wenn z. B. Bleioxyd mit gepulvertem entwässertem Ferrocyankalium geschmolzen wird:



Durch Chlor oder Brom wird dem in Wasser gelösten Ferrocyankalium in der Kälte K entzogen; es geht dadurch in Ferridcyankalium, *rothes Blutlaugensalz*, über:

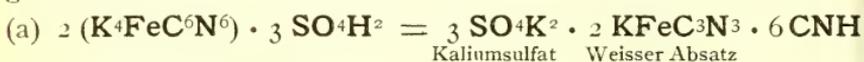


Ein Überschuss von Brom oder Chlor gibt ein grünes, niederfallendes Pulver (Berlinergrün) $\text{Fe Fe}^2 (\text{CN})^8$, welches leicht in Berlinerblau übergeht und auch schon aus Blutlaugensalz bei längerer Einwirkung von Säuren entsteht; schliesslich scheint sich die Verbindung $\text{K}^2 \text{Fe} (\text{CN})^6$ zu bilden.

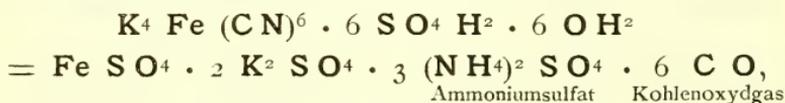
Im gelben Blutlaugensalz ist das Eisen zweiwerthig Fe^{II} , wie in den Eisenoxydulsalzen enthalten, nämlich mit 2 CN ver-

bunden; im rothen Blutlaugensalze dreiverthig Fe^{III} , wie in den Oxydsalzen. Hier kommen 3 CN auf 1 At. Eisen.

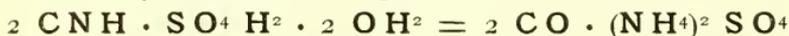
Durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Ferrocyankalium die Hälfte des Cyangehalts in Form von Blausäure freigemacht:



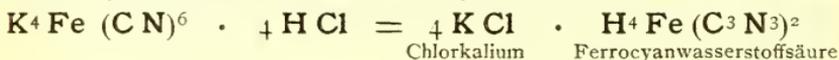
Concentrirte Schwefelsäure wirkt ganz anders:



indem der Cyanwasserstoff augenblicklich zerfällt:

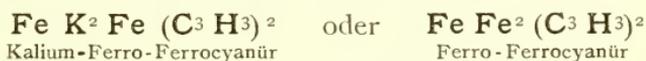


Fügt man bei völligem Abschlusse von Sauerstoff einer kalten Lösung von Ferrocyankalium in 5 Th. Wasser reine concentrirte Salzsäure zu und schüttelt mit Aether, so scheiden sich Krystallblättchen von Ferrocyanwasserstoffsäure aus:

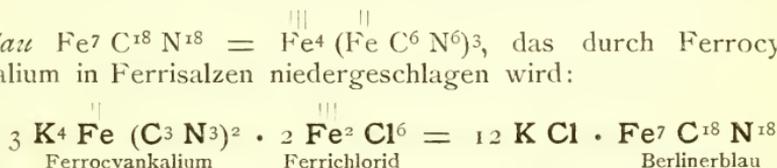


Man löst die Masse in Weingeist und mischt langsam Äther bei, wodurch weisse geruchlose, stark sauer schmeckende Krystalle der Säure erhalten werden, welche nach dem Trocknen in geschlossenem Gefässe beständig sind. An der Luft, besonders rasch in erwärmter Lösung, zersetzt sich die Säure unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Ihre Salze, in denen 4 H durch Metalle, und zwar durch eines oder gleichzeitig durch mehrere ersetzt sind, zeichnen sich meist durch Haltbarkeit aus, wie das Ferrocyankalium zeigt.

In Eisenoxydulsalzlösungen erzeugt Ferrocyankaliumlösung bei Luftabschluss weisse Niederschläge, worin statt H^4 entweder $K^2 Fe$ oder Fe^2 enthalten ist:



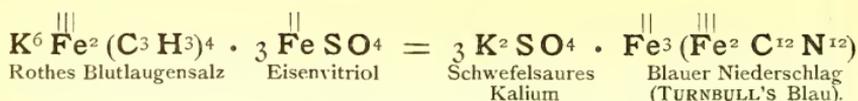
Die erstere Verbindung ist dieselbe, welche durch verdünnte Schwefelsäure nach Gleichung (a) p. 54 entsteht; beide oxydiren sich bei Sauerstoffzutritt sogleich zu blauen Ferrid-Ferrocyanüren. Eine solche Verbindung ist das *Berlinerblau* $Fe^7 C^{18} N^{18} = Fe^4 (Fe C^6 N^6)^3$, das durch Ferrocyankalium in Ferrisalzen niedergeschlagen wird:



$Fe^7 C^{18} N^{18}$ ist zu betrachten als $Fe^3 2 Fe^2 (C^3 N^3)^6$ d. h. 3 Molekel Ferrocyanwasserstoffsäure, worin 12 H durch 4 At. dreiwerthigen Eisens ersetzt sind.

Das Eisen ist in der Ferrocyanwasserstoffsäure, in ganz anderer Weise enthalten, als etwa im Eisenvitriol oder Eisenchlorür (Ferrochlorür); es lässt sich weder in der Eisenblausäure (Ferrocyanwasserstoffsäure) noch in den löslichen Salzen derselben auf nassem Wege durch die gewöhnlichen Reagentien auf Eisenoxydul nachweisen.

Aus dem schon erwähnten rothen Blutlaugensalze, Ferridcyankalium, kann ebenfalls die entsprechende Säure $H^3 Fe (C^3 N^3)^2$ oder $H^6 Fe^2 (C^3 H^3)^4$ in Krystallen erhalten werden. Die Auflösungen ihrer Salze liefern mit Ferrisalzen, nicht Ferrisalzen, blaue Niederschläge, worin H^6 durch 3 At. zweiwerthigen Eisens $3 Fe$, ersetzt sind:



Der letzteren Formel scheint jedoch im Grunde auch das Berlinerblau zu entsprechen und der nach der Formel $\text{Fe}^7 (\text{C N})^{18}$ darin angenommene Mindergehalt an Eisen (im Vergleiche mit TURNBULL'S BLAU) nur Folge von Oxydation zu sein. Hiernach würden diese beiden blauen Verbindungen eigentlich zusammenfallen.

Prüfung. Das Blutlaugensalz enthält gewöhnlich Kaliumsulfat, auch wohl Bicarbonat oder Carbonat; seine Lösung in 20 Wasser wird alsdann durch Baryumsalze gefällt werden, alkalisch reagiren und auf Zusatz von Säuren brausen. Sind diese Verunreinigungen so unbedeutend, dass durch Baryt nur eben eine Trübung entsteht, so wird sich das Salz durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. — Der wirkliche Gehalt an Ferrocyankalium wird mittelst Kaliumpermanganatlösung titirt, indem man durch Salzsäure aus einer gewogenen Menge Blutlaugensalz die Ferrocyanwasserstoffsäure in Freiheit setzt und sie durch das Permanganat zu Ferridcyanwasserstoffsäure oxydirt:



Die Ausführung geschieht wie die Bestimmung des Ferrosulfates im Eisenvitriol.

Geschichte. DIEBACH erhielt 1710 zufällig Berlinerblau, indem er alkalische Abfälle, die ihm von DIPPEL überlassen worden waren, mit Eisenvitriol zusammenbrachte. DIPPEL ermittelte die Bedingungen, unter denen das Alkali die Eigenschaft erhalten hatte, den blauen Niederschlag zu erzeugen, dessen Darstellung er geheim hielt. SAGE 1772 und BERGMAN 1775 gaben an, dass das Blutlaugensalz, das blau fällende Princip, in fester Form isolirt werden könne; SCHEELE schlug es 1784 aus wässriger Lösung mit Weingeist nieder. GAY-LUSSAC stellte 1815 das Cyan dar.

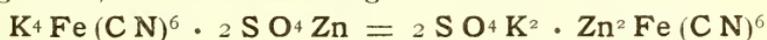
§ 20. FERROCYANZINK.

Darstellung. 4 Theilen Zinksulfat, gelöst in 90 Wasser, werden 3 Ferrocyankalium in 30 Wasser beigemischt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt und die darüber stehende

Flüssigkeit nur noch wenig trübe erscheint, wird diese abgezogen, filtrirt, der zuletzt aufgegebene Niederschlag ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

Vorgang. Die 4 At. Kalium des Ferrocyankaliums werden durch 2 At. Zink verdrängt, wenn lösliche Zinksalze mit Ferrocyankalium zusammenkommen; 1 Mol. Ferrocyankalium = 422; 2 Mol. Zinksulfat. $ZnSO_4 + 7OH^2 = 2 \times 287 = 574$. — $422 : 3 = 574 : x$
 $x = 4,08$

Die obige Vorschrift enthält also einen unerheblichen Überschuss an Ferrocyankalium; die Umsetzung erfolgt, vom Wasser abgesehen, nach der Gleichung:



<i>Zusammensetzung.</i>	2 Zn	130	32,8
	Fe	56	14,1
	6 CN	156	39,4
	3 OH ²	54	13,7
	Zn²Fe (C³ N³)² + 3 OH²	396	100,0

Eigenschaften. Ferrocyanzink ist ein weisses geruchloses amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Ammoniak oder verdünnten Säuren löst.

Beim Glühen im Glasrohr entweichen brennbare alkalische Dämpfe von Cyanammonium; der Rückstand enthält Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kohlenstoffeisen, auch wohl, wie es scheint, Kohlenstoffzink und hinterlässt beim Auflösen in Salzsäure braune kohlige Flocken. Da es nur schwer gelingt, das Präparat von den letzten Spuren mit niedergerissenen Blutlaugensalzes oder Kaliumsulfates zu befreien, so pflegt der Glührückstand alkalisch zu reagiren.

Beim Kochen mit etwas stärkerer Schwefelsäure oder Salzsäure gibt das Ferrocyanzink Blausäure und Berlinerblau.

Das Ferrocyanzink ist nicht giftig und kann durch die eben hervorgehobenen Eigenschaften leicht von dem gefährlichen Cyanzink unterschieden werden.

CYANZINK.

Darstellung. Cyanzink wird als amorpher Niederschlag erhalten, wenn Cyanwasserstoffsäure in Zinkacetat-Lösung oder Cyankalium in die Auflösung eines Zinksalzes gegossen wird. Zinkoxyd, das man mit Blausäure schüttelt, verwandelt sich

ebenfalls in Cyanzink. Es ist ein weisses geschmackloses Pulver von der Formel $Zn(CN)_2$, das sich schon in Essigsäure unter Entwicklung von Blausäure löst und giftig wirkt. Cyanzink löst sich, im Gegensatz zum Ferrocyanzink, in Ammoniak, indem Doppelcyanüre und Zinkoxyd-Ammoniak entstehen; Ammoniaksalze lösen beim Erwärmen das Cyanzink ebenfalls leicht auf.

Beim Glühen im Glasrohre entweicht Cyan; der schwärzliche Rückstand enthält immer noch unzersetztes Cyanzink und gibt beim Uebergiessen mit Salzsäure Blausäure.

§ 21. SENFÖL. — OLEUM SINAPIS.

Darstellung. Aus gepulvertem, von fettem Öle befreiten oder auch nicht entöltem Samen des schwarzen Senfs *Brassica nigra* KOCH; ebenso gut dient auch der indische oder Sarepta Senf, *Brassica juncea* HOOKER ET THOMSON.

Die Samen werden mit ungefähr 6 Th. kalten Wassers eingeweicht und hierauf der Destillation unterworfen, so lange Ö übergeht; kupferne Blasen sind in Betracht des Schwefelgehalte des Öles hierbei nicht verwendbar.

Man erhält $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ pC Öl und reinigt es durch Zusammenschütteln mit gepulvertem Chlorcalcium, Abgiessen und Rectificiren. Das mit Senföl gesättigte Wasser wird mit Vortheil zur nächsten Destillation verwendet.

Vorgang. Der Keim der Senfsamen enthält das krystallisirbare *Sinigrin*, auch *myronsaures Kalium* genannt, welche in wässriger Lösung mit dem ebenfalls gelösten Eiweisskörper (*Myrosin*) des Senfs zusammengebracht eine Spaltung erleidet, woraus erst das Senföl hervorgeht.

Es entsteht nämlich:

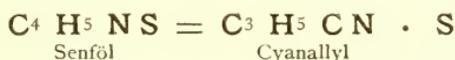
Senföl	C ⁴ H ⁵	NS
Rechtstraubenzucker	C ⁶ H ¹²	O ⁶
und Kaliumbisulfat	H K S O ⁴ ,	
deren Elemente zu Sinigrin	<u>C¹⁰ H¹⁸ KNS² O¹⁰</u>	

verbunden waren. Auffallender Weise geht hiernach der Zerfall des Sinigrins ohne Wasseraufnahme vor sich.

Die Bedingungen zu dieser Spaltung des Sinigrins sind ähnlich denjenigen beim Auftreten des Bittermandelöles (§ 1 p. 44). Die Samen müssen zerkleinert, d. h. von der Umhüllung durch die sehr dichte Samenschale befreit sein und anfangs in kaltes Wasser gebracht werden. Unterwirft man sie unze

kleinert der Destillation oder trägt man das Pulver sogleich in siedendes Wasser oder in Weingeist, in stark alkalisches, oder in stark saures Wasser, so wird kein Senföl gebildet; auch durch Salicylsäure oder Phenol kann die Senfölbildung gehemmt werden.

Durch Auskochen der gepulverten Samen mit Weingeist von 80 Gewichtsprocenten Alcohol wird Sinigrin in Lösung gebracht: die daraus gewonnenen geruchlosen Krystallnadeln sind unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, geben aber mit Wasser eine neutrale Lösung von kühlendem, bitterem Geschmacke. Mit gelöstem Senfeiweiss (Myrosin) zusammengebracht, welches aus den von Sinigrin befreiten Samen oder aus weissem Senf dargestellt wurde, nimmt die Sinigrinlösung sofort in der Kälte, sogar bei 0°, Senfölggeruch und wegen des Bisulfates stark saure Reaction an; bisweilen scheidet sich auch durch theilweise Zersetzung des Senföles Schwefel in milchiger Form aus:



Es ist nicht möglich, eine Spaltung des Sinigrins in der Art durchzuführen, dass Kali und eine Säure entstände, welche die übrigen Elemente des Sinigrins enthielte; die Bezeichnung myronsaures Kalium erscheint daher weniger zutreffend für das Sinigrin.

Das Moleculargewicht des Senföles ist = 99, das des Sinigrins = 415; angenommen, der Senf liefere 0,6 pC Senföl, so müsste er entsprechend 2,5 pC Sinigrin geben. In Wirklichkeit gelingt es nicht, mehr als $\frac{1}{4}$ dieser Menge in reiner Form abzuscheiden.

<i>Zusammensetzung.</i>	4 C	48	4 Vol.	C Dampf	3,332
	5 H	5	5	„ H Gas	0,346
	N	14	1	„ N Gas	0,970
	S	32	1	„ S Dampf	2,211
	SCN (C³H⁵)	99	2 Vol.	Senföldampf	6,859
			1	„	3,429

Eigenschaften. Das Senföl ist, frisch rectificirt, farblos, sonst gelblich, von eigenthümlichem scharfem Geruch und Geschmack, äusserlich und noch mehr innerlich heftig wirkend. Spec. Gew. 1,036 bei 0°, 1,021 bei 15°, Siedepunkt 148°; es ist ohne Wirkung auf die Polarisationssebene, nicht erstarrungsfähig und löst sich in 900 Th. (nicht in 50!) Wasser von 15° ziemlich klar; frisches Öl löst sich weniger als lange aufbewahr-

tes; mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich immer.

Rührt man eine sehr geringe Menge Senföl ohne zu schütteln und unter steter Abkühlung allmählich in 3 Th. concentrirte Schwefelsäure, so büsst die Mischung den Senfölgeruch ein, gibt schwefelige Säure aus, verdickt sich oder krystallisirt zum Theil nach einigen Stunden, färbt sich aber nur unbedeutend dunkler.

Erwärmt man kurze Zeit 2 Th. Senföl, 1 Th. absoluten Alcohol, 7 Th. Ammoniak von 0,960 spec. Gew. in geschlossenem Rohre auf 100° oder digerirt man das Gemisch bei 40° und concentrirt es nach einigen Stunden im Wasserbade, so schießt in der Kälte Thiosinammin an:



Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine trockene Krystallmasse von Thiosinammin, welchem die Schärfe des Senföls abgeht und nur ein Lauchgeruch zukommt; es schmeckt bitter und ist nicht giftig.

Durch Natrium, welches man in der Kälte mit Senföl knetet, wird letzteres nicht gefärbt, nimmt aber bald Lauchgeruch an. Gibt man Wasser zu, so lässt sich darin mit Nitroprussidnatrium Schwefelnatrium nachweisen; Eisenchloridlösung zeigt *nicht* Bildung von Schwefelcyankalium an. Kalium greift das Senföl weit stärker an und färbt es dunkel. Dampft man einen Tropfen Senföl langsam mit alkoholischem Natron oder Kali zur Trockne ein, so enthält der Rückstand ebenfalls Schwefelmetall. Quecksilberoxyd mit Senföl und Weingeist digerirt, wird bald schwarz; weit langsamer schwärzt sich metallisches Quecksilber.

Prüfung. *Aetherische* und *fette Oele*, welche dem Senföle zugesetzt wären, würden durch die erwähnte Vermischung mit Schwefelsäure gefärbt werden, besonders wenn derselben vorher unter Abkühlung noch 1 Theil Salpetersäure beigemischt worden war. Manche ätherische Oele würden sich auch durch das ihnen eigene Rotationsvermögen erkennen lassen und das Senföl specifisch leichter machen.

Phenolartige Körper würden sich durch die Färbung verrathen, welche sie in verdünntem weingeistigem Eisenchlorid hervorrufen; Senföl wird dadurch nicht verändert.

Schwefelkohlenstoff, volle 100 Grade niedriger siedend als Senföl, lässt sich abdestilliren, durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure von Senföl befreien und nach § 16 p. 42 erkennen. — *Chloroform* geht bei 62° auch schon über; die geringe

Menge mit verdampften Senföles ist durch concentrirte Schwefelsäure dem Chloroform zu entziehen und dieses durch die Nitrilreaction § 36 nachzuweisen. — Absoluter *Alcohol*, bei 78° siedend, verringert das specifische Gewicht des Senföles zu beträchtlich, um als Fälschungsmittel verwendbar zu sein. Wenn das Destillat eines mit Weingeist versetzten Senföles mit Glycerin geschüttelt wird, so geht derselbe in letzteres über, kann durch Rectification abgeschieden und nach § 28 erkannt werden.

Künstliches Senföl, wenn auch im wesentlichen chemisch mit dem aus Senf erhaltenen übereinstimmend, wirkt schwächer und kann vorerst nicht statt des letztern dienen. Es unterscheidet sich durch den Geruch, welcher in unangenehmer Weise entgegentritt, wenn man einen Tropfen auf Löschpapier verdunsten lässt; derselbe scheint von Schwefelverbindungen (des Allyls?) herzurühren, welche erst bei ungefähr 180° sieden. Nicht leicht kommen in künstlichem Senföl Schwefelkohlenstoff und *Blau-säure* vor. Letztere kann durch Schütteln des Oeles mit Wasser in dieses übergeführt und darin erkannt werden, indem man z. B. der Flüssigkeit Aetznatron zusetzt, sie mit Eisenvitriol schüttelt, dem man etwas Eisenchlorid beifügt und hierauf das Gemisch mit Salzsäure übersättigt; bei Gegenwart von Blausäure würde sich nun Berlinerblau abscheiden.

§ 22.

Theoretische Beziehungen. Der Sinn der Reactionen (b) und (c), § 16, p. 42, bleibt derselbe, wenn statt des Ammoniaks ein Monalkylamin wirkt, d. h. ein Ammoniak, worin 1 Atom H durch ein Alkyl (Alcoholradical) verdrängt ist, wie zum Beispiel

etwa durch Aethylamin $\overbrace{\text{H} \cdot \text{C}^2 \text{H}_5 \cdot \text{H}}^{\text{N}}$ Das letztere tritt nun in die neue Verbindung über; anstatt des Sulfocarbaminates

$\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^4 \end{array} \right) \text{S}^2 = \text{CS}(\text{NH}^4\text{S})\text{NH}^2$ bildet sich das entsprechende

Alkylaminsalz $\text{C} \left(\begin{array}{c} \text{NHC}^2\text{H}_5 \\ \text{NH}_3\text{C}^2\text{H}_5 \end{array} \right) \text{S}^2 = \text{CS}(\text{NH}_3\text{C}^2\text{H}_5\text{S})\text{NHC}^2\text{H}_5$

Wenn man derartige Verbindungen mit Quecksilbersalzen oder Silbersalzen erwärmt, so scheiden sich Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff ab, während das Alcoholradical theilweise mit CNS, zu sogenanntem *Senföl* verbunden wird, z. B.

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}(\text{NH}^2, \text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}^2 \\ \text{C}(\text{NH}^2, \text{C}^2\text{H}^5)^2\text{S}^2 \end{array} \right\} 2 \text{ Mol. sulfocarbaminsaures Aethylamin geben}$$
 mit $2 \text{ N O}_3 \text{ Ag}$:



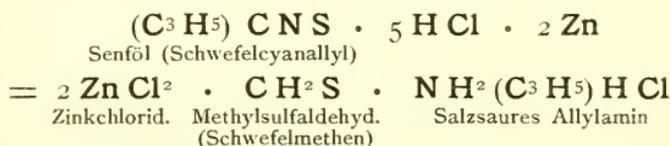
Das Aethylsenföl ist aufzufassen als Verbindung des einwerthigen Aethyls mit dem Stickstoff, dessen 2 übrige Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Letzterer ist seinerseits in Betreff der beiden übrigen Affinitäten auf den Schwefel angewiesen: $\text{N} - (\text{C}^2\text{H}^5)$



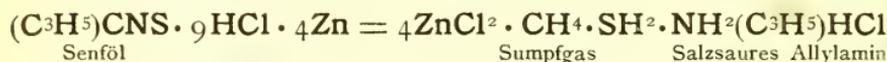
Die verschiedenen Alcoholradicale lassen sich dergestalt mit Schwefelcyan zu „Senfölen“ vereinigen; das aus dem Sinigrin austretende Senföl enthält das Radical Allyl: $\text{N} - (\text{C}^3\text{H}^5)$



Das entsprechende Monalkylamin, d. h. das Allylamin $\overline{\text{H} \cdot \text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{H}}^{\text{N}}$ geht aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Senföl hervor, wenn es in weingeistiger Lösung mit Zink und Chlorwasserstoff zusammengestellt wird:

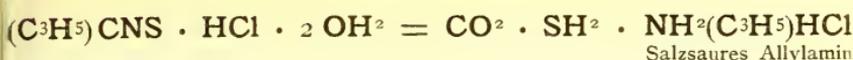


und nebenbei auch:

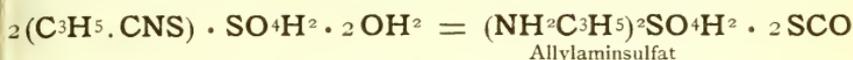


Beim Abdampfen der Auflösung bleibt Zinkchlorid und salzsaures Allylamin; aus letzterem wird durch Destillation des Rückstandes mit Kali die Base frei gemacht und in Oxalsäurelösung aufgefangen. Oxalsaures Allylamin bildet luftbeständige Krystalle, welche leicht weiter gereinigt werden können und reines Allylamin liefern. Dieses riecht nach Lauch und Ammoniak und siedet bei 58° .

Schon Salzsäure für sich vermag in hoher Temperatur in geschlossenem Rohre das Senföl in derselben Richtung zu zerlegen, ja sogar Wasser allein reagirt ebenso:



Bei der Auflösung von Senföl in concentrirter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Allylaminsulfat, ausserdem aber auch Sulfokohlenoxyd (Kohlenoxysulfid):

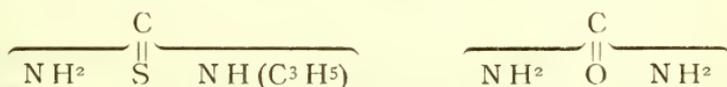


Das Sulfokohlenoxyd lässt sich leicht nachweisen, wenn man das aus der Mischung sich entwickelnde Gas (welches ausserdem auch schwefelige Säure enthält) durch eine mit festem Aetznatron gefüllte Röhre führt. Es bildet sich Natriumcarbonat und Schwefelnatrium:



Das Schwefelnatrium erkennt man mittelst Natriumnitroprussid.

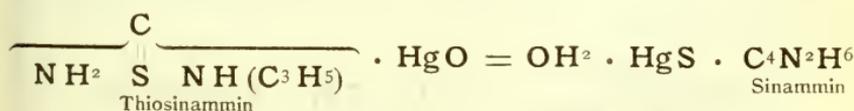
Die Senföle vereinigen sich mit Ammoniak und Alkylaminen zu geschwefelten Harnstoffen, Thioharnstoffen; ein solcher ist das p. 60 erwähnte Thiosinamin, welches sich von dem gewöhnlichen Harnstoffe in leicht ersichtlicher Weise unterscheidet:



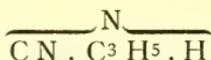
Das Thiosinamin ist wie der Harnstoff durch bedeutende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; seine Krystalle schmelzen bei 74°. Noch ausgezeichneter krystallisirt der entsprechende

mit Hülfe von Anilin $\overbrace{\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{H}}^{\text{N}}$ (Phenylamin) dargestellte Harnstoff.

Dem Allylthioharnstoff oder Thiosinamin wird durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd der Schwefel entzogen, wobei eine stark alkalische Basis, das *Sinamin*, auftritt:

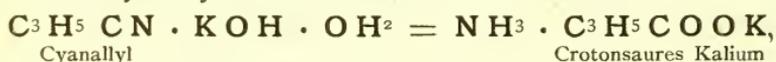


Das Sinammin ist Ammoniak, welches statt eines H die Gruppe Allyl und statt eines zweiten H Cyan enthält:



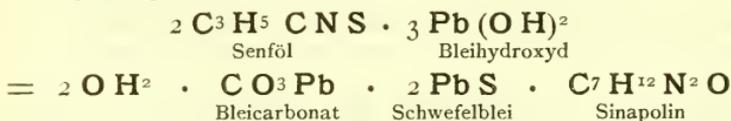
Der Schwefel hat ziemliche Neigung, aus dem Senföle selbst schon auszutreten, wodurch Cyanallyl entsteht. Dieser Zerfall des Öles geht langsam vor sich, wenn es mit Wasser aufbewahrt wird, rascher bei wiederholter Destillation desselben mit Wasser. Das Sinigrin liefert bei der Spaltung unter Umständen auch sogleich Cyanallyl, daher letzteres mitunter im Senföle zu finden ist.

Cyanallyl riecht angenehm lauchartig, schmeckt gewürzhaft, besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,835 bei 15° und siedet bei 119°. An diesen Eigenschaften kenntlich, würde es im Senföle nachzuweisen sein, wenn man dasselbe nach p. 60) in Thiosinammin verwandelt. Das Cyanallyl würde unverändert flüssig zurückbleiben, wenn das Thiosinammin durch freiwillige Verdunstung auskrystallisirt. Cyanallyl enthaltendes Senföle löst sich reichlicher in Wasser und muss auch ein geringeres spezifisches Gewicht zeigen. Beim Erwärmen mit Kali liefert das Cyanallyl Ammoniak und Crotonsäure:

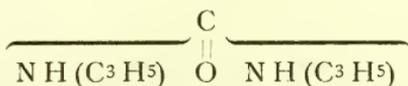


weshalb das Cyanallyl als *Crotonitril* zu bezeichnen ist.

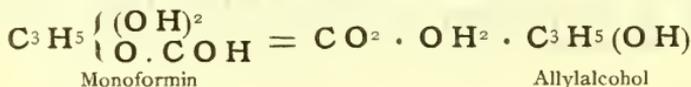
Der Austritt des Schwefels aus dem Senföle wird ferner durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in hohem Grade begünstigt:



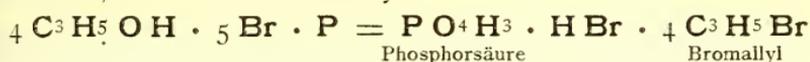
Das Sinapolin ist ein gut krystallisirender Dialkylharnstoff:



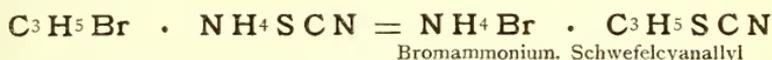
Erhitzt man 4 Theile Glycerin mit 1 Th. krystallisirter Oxalsäure auf 190°, so bildet sich neben anderen Producten auch Monoformin, welches alsbald in Allylalcohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:



Lässt man Brom und rothen Phosphor auf den Allylalcohol einwirken, so entsteht Bromallyl:



Letzteres, in Weingeist gelöst, setzt sich bei sehr guter Abkühlung mit Rhodanammonium der Hauptsache nach folgendermassen um:



Statt des Bromallyls kann auch Jodallyl und statt des Ammoniumsulfocyanats (Rhodanammoniums) das Kaliumsalz angewendet werden, so dass Jodkalium als Nebenproduct erhalten wird.

Das Allylsulfocyanat, Schwefelcyanallyl oder Rhodanallyl ist isomer mit dem Senföl, riecht nach Lauch und Blausäure und nimmt den Kopf ein. Sein spezifisches Gewicht ist bei $0^\circ = 1,071$, bei $15^\circ = 1,056$. Vom Senföl unterscheidet es sich ferner dadurch, dass seine weingeistige Lösung in ammoniakalischem Silbernitrat keinen Niederschlag erzeugt und dass es sich mit Ammoniak nicht verbindet. Erwärmt man Rhodanallyl mit Weingeist und Kali, so gibt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. Dieselbe tritt auch ein bei einem Senföle, welches bei 0° entsteht; im Senfbrei wird in niedriger Temperatur also wohl neben dem eigentlichen Senföle auch etwas Rhodanallyl gebildet.

Rhodanallyl siedet bei 161° , aber das Thermometer sinkt rasch auf 148° , indem ersteres sich in Senföl verwandelt, was auch schon in der Sommerwärme allmählich ohne weiteres geschieht. Senföl wird in der That in angedeuteter Art fabrikmässig gewonnen. Der Unterschied in dem Aufbau dieser beiden isomeren Verbindungen lässt sich folgendermassen versinnlichen:



Fernerer Vorkommen des Senföles und verwandter Verbindungen. Der Meerrettig, die Wurzel von *Cochlearia Armoracia* L, liefert gleichfalls Schwefelcyanallyl, ebenso die Wurzeln von *Reseda lutea* L und *Reseda luteola* L und wie es scheint auch die Wurzeln und Samen mancher *Acacia*-Arten, z. B. *A. lophantha* WILLD. aus Australien. Manche Cruciferen ausser dem Senf geben bei der Destillation Senföl neben Schwefelallyl $\text{S} \begin{cases} \text{C}^3 \text{H}^5 \\ \text{C}^3 \text{H}^5 \end{cases}$. Letzteres allein wird ferner aus dem Knoblauch erhalten. Dass hingegen das gleichfalls schwefelreiche Öl der *Asa foetida* nicht hierher

gehört, ist schon dadurch angedeutet, dass es die Polarisations-ebene stark nach links dreht.

Geschichte. Das Senföl scheint schon ungefähr um 1660 von NICOLAS LE FEBVRE bemerkt worden zu sein.

Es fehlt in den Pharmacopöen des vorigen Jahrhunderts, obwohl BOERHAAVE 1732 es als „acre et igneum vere“ dem milden, durch Pressen des Senfs erhaltenen fetten Öle gegenüber hervorhob. MURRAY beschrieb ersteres 1794 als sehr scharf und schwerer als Wasser. THIBIERGE erkannte 1819 dessen Schwefelgehalt; aus seinen und aus eigenen Versuchen schloss GUIBOURT 1830, dass das Öl im Senfsamen nicht fertig gebildet enthalten sei. Der Vorgang, auf welchem das Auftreten desselben beruht, wurde hauptsächlich 1863 von WILL und KÖRNER aufgeklärt. Inzwischen hatten ZININ, sowie auch BERTHELOT und DE LUCA, 1855 die künstliche Darstellung des Senföles aus Jodallyl und Schwefelcyankalium ausgeführt. In Betreff der Brauchbarkeit desselben hat die Praxis ihr letztes Wort noch nicht gesprochen.

§ 23. LÖFFELKRAUTÖL.

Spiritus Cochleariae der Pharmacopöen wird dargestellt durch Destillation von 8 Th. frischem Löffelkraut mit 3 Weingeist und 3 Wasser und Auffangen von 4 Theilen. Im Destillate ist das Öl aufgelöst, da das Kraut davon nur ungefähr $\frac{1}{3}$ pro Mille liefert. Es besteht der Hauptsache nach aus $\text{SCN.C}^4\text{H}^9$ einem Senföle, welches an Stelle des Allyls die Gruppe C^4H^9 , Butyl, enthält. Reines *Butylsenföl* zeigt $\text{O}_{0,942}$ spezifisches Gewicht und siedet bei 160° . Es liefert unter den bei Allylsenföl § 22 p. 62 erwähnten Umständen Butylamin

$\overline{\text{H C}^4\text{H}^9\text{H}_2\text{N}}$ welches bei 63° siedet, neben Sulfokohlenoxyd.

Mit Ammoniak zusammentretend, bildet es den dem Thiosinamin entsprechenden Monalkylthioharnstoff $\overline{\text{NH}_2\text{S}\text{C}\text{NH}(\text{C}^4\text{H}^9)}$ dessen Krystalle bei 134° schmelzen.

Es giebt vier verschiedene Butylalcohole, $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$ von abweichendem Bau; aus dem *secundären* dieser Alcohole, welchem die Structur $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}^3$ zukommt, lässt sich ein Butylamin $\text{NH}_2(\text{C}^4\text{H}^9)$ darstellen, dessen Butylgruppe, künstlich an SCN gebunden, ein mit dem Butylsenföl der Cochlearia übereinstimmendes Öl liefert. Aus den übrigen Butylalcoholen gehen procentisch gleich zusammengesetzte, aber verschieden aufgebaute Senföle hervor und noch vielmehr

weichen die zugehörigen Thioharnstoffe in ihren Eigenschaften von einander ab.

Geschichte. Löffelkrautgeist war schon Anfangs des XVII. Jahrhunderts in Deutschland officinell; das Öl wurde 1683 in der Hofapotheke zu Dresden gehalten.

Den Bau desselben ermittelte HOFMANN 1874.

V. Vom Methan (Sumpfgas) abstammende KOHLENWASSERSTOFFE.

§ 24. PETROLEUMÄTHER.

In vielen Gegenden treten gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe, meist Ethane, aus dem Erdinnern zu Tage; in grösster Menge liefert jetzt West-Pennsylvanien (die Grafschaften Clarion, Butler, Venango) solches „Petroleum“, dessen ungeheure Ablagerungen durch einen grossen Theil Nord-America's verbreitet und vermuthlich aus massenhaften Anhäufungen von Meeresalgen hervorgegangen sind. — Methan, Aethan, Butan sind bei 0° gasförmig, erst die höheren Ethane vom Pentan C^5H^{12} bis etwa zum Hekdekan $C^{16}H^{34}$ sind bei 17° flüssig und bilden den Hauptbestandtheil des americanischen Petroleums. Durch fractionirte Destillation, wozu in Cleveland, Pittsburg und New-York die grossartigsten Einrichtungen getroffen sind, werden die leicht flüchtigen Ethane abgeschieden und unter dem Namen *Petroleumäther* derjenige Antheil verstanden, welcher zwischen 50 und 60° übergeht und bei 15° bis 17° ein sp. G. von 0,670 bis 0,675 besitzt. Bei 60° sieden der Petroläther von 0,650 bis 0,700 sp. G., wird auch wohl als *Canadol* bezeichnet, doch sind alle diese Begriffe sehr schwankend; die Reihenfolge der Destillationsantheile pflegt in America gewöhnlich mit dem bei 18 bis 37° siedenden *Rhigolen* zu beginnen, welchem sich anschliessen: *Gasolin* (50 bis 70°), *Naphtha* (80 bis 150°), Lampenöl oder *Kerosinöl* (170°), mineralisches Walratöl oder *Sperm-Öl* (220°), *Schmieröl*, *Lubricating oil* (300°). Die specifischen Gewichte dieser Öle steigen von ungefähr 0,60 bis 0,88.

Die Pentane sieden zwischen 30 und 40°, die Hexane zwischen 60 und 70°, so dass also hauptsächlich diejenigen Ethane im Petroleumäther vertreten sind, welche den Formeln

des Pentans C^5H^{12} und Hexans C^6H^{14} entsprechen; in geringerer Menge sind darin auch niedrigere sowohl als höhere Glieder der Reihe der Ethane (Dialkyle oder Paraffine) vorhanden; völlige Trennung dieser Ethane in grossem Masstabe ist selbst durch zweckmässigste fractionirte Kühlung nicht möglich.

Die nach dem Petroleumäther übergehenden Kohlenwasserstoffe finden unter dem Namen *Benzin* technische Verwendung, hauptsächlich als Lösungsmittel für Fette. Noch höher siedende Ethane versteht man unter dem Namen *Ligroïn*; zwischen 150° bis 280° wird das zur Beleuchtung dienende, etwas fluorescierende „*Petroleum*“ erhalten und noch weiterer Reinigung vermittelst Schwefelsäure und Aetzlauge unterworfen. Es beträgt durchschnittlich 75 pC des rohen Öles. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur gehen die bei gewöhnlicher Temperatur festen Ethane, die *Paraffine* im engeren Sinne, über und schliesslich enthalten die eisernen Retorten, in welchen diese Destillation in ungeheurem Masstabe ausgeführt wird, eine dichte Kohle.

Unter dem Namen *Vaselin* hat seit 1875 ein salbenartiges Paraffin (Schmelzpunkt ungefähr 35° , Siedepunkt gegen 200°) als Ersatzmittel des Fettes Eingang in die Receptur gefunden.

Benzin.

Das *Benzin* der meisten Pharmacopöen ist der bei 60° bis 80° abdestillirende Antheil des americanischen Petroleums. Die verschiedenen Hexane C^6H^{14} siedeln bei 68 bis 70° , die Heptane C^7H^{16} bei 90 bis 98° und die specifischen Gewichte der verschiedenen hierher gehörigen Körper liegen ungefähr zwischen $0,66$ und $0,70$. Die Bezeichnung *Benzin*, welche ursprünglich dem Benzol beigelegt wurde, ist wegen der Geruchsähnlichkeit und wegen des einigermassen übereinstimmenden Lösungsvermögens und Siedepunktes auf diese Gemenge aus dem Petroleum übertragen worden, welche nach ihrer chemischen Natur von dem *Benzol* (Siedepunkt $80,5^\circ$) gänzlich verschieden sind.

In dem sogenannten *Benzin* des Handels werden also besonders die erwähnten Ethane zu erwarten sein, welche in zahlreichen isomeren Modificationen, das Hexan z. B. in 5, das Heptan in 11 verschiedenen Formen auftreten können.

Die Trennung dieser einander sehr ähnlichen Flüssigkeiten ist bis jetzt nur insofern gelungen, als eben in dem amerikanischen Petroleum einige dieser isomeren Ethane erkannt worden sind.

Die *Prüfung* des Benzins und des Petroleumäthers kann daher nur in dem Nachweise bestehen, dass die Waare ein

derartiges Gemenge und nicht aus Steinkohlentheeröl oder aus Braunkohlentheeröl gewonnen ist; beide letztere enthalten in der Regel Substanzen, welche im Stande sind, aus Silberlösung Metall oder auch Schwefelsilber abzuscheiden. Benzin mit weingeistiger ammoniakalischer Silbernitratlösung erwärmt, darf dieselbe nicht verändern. Schwefelhalige Substanzen erkennt man durch Kochen des Benzins oder Petroleumäthers mit blankem Natrium; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit gibt man vorsichtig Wasser zu und prüft mit Nitroprussidnatrium auf Schwefelmetall. Annähernd lässt sich auch die Reinheit des Petroleumbenzins beurtheilen durch kurzes Zusammenschütteln desselben mit gleichviel kalter concentrirter Schwefelsäure, wobei weder bedeutende Erhitzung, noch starke Färbung eintreten darf.

Petroleum.

Das in Italien, z. B. bei Amiano in der Emilia, vorkommende *Petroleum*, *Petroleum italicum*, ist röthlich, fluorescirt sehr schön blau und besitzt einen besondern Geruch. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Ethane, Methan, Aethan, Propan, Butan, auch die bei 30° flüssigen Pentane, vielleicht selbst die Hexane, scheinen dem Steinöl von Amiano zu fehlen, da es erst gegen 90° in volles Sieden gelangt. Das rohe Petroleum von Amiano färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark; wird diese Behandlung oft wiederholt, so erhält man endlich ein beim Schütteln mit der Säure sich nicht mehr färbendes Öl.

Geschichte. Die auffallenden Eigenschaften der Erdöle waren schon der alten Welt sehr wohl bekannt; Petroleum wurde in den mittelalterlichen Apotheken gehalten wie auch die verwandten dunkel gefärbten, stark riechenden und mehr oder weniger festen *Asphalt*-Arten, welche in der Natur neben dem Petroleum vorkommen.

Die Fluorescenz des letztern wurde schon 1762 von MUSSCHENBROEK hervorgehoben.

Die unermesslichen Ablagerungen von Petroleum in Pennsylvanien, besonders im Oil-creek-Thale, wurden erst 1859 durch den Obersten DRAKE energisch angebohrt und liefern nun jährlich ungefähr 10 Millionen Fässer.

§ 25. PARAFFIN.

Vorkommen. Die höchsten Glieder der Reihe der Ethane kommen in der Natur nicht nur in niedrigeren Ethanen gelöst als Erdöl, Petroleum, Steinöl vor, sondern auch in vielen Gegen-

den in fester Form für sich abgelagert. Gemenge solcher höherer Ethane sind z. B. der *Ozokerit*, eine dunkelbraune oder grünlich gefärbte, zwischen 56° und 63° schmelzende, stark bituminös riechende Masse, welche in grosser Menge in der Moldau, in Siebenbürgen und Galizien vorkommt, sowie das *Neft-gil* oder *Kir* der mittlern ostcaspischen Küstenländer.

Bildung. Durch trockene Destillation sehr vieler organischer Stoffe werden Ethane, darunter auch die höheren erhalten, welche man als *Paraffin* bezeichnet, wenn ihr Schmelzpunkt höher als etwa 40° — 45° liegt. Wachs und Fettarten unter andern liefern in reichlicher Menge Paraffin.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Paraffin dienen hauptsächlich Schiefer, welche organische Stoffe enthalten, die in den meisten Fällen z. Th. bereits in die Classe der Ethane gehören. Auch bei der Rectification des Petroleum wird Paraffin gewonnen, doch ist gerade das americanische Petroleum arm an Paraffin, während z. B. dasjenige von Rangun in Hinterindien (Pegu) davon bis 40 pC. enthält. Die Producte der Destillation der Schiefer oder des Petroleum werden nach dem Erstarren gereinigt, indem man ihnen die flüssigen Ethane durch Behandlung mit Petroleum oder durch Emulgirung entzieht. Zu letzterem Zwecke wird das rohe Paraffin mit Seifenlösung geknetet. Die fernere Reinigung beruht auf successiver Digestion des geschmolzenen Paraffins mit wenig concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und Thierkohle.

Sehr grosse Mengen Paraffin werden aus Schiefen in Ad-diewell zwischen Edinburgh und Glasgow und aus galizischem Ozokerit in Aussig (Böhmen) gewonnen.

<i>Zusammensetzung.</i>	27 C	324	85,3
	56 H	56	14,7
	$C^{27}H^{56}$	<hr/> 380	<hr/> 100,0

Manche Paraffinsorten entsprechen in ihrer Zusammensetzung diesen Zahlen, so dass darin mit einigem Rechte wohl Glieder der Ethanreihe $C^n H^{2n+2}$ anzunehmen sind, worin $n = 27$.

Möglich, dass auch Glieder der Reihe $C^n H^{2n}$ im Paraffin vorkommen; der Formel $C^{27}H^{54}$ würden in Procent entsprechen: C 85,74 und H 14,26. Ein Genge von $C^{27}H^{56}$ und $C^{27}H^{54}$ würde daher durch die Elementaranalyse nicht zu erkennen sein.

Eigenschaften. Die festen Paraffine lassen sich bei langsamer Abkühlung warm gesättigter Lösungen in Petroleum oder Aether, Alcohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig in weichen microscopischen, dem rhombischen System angehörigen Krystallen erhalten. In Masse ist das Paraffin durchscheinend,

unter dem Hammer klingend, weniger deutlich krystallinisch als etwa Walrat, bei gehöriger Reinigung fehlt der dem Rohparaffin sehr hartnäckig anhängende „bituminöse“ Geruch ganz oder fast ganz. Die gegenwärtig in grosser Menge dargestellten Paraffine schmelzen je nach ihrer Herkunft meist zwischen 50° und 60° und lassen sich bei ungefähr 300° destilliren. Die aus Ranguntheer gewonnene Sorte schmilzt bei 61° , der Ozokerit gibt ein Paraffin, das sich bei $65,5^{\circ}$ verflüssigt. Bei höherer Temperatur schmelzende Sorten zeigen ein höheres specifisches Gewicht als die leichter schmelzbaren; dem häufig vorkommenden Schmelzpunkte 54° entspricht z. B. ein sp. G. von $0,910$. Die Ausdehnung des Paraffins beim Schmelzen ist sehr beträchtlich.

Paraffin wird erst bei stärkerem Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure angegriffen; Salpetersäure liefert bei anhaltender Einwirkung hauptsächlich Fettsäuren, darunter auch die Paraffinsäure $C^{24}H^{48}O^2$, welche bei 46° schmilzt und sich in wenig höherer Temperatur unter Verkohlung wieder in Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Bei längerem Erhitzen an der Luft nehmen die Paraffine Sauerstoff auf und färben sich dunkel. Von wässerigen Alkalilösungen wird Paraffin nicht angegriffen.

Geschichte. BUCHNER hatte schon 1820 das Paraffin im Erdöl von Tegernsee wahrgenommen, der Name Paraffin wurde aber erst 1830 durch KARL VON REICHENBACH in Blansko in Mähren einem Producte der trockenen Destillation des Buchenholztheeres beigelegt mit Bezug auf seine grosse Widerstandsfähigkeit, welche zunächst nur sehr geringe Affinitäten — parum affine — dieser Substanz erkennen liess. Der Anstoss zur fabrikmässigen Darstellung und zur technischen Verwerthung des Paraffins ging 1847 von LYON PLAYFAIR und YOUNG, sowie 1849 von REECE in Schottland aus.

VI. ALCOHOLGRUPPE.

§ 26. WEINGEIST.

Der Weingeist ist eine Mischung von Aethylalcohols mit Wasser. Von dieser schon so lange gebrauchten Aethylverbindung wurde die Bezeichnung Alcohol zunächst 1834 durch

DUMAS und PÉLIGOT auf den seit 1812 mangelhaft bekannten Holzgeist übertragen, indem sie dessen Aehnlichkeit mit dem „Alcohol“ nachwiesen, ihm den Namen Methylalcohol beileigten und so den Ausdruck Alcohol zu einem allgemeinen Begriffe erhoben, unter welchen seither eine grosse Anzahl organischer Verbindungen gebracht worden ist.

Die Alcohole sind neutral, obwohl nach Art anorganischer Basen fähig, sich unter Wasseraustritt mit Säuren zu verbinden. Sie enthalten ein oder n Male die Gruppe Hydroxyl OH; zieht man OH oder OH^n von der Formel eines Alcohols ab, so bleibt ein Kohlenwasserstoff, das *Alkyl* oder Radical des zugehörigen Alcohols. Alcohole mit nur einem OH heissen normale, einwerthige, einatomige oder einsäuerige, die übrigen mehrwerthige, mehratomige, mehrsäuerige; bis jetzt ist eine höhere Zahl als 6 OH nicht nachgewiesen worden.

Der Aethylalcohol gehört den *einwerthigen* Alcoholen an, deren Formel durch $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \text{O}$ ausgedrückt wird; das erste Glied der Reihe dieser Alcohole ist der Methylalcohol $\text{CH}^4 \text{O}$; das zweite, der Aethylalcohol $\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O}$, unterscheidet sich durch einen Zuwachs von CH^2 und in derselben Weise stellt sich jeder folgende Alcohol als ein um je CH^2 vermehrtes, höheres Glied derselben Classe dar, als letztes der aus Bienenwachs zu gewinnende Melissylalcohol (oder Myricylalcohol) $\text{C}^{30} \text{H}^{62} \text{O}$, der bei 85° schmilzt und nicht ohne Zersetzung destillirbar ist.

Neben dem Methylalcohol findet sich im rohen Holzgeiste in nur sehr geringer Menge ein einwerthiger Alcohol als Repräsentant einer Alcoholreihe $\text{C}^n \text{H}^{2n} \text{O}$, nämlich der Allylalcohol $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}$. Das zugehörige Alkyl $\text{C}^3 \text{H}^5$ ist, mit CSN verbunden, das gewöhnliche oder Allylsenfö.

Einer dritten Reihe einwerthiger Alcohole, ausgedrückt durch $\text{C}^n \text{H}^{2n-2} \text{O}$, scheint der Campher von Dryobalanops, (§ 133) anzugehören.

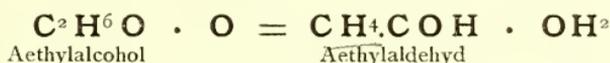
Die Reihe $\text{C}^n \text{H}^{2n-6} \text{O}$ hat Benzalcohol $\text{C}^7 \text{H}^8 \text{O}$, Toluyalcohol $\text{C}^8 \text{H}^{10} \text{O}$, Cuminalcohol $\text{C}^{10} \text{H}^{14} \text{O}$ aufzuweisen.

In der nächsten Reihe $\text{C}^n \text{H}^{2n-8} \text{O}$ stehen Cinnamyl- oder Zimmtalcohol (Styron) $\text{C}^9 \text{H}^{10} \text{O}$, welcher aus dem in *Styrax liquida* vorkommenden *Styracin* erhalten wird, ferner Cholesterin $\text{C}^{26} \text{H}^{44} \text{O}$ (§ 56).

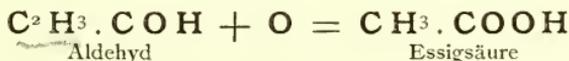
Von den *zweiwerthigen* Alcoholen oder *Glycolen* sind genauer untersucht diejenigen von der Formel $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \text{O}^2$, z. B. das Aethylglycol $\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O}^2$. Unter den *dreiwerthigen* vertritt das *Glycerin* $\text{C}^3 \text{H}^8 \text{O}^3$ die Formel $\text{C}^n \text{H}^{2n+n} \text{O}^3$; zu der *vier-*

werthigen ist zu rechnen der Erythrit $C^4 H^{10} O^4$, welcher aus Farbflechten dargestellt wird. Den *sechswerthigen* Alkoholen sind zuzuzählen der *Mannit* $C^6 H^{14} O^6$ und andere ihm ähnliche süsse Stoffe.

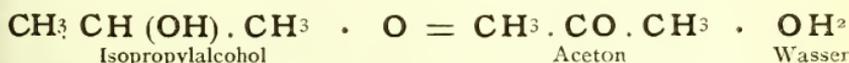
Unter den einwerthigen Alkoholen sind drei verschiedene Arten zu unterscheiden, primäre, secundäre und tertiäre. In den *primären* bildet die Hydroxylgruppe zunächst mit CH^2 die Gruppe $CH^2.OH$. Wirkt Sauerstoff auf einen derartigen Alcohol, so tritt aus dieser Gruppe H^2 in Form von Wasser aus und COH gibt, mit dem Alkylreste „Aldehyd“:



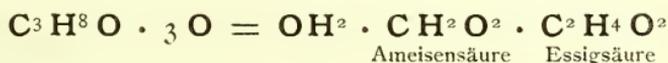
Bei kräftiger Oxydation wird eine Säure gebildet, welche noch den ganzen Kohlenstoffgehalt des ursprünglichen Alcohols besitzt, z. B.



In den *secundären Alkoholen* ist die Gruppe $CH.OH$ anzunehmen, von welcher bei mässiger Oxydation der Rest CO übrig bleibt. Durch diese Reaction gebildete Körper heissen *Ketone*:

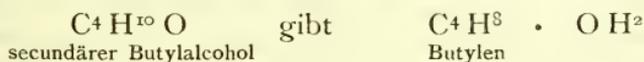


Bei kräftigerer Einwirkung von Sauerstoff auf secundäre Alkohole oder Ketone entsteht nicht eine Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, sondern je nach Umständen mehrere an C ärmere z. B.



und weiterhin wird auch wohl die Ameisensäure zerstört.

Die *tertiären* Alkohole sind durch die Gruppe $C.OH$ bezeichnet; bei der Oxydation dieser Alkohole erfolgt die Bildung kohlenstoffärmerer Säuren sofort. Secundäre Alkohole liefern auch leicht unter Wasserabspaltung Kohlenwasserstoffe von der Formel $C^n H^{2n}$ z. B.



Wird der einfachste einwerthige normale Alcohol, der Methylalcohol, als *Carbinol* bezeichnet und durch $CH^3.OH$

ausgedrückt, so stellen sich die primären Alkohole dar als Carbinol, worin H der Methylgruppe CH^3 durch ein Alkyl vertreten ist, z. B. $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$ Aethylalcohol ist Methylcarbinol, $\text{C}^4 \text{H}^9 \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$ Amylalcohol ist Butylcarbinol; primäre Alkohole sind also *Monalkylcarbinole*. — In den secundären Alkoholen sind zwei Wasserstoffatome des Carbinols durch Alkyle ersetzt; sie sind daher *Dialkylcarbinole* und müssen mindestens 3 Kohlenstoffatome enthalten. Das einfachste Dialkylcarbinol ist $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$, Dimethylcarbinol, der secundäre Propylalcohol, während der primäre Propylalcohol durch $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ ausgedrückt wird. — $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$ Methyläthylcarbinol, ist der secundäre Butylalcohol, dessen § 23 p. 66 gedacht wurde; primärer Butylalcohol ist dagegen Propylcarbinol $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$.

Tertiäre Alkohole sind aufzufassen als Carbinole, worin vollständiger Ersatz der drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Alkyle stattgefunden hat. Die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen müssen daher 4 Kohlenstoffatome enthalten z. B. $(\text{CH})^3 \text{C} \text{OH}$ Trimethylcarbinol, ist der tertiäre Butylalcohol.

Die beiden eben genannten Propylalcohole sind procentisch gleich zusammengesetzt, so wie ihrerseits die drei Butylalcohole ebenfalls übereinstimmen. Dazu kommt überdies noch ein vierter nach dem Typus der primären zusammengesetzter Butylalcohol, daher als primärer *Isobutylalcohol* zu bezeichnen, dessen Bau, im Gegensatze zu dem schon genannten primären Normalbutylalcohol aus folgender Formel ersichtlich ist: $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$. Es gibt also 4 *isomere* Butylalcohole.

Der nächstfolgende Alcohol, der Pentylalcohol oder Amylalcohol $\text{C}^5 \text{H}^{12} \text{O}$ kann in 8 isomeren Formen auftreten, der Hexylalcohol $\text{C}^6 \text{H}^{14} \text{O}$ schon in 16. Mit der steigenden Zahl der Kohlenstoffatome wächst die Anzahl der theoretisch möglichen Fälle von Isomerie sehr rasch; wie weit die wirkliche Existenzfähigkeit dieser Verbindungen reicht, steht noch nicht fest.

Der Aufbau des *Aethylalcohols* kann nicht anders als nach der Formel $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$ gedacht werden. Eine Gruppe CH^4 kann darin nicht angenommen werden, weil die Affinitäten des Kohlenstoffes durch 4 H vollkommen befriedigt, eine Verbindung von CH^4 mit andern Gruppen daher unmöglich wäre CH^5 oder CH^6 können nicht bestehen. Der Ausdruck $\text{CH}^3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3$ würde dem Aethylalcohol procentisch ent-

sprechen und in der That ist eine Verbindung bekannt, nämlich der Methyläther, auf welchen diese Formel passt. Dieser Körper zeigt ganz andere Eigenschaften als der Aethylalcohol, ist z. B. bei Temperaturen über -23° gasförmig. Die Formel $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \text{OH}$ lässt sich ableiten von $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^3 = \text{C}^2 \text{H}^6$, Aethan oder Dimethyl, worin ein H der einen Methylgruppe durch OH ersetzt ist. Für jeden höhern einwerthigen Alcohol gilt dasselbe; jedem entspricht ein Kohlenwasserstoff, dessen empirische Formel durch Subtraction des O erhalten wird. Die ganze Reihe der alcoholbildenden Kohlenwasserstoffe, welcher das Aethan angehört, bietet die Zusammensetzung $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$ dar und wird unter dem Namen der *Ethane* oder auch *Paraffine* zusammengefasst.

Das einfachste Glied dieser Reihe ist das Methan CH^4 , Sumpfgas oder Grubengas, eines der höchsten bis jetzt isolirten, das Hekdekan $\text{C}^{16} \text{H}^{34}$.

Die Bildung der *einwerthigen* Alcohole $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \text{O}$ lässt sich daher auch erklären als Substitution eines H der Ethane durch OH; werden in gleicher Weise 2 OH eingeführt, so entstehen die *zweiwerthigen* Alcohole, oder Glykole. Gelangen 3 OH an die Stelle von H in ein Ethan, so entstehen *dreiwerthige* Alcohole, die Glycerine.

Die Ethane, mit Ausnahme des Methans, lassen sich auch betrachten als Zusammenlagerung von Alkylen, als *Dialkyle*. Aethan z. B. als Dimethyl, Butan als Diaethyl, Pentan als Methylbutyl: $\text{C}^2 \text{H}^4 + \text{C}^4 \text{H}^8 = \text{C}^6 \text{H}^{12}$.

Die Ethane, die zugehörigen Alkyle und Alcohole bilden *homologe Reihen*, deren Glieder sich in ihren Eigenschaften stufenweise gesetzmässig unterscheiden.

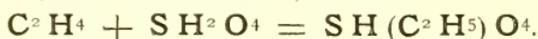
Einige Glieder dieser drei Reihen sind z. B. die folgenden Verbindungen:

Ethane $\text{C}^n \text{H}^{2n+2}$		Alkyle $\text{C}^n \text{H}^{2n+1}$		Alcohole $\text{C}^n \text{H}^{2n+2} \text{O}$	
Methan	$\text{C}^1 \text{H}^4$	Methyl	$\text{C}^1 \text{H}^3$	Methylalcohol	$\text{C}^1 \text{H}^4 \text{O}$
Aethan	$\text{C}^2 \text{H}^6$	Aethyl	$\text{C}^2 \text{H}^5$	Aethylalcohol	$\text{C}^2 \text{H}^6 \text{O}$
Propan	$\text{C}^3 \text{H}^8$	Propyl	$\text{C}^3 \text{H}^7$	Propylalcohole	$\text{C}^3 \text{H}^8 \text{O}$
Butan	$\text{C}^4 \text{H}^{10}$	Butyl	$\text{C}^4 \text{H}^9$	Butylalcohole	$\text{C}^4 \text{H}^{10} \text{O}$
Pentan	$\text{C}^5 \text{H}^{12}$	Pentyl	$\text{C}^5 \text{H}^{11}$	Amylalcohole	$\text{C}^5 \text{H}^{12} \text{O}$
.....
.....
Hekdekan	$\text{C}^{16} \text{H}^{34}$
.....	Melissyalcohol	$\text{C}^{30} \text{H}^{62} \text{O}$

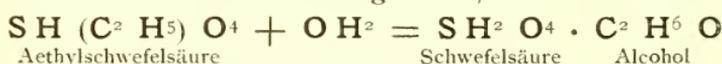
Das Methan enthält 75 pC Kohlenstoff; das wohl kaum

existenzfähige, dem Melissylalcohol entsprechende Ethan $C^{30} H^{62}$ müsste $85,3$ pC Kohlenstoff enthalten.

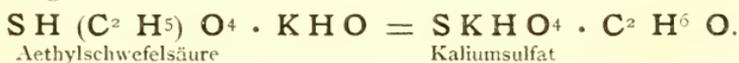
Die *Synthese des Aethylalcohols* ist mit Hülfe des Acetylens $CH \equiv CH$ ausgeführt worden, welches unter anderm erhalten werden kann, wenn man den electricischen Flammenbogen zwischen Spitzen aus Gaskohle durch Wasserstoff schlagen lässt oder auch durch Einwirkung von Natrium oder rothglühendem Kupfer auf Chloroformdampf. In ammoniakalisches Kupferchlorür $Cu^2 Cl^2$ geleitet, ruft das Acetylgas einen rothen Niederschlag, vermuthlich $C^2 Cu H + Cu O$ hervor, welcher mit Zink und Ammoniak behandelt, Aethylen $CH^2 CH^2$ (ölbildendes Gas) liefert. Bei anhaltendem Schütteln dieses auf andere Art leichter herstellbaren Gases mit concentrirter Schwefelsäure wird es von derselben aufgenommen, indem sich Aethylschwefelsäure (Weinschwefelsäure) bildet:



Diese letztere mit Wasser gekocht, liefert Alcohol:



Die Reaction wird durch Zusatz von Kali sehr beschleunigt:



§ 27.

Kohlensäure und *Aethylalcohol* sind die Producte der Spaltung des Zuckers:



Dieselbe kann zwar, wenigstens in kleinem Masstabe, ohne weiteres in zuckerhaltigem Zellgewebe nachgewiesen werden, es gibt aber practisch kein anderes Mittel zu jener Zersetzung des Zuckers, d. h. zur Gewinnung von Alcohol, als die *Gährung*. In viel Wasser gelöster Zucker wird in höchst eigenthümlicher Weise durch microscopische Pilze, besonders die *Saccharomyces*-Arten, zersetzt.

Zur vollen Entfaltung der Lebensthätigkeit der *Hefepilze* nach dieser Richtung ist eine Temperatur von 20° bis 30° am förderlichsten und das Gedeihen der Pilze ist ferner an die gleichzeitige Gegenwart von Nährstoffen geknüpft. Als solche stehen Stickstoff und Kaliumphosphat in erster Linie; auch

Magnesium und Schwefel scheinen unentbehrlich zu sein. Der Stickstoff kann den Hefepilzen in Form von organischen oder anorganischen Ammoniumsalzen, nicht als Nitrat, geboten werden. Endlich ist auch der Zutritt von Sauerstoff Bedingung des richtigen Ganges der Gahrung. Ihr Verlauf ist nicht nur durch die Art des Hefepilzes, sondern auch ganz besonders durch die Temperatur bedingt und wird auch beeinflusst durch die Gegenwart mancher anderer an der Zuckerspaltung selbst unbetheiligter Stoffe (vergl. z. B. bei Milchsäure).

Bei der Darstellung des Weingeistes aus dem Zucker der Rüben oder des Zuckerrohres wird der Rohrzucker zunächst durch die Hefe in Traubenzucker und Fruchtzucker (Laevulose) zerlegt; nur diese beiden Zuckerarten sind gahrungsfahig. Hierauf findet, bei Temperaturen zwischen 0 und 35°, die Spaltung des Zuckers in der Art statt, dass Kohlensäure und Aethylalcohol die bei weitem vorherrschenden Producte sind. Die Thätigkeit der Hefepilze ist nicht unbegrenzt, obwohl dieselben jedenfalls mehr als das hundertfache Gewicht Zucker zu zerlegen vermögen. Wenn die Pilze ihre Lebensthätigkeit einstellen, so hört auch die Gahrung auf.

Ausser Aethylalcohol treten unter den erwähnten Umständen andere homologe Alkohole auf, z. B. Propylalcohole, Butylalcohole, Amylalcohole, Capronalcohole $C^6H^{14}O$ (Hexylalcohole), Caprylalcohole $C^8H^{18}O$ (Octylalcohole), ferner Glycerin, Bernsteinsäure, Aldehyde. Ungefähr 6 pC des der Gahrung unterworfenen Zuckers werden durchschnittlich zur Bildung dieser Nebenproducte verbraucht.

Bei der Weingährung entstehen auch Verbindungen der Alkohole mit Säuren, z. B. Essigsäure, Buttersäure, welche als Aether bezeichnet werden. Durch derartige Begleiter des Aethylalchoholes wird sein Geruch und Geschmack in hohem Grade je nach dem Gahrungsmateriale beeinflusst.

Als Rohstoffe zur Gewinnung von Alcohol, zunächst mit Wasser zu „Weingeist“ verbunden, können herbeigezogen werden:

a) bereits gegohrene Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Obstwein,

b) Zucker in mehr oder weniger reiner, in fester oder flüssiger Form, welcher vor allem uns dargeboten wird von der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, von Sorghum saccharatum, Obst, Johannisbrot, Palmen, Melasse, Honig, Milch (Kumis),

c) andere Kohlenhydrate, welche zuerst in Zucker übergeführt werden müssen, z. B. Cellulose in Form von Flechten (Lichenin) und Sägespänen; Stärkemehl aus Cerealienfruchten

(Gerste, Korn, Roggen, Mais, Reis) und Knollen (Kartoffel); Inulin (aus *Helianthus tuberosus*, Topinambur).

Das Product der Gahrung gibt bei der Destillation ein Gemenge von Alcoholen, Wasser und der andern flüchtigen Stoffe.

Wasserfreier Aethylalcohol kann nicht unmittelbar daraus destillirt werden, auch wenn die Siedetemperatur des Alcohol eingehalten wird. Das Wasser hält denselben grösten-theils zurück bis zu Temperaturen, welche zwischen 78° und 100° liegen; dann reisst sich mit Wasser beladener Alcohol-dampf los. Die Siedepunkte der Mischungen von Alcohol und Wasser wechseln je nach dem Verhältnisse der beiden Stoffe. Durch höchst sinnreiche Vorrichtungen ist es jedoch möglich, das Dampfgemenge zu zerlegen, zu rectificiren und dephlegmatisiren, so dass aus diesen vervollkommeneten Destillations-apparaten ein Alcohol mit nur wenigen Procenten Wasser hervorgeht. Gleichzeitig werden auch namentlich diejenigen andern Alcohole, besonders Amylalcohol, beseitigt, welche den „Fuselgeruch“ des rohen Weingeistes bedingen.

Die Grossindustrie liefert hauptsächlich Weingeist, welcher in 100 Gewichtstheilen etwa 85 bis 90 Theile Alcohol enthält. Das Wasser kann dem Weingeist entzogen werden, wenn man ihn wiederholt mit geglühtem kohlensaurem Kalium oder mit Chlorcalcium oder Aetzkalk zusammenschuttelt und rectificirt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasser dienen auch wohl entwässerter Kupfervitriol oder Aetzbaryt. Den wasserfreien Weingeist pflegt man als absoluten Alcohol zu bezeichnen.

Zusammensetzung des Aethylalcohols.

2 C	24	52,2	2 Vol. C Dampf	1,653
6 H	6	13,0	6 „ H	0,416
O	16	34,8	1 „ O	1,106
CH³.CH²OH	46	100,0	2 Vol. Alcohol	3,180
			1 „ „	1,590

Eigenschaften. Der Alcohol ist selbst bei den niedrigsten bis jetzt erreichten Temperaturen noch flüssig. Bei 0° beträgt sein spec. Gew. 0,809, bei 15° 0,793; er siedet bei 78,4° unter 760 mm Luftdruck.

Seine Dampfspannung beträgt

bei 15°	32 mm
„ 30°	78 „
„ 80°	812 „
„ 100°	1694 „

Manche Gase und Dämpfe werden von Alcohol in grösserer Menge aufgenommen als von Wasser. Bei 0° absorbirt der-

selbe 18 Volumina Schwefelwasserstoff, das Wasser nur 4.1 Volumen Alcohol von 0° verschluckt 327 Volumina Schwefligsäure-Anhydrid SO_2 ; Wasser vermag nur 69 aufzunehmen. Alcohol ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Glycerin, Aether, Chloroform, mit sehr vielen ätherischen Ölen, besonders mit den sauerstoffhaltigen. Durch sein Lösungsvermögen für unzählige in Wasser weniger oder nicht lösliche Substanzen ist der Alcohol, selbst der wässrige, von jeher ein unentbehrliches Lösungsmittel gewesen. Er vermag die Alcaloide, Campherarten, die meisten Harze und organischen Säuren zu lösen, nicht aber in erheblicher Menge die fetten Öle, mit Ausnahme des Ricinusöles. Die meisten Carbonate und Sulfate, auch manche Chlorüre sind in Alcohol unlöslich.

Bei der Mischung von Alcohol mit Wasser tritt schwache Wärmentwicklung und Zusammenziehung ein; am stärksten ist dieses der Fall, wenn 46 Theile Alcohol mit 54 Wasser, entsprechend der Formel $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + 3\text{O}\text{H}^2$, gemischt werden.

$$\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 46; \quad 46 \text{ g Alcohol} = \frac{46}{0,793} = 58 \text{ cc}$$

$$3\text{O}\text{H}^2 = 54; \quad 54 \text{ „ Wasser} = 54 \text{ „ ,}$$

also zu erwartendes Volum der Mischung 112 cc,
welches in Wirklichkeit bei 15° nur beträgt 108 „

Mischt man bei 15° Alcohol 53,939 cc
und Wasser 49,836 cc,
so nimmt die Flüssigkeit bei 15° nicht den Raum von 103,775 cc
ein, sondern nur von 100,00 cc

$$\begin{array}{r} 53,939 \text{ cc Alcohol wägen } 42,78 \text{ g} \\ 49,836 \text{ cc Wasser } \quad \quad \quad \underline{49,83 \text{ „}} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 92,61 \text{ g} \end{array}$$

100 g dieses Weingeists gehen also hervor aus der
Mischung von 46,12 g = 58,13 cc Alcohol
und 53,8 „ = 53,8 „ Wasser.

Bei Weingeistproben mit zunehmendem Alcoholgehalte können demnach ihre specifischen Gewichte nicht in demselben Verhältnisse fallen, wie der Procentgehalt steigt, werde derselbe in Gewicht oder in Raumtheilen ausgedrückt; allerdings sind die Differenzen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei allen Mischungen von Alcohol und Wasser, die nicht den Werthen $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} + 3\text{O}\text{H}^2$ entsprechen, geringer. Das Gesetz, welches die Zusammenziehung der Mischungen beherrscht, ist nicht erkannt; die zahlreichen Tabellen, in welchen man diese Bezie-

hungen darstellt, sind aus besonderen directen Versuchen hervorgegangen und die Lehre von der Ermittlung des Alcoholgehaltes, die *Alcoholometrie*, hat sich angesichts der ungemein practischen und wissenschaftlichen Bedeutung aller einschlagenden Fragen, zu einem eigenen Fache ausgebildet, das eine umfangreiche Literatur aufzuweisen hat.

Die Alcoholometrie geht vom specifischen Gewichte des wasserhaltigen Alcohols aus und gibt den Gehalt in verschiedener Weise an. Entweder nämlich sagen die Tabellen aus a) wie viele Raumtheile Alcohol von bestimmter Temperatur aus 100 Raumtheilen des betreffenden Weingeistes von der genannten Temperatur, dessen specifisches Gewicht ermittelt wurde zu gewinnen wären. So das Alcoholometer von TRALLES, das sich auf die Temperatur von $15,55^{\circ}$ C ($= 60^{\circ}$ F) bezieht, während dem GAY-LUSSAC'schen Centesimal-Alcoholometer die Temperatur von 15° zu Grunde liegt.

b) oder der Gehalt wird ausgedrückt in Gewichtsprocenten; so nach den RICHTER'schen Tabellen,

c) oder endlich wird auch das Gewicht des in einem bestimmten Volum Weingeist enthaltenen Alcohols vorgeführt eine Methode, welche dem Umstande Rechnung trägt, dass im Verkehr der Weingeist nur gemessen und nicht gewogen wird.

Zur Umrechnung der alcoholometrischen Angaben von Volumprocenten in Gewichtsprocente und umgekehrt dienen folgende Formeln:

$$g = \frac{0,793 \times v}{s} \quad \text{und} \quad v = \frac{g \times s}{0,793}$$

g = Gewichtsprocente

v = Volumprocente

s = specifisches Gewicht des fraglichen Weingeistes

$0,793$ = specifisches Gewicht des wasserfreien Alcohols.

Die Ermittlung des Alcoholgehaltes kann auch noch in anderer Weise erreicht werden:

1) indem man durch das *Ebullioscop* die Temperatur bestimmt, bei welcher der zu prüfende Weingeist in volles Siedegeräth. Der Siedepunkt muss sich im Verlaufe der Destillation nothwendig rasch ändern, so dass dieses Verfahren nicht genaue Angaben liefern kann.

2) indem man mit Hülfe des *Vaporimeters* die Dampfspannung weingeistiger Flüssigkeiten beim Siedepunkte des Wassers bestimmt. Nach den p. 78 angeführten Zahlen über die Spannkraft der Alcohöldämpfe lassen sich von dieser Methode brauchbare Zahlen erwarten; sie erheischt aber grosse

Sorgfalt und ein genau construirtes Instrument, dessen Prüfung nicht so ganz einfach ist.

3) 100 Theile Weingeist lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Kochsalz auf, selbst bei 75° nur erst Theil, 100 Wasser hingegen nehmen bei jeder Temperatur 6 Kochsalz auf. Das Lösungsvermögen weingeistiger Flüssigkeiten für Kochsalz kann daher als Mass des Alcoholgehaltes dienen und ist in der That in der „*hallymetrischen*“ Bierprobe erwerthet worden.

Die Prüfungsmethoden 1, 2 und 3 gewähren die Möglichkeit, den Alcoholgehalt von Wein, Bier und andern Flüssigkeiten zu finden, deren specifisches Gewicht darüber wegen der Anwesenheit anderer Stoffe neben Alcohol und Wasser keinen Aufschluss geben kann. Die Methode 2 besonders ist anwendbar für Weine, deren Alcoholgehalt zwischen 8 und 20 pC zu schwanken pflegt.

4) Die grösste Sicherheit erzielt man durch directe Bestimmung, indem man den Alcohol weingeistiger Flüssigkeiten vollständig abdestillirt. Letzteres ist in den meisten Fällen zu erreichen, wenn die Flüssigkeit zuvor so weit mit Wasser verdünnt wird, dass sich davon ungefähr gleich viel ccm, B. 50 oder 100, abdestilliren lassen, als die in Untersuchung genommene Probe betrug. In dem Destillat ermittelt man durch Bestimmung seines specifischen Gewichtes den Alcoholgehalt.

Der *qualitative Nachweis des Alcohols* kann auf die Bildung des Jodoforms (§. 38) gegründet werden, oder auf die Oxydation des Alcohols in Essigsäure und Aldehyd. Diese beiden Verbindungen gehen über, wenn man Weingeist mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure destillirt. Essigsäure lässt sich durch Nachweisung ihrer wesentlichen Eigenschaften (§ 42) erkennen; Aldehyd daran, dass das Destillat, mit ammoniakalischem Silbernitrat zusammengebracht, einen Silber Spiegel erzeugt.

Prüfung. Flüchtige Begleiter des Alcohols lassen sich oft durch den Geruch auffinden, der häufig deutlicher hervortritt, wenn man den Weingeist verdunsten lässt oder auch in manchen Fällen, wenn er mit Wasser verdünnt wird; Säuren würden mit Lakmus zu erkennen sein.

Flüchtigkeit, Brennbarkeit, Farblosigkeit sind Eigenschaften des Alcohols, welche durch Beimischung mancher anderer Stoffe

bald beeinträchtigt werden müssten. Gerbstoff, häufig aus Fässern in so geringer Menge in den Weingeist gelangend, dass er sich nicht mehr ohne weiteres verräth, gibt sich doch nach Zusatz von Ammoniak oft noch durch bräunliche oder gelbliche Färbung zu erkennen.

Der Weingeist muss mit wenig leuchtender, nicht russender Flamme verbrennen.

§ 28.

Zu pharmaceutischen Zwecken wird der Alcohol am gewöhnlichsten in der Form gebraucht, wie ihn die Industrie in grösstem Massstabe liefert. Einem solchen Weingeiste von 0,830 bis 0,834 spec. Gewicht bei 15° legt die Pharmacopöe die Bezeichnung *Spiritus* bei. Diese Waare enthält 86 bis 87 Gewichtsprocente, d. h. 90 bis 91 Volumprocente Alcohol und gelangt bei nahezu 80° zum vollen Sieden.

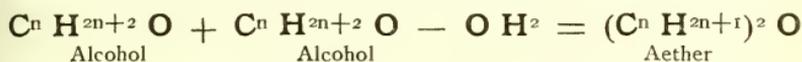
Ueber die Wassermengen, welche alcoholreichem Weingeiste von beliebigem Gehalte zugesetzt werden müssen, um denselben auf bestimmte Procente an Alcohol zu bringen, geben besondere alcoholometrische Tafeln Aufschluss. 7 Gewichtstheile des obigen „*Spiritus*“ mit 3 Gewichtstheilen Wasser verdünnt, stellen den *Spiritus dilutus* von 0,892 bis 0,893 spec. Gew. dar, enthaltend 60,9 bis 61 Gewichtsprocente oder nahezu 68,6 Volumprocente Alcohol; der Siedepunct liegt etwas über 80°.

Geschichte. Als Arzneimittel scheinen weingeisthaltige Flüssigkeiten zuerst im XIII. Jahrhundert eingeführt worden zu sein; BASILIUS VALENTINUS lehrte sie (im XV. Jahrhundert) durch Wasserentziehung mittelst Pottasche concentriren. LOWITZ führte 1796 die vollständige Entwässerung des Alcohol auf demselben Wege durch, RICHTER im gleichen Jahre mittelst Chlorcalciums, LAVOISIER hatte 1787 als „Hauptbestandtheile“ des Alcohol Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff angegeben, THEODORE DE SAUSSURE fand schon 1814, also vor der Einführung des jetzigen Verfahrens der Elementaranalyse (1823 bis 1830) für die Zusammensetzung des Alcohol folgende Zahlen: C 52, H 13,7, O 34,3 in 100.

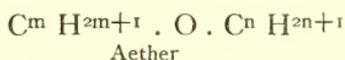
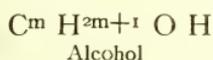
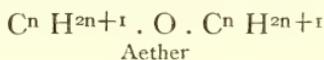
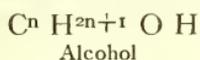
Die frühere Benennung des Weingeistes und Branntweins Aqua ardens, Aqua vitae wurde erst im XVI. Jahrhundert verdrängt durch den Ausdruck Alcohol, welcher eigentlich der Schwefelantimon (vergl. § 301) zukommt. So findet sich der selbe dem Weingeiste beigelegt bei LIBAVIUS zu Ende des XVI. Jahrhunderts.

§ 29. AETHER.

Die Bezeichnung *Aether* ist von der am frühesten bekannt gewordenen Verbindung dieser Art auf die ganze zahlreiche Classe hierher gehöriger Substanzen übertragen worden. — Wenn von zwei sich zusammenlegenden einwerthigen Alcoholmolekeln ein Mol. Wasser abgezogen wird, so gelangt man zu der allgemeinen Formel der Aether:



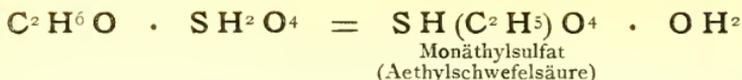
Sie lassen sich auch betrachten als Alcohole, welche den Wasserstoff des Hydroxyls gegen ein Alkyl ausgetauscht haben, gleichviel, ob das letztere identisch ist mit dem Alkyl des Alcohols oder nicht:



Wenn $m + n = p$, so ist ersichtlich, dass durch $\text{C}^p \text{H}^{2p+2} \text{O}$ ein Alcohol ausgedrückt ist, dessen procentische Zusammensetzung mit derjenigen des Aethers $\text{C}^{m+n} \text{H}^{2m+2n+2} \text{O}$ übereinkommt; die Zahl der Elemente ist die gleiche, sie sind im Aether wie im Alcohol zu einer Molekel verbunden, aber in abweichender Art zusammengelagert. Verbindungen, welche in diesem Verhältnisse zu einander stehen, werden als *metamere* bezeichnet, z. B. $\left. \begin{array}{l} \text{C}^2 \text{H}^5 \\ \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O}$ Aethyläther und $\text{C}^3 \text{H}^7 \cdot \text{C H}^2 \text{O H}$ Butylalcohol.

Nicht nur chemisch sind die nach diesen beiden Formeln zusammengesetzten Flüssigkeiten verschieden, sondern auch physicalisch; die Siedepunkte der 4 Butylalcohole liegen um bis 80° höher als der Siedepunkt des Aethyläthers.

Darstellung. Wie schon § 26 hervorgehoben, sind die Alcohole fähig, mit Säuren Verbindungen einzugehen, welche in Salzen vergleichbar sind. Aethylalcohol z. B., den man gewöhnlich mit concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung zu starker Erhitzung mischt, liefert die sogenannte Weinschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure, d. h. ein saures Sulfat des Alkyls $\text{C}^2 \text{H}^5$ (Aethyl), nämlich



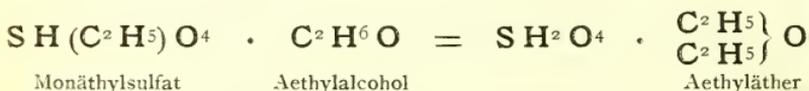
Das entsprechende neutrale Sulfat, Diäthylsulfat, entsteht hierbei nicht, sondern nur bei directer Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aether:



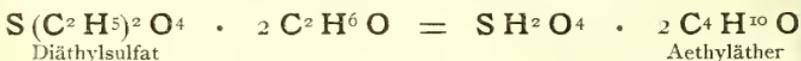
Die beiden diesen Sulfaten entsprechenden Classen von Alkylverbindungen heissen *Ester*; die eben angeführten Sulfate sind zu bezeichnen als saurer (primärer) Schwefelsäure-Aethylester und neutraler (secundärer) Schwefelsäure-Aethylester.

Die Aetherificirung ist begleitet von andern Reactionen; im Falle der Schwefelsäure treten z. B. bei der Darstellung des Aethers Schwefligsäure - Anhydrid SO^2 und dunkler gefärbte kohlenstoffreiche Verbindungen auf und geringe Antheile der Schwefelsäure wie des Alcohols entziehen sich unverändert der Zersetzung.

Die Schwefelsäure-Aethylester sind nicht destillirbar; werden sie mit Alcohol erwärmt, so löst sich von 130° an der hier in Frage stehende Aether reichlich ab, indem Schwefelsäure wiederhergestellt wird:

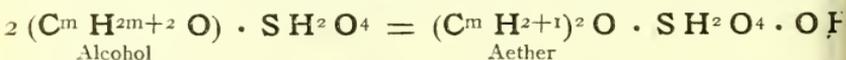


und ebenso verhält sich der neutrale Ester:



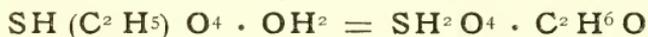
Lässt man zu einem Gemische von Alcohol und Schwefelsäure, welches in dieser Reaction begriffen ist, neue Portione Alcohol treten, so wird in einzelnen Regionen wieder saure Sulfat gebildet, jedoch durch weitere Zufuhr von Alcohol immer wieder an andern Stellen des Gemisches in Säure und Aether zerlegt.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist daher ihrem Endergebnisse nach als Wasserabspaltung zu bezeichnen:



Diese Wirkung beginnt zwar bei Aethylalcohol schon bei 96° sehr allmählich, tritt jedoch erst bei einer hoch über die Siedepunkte des Wassers liegenden Temperatur rasch und

säure. Das im Sandbade sehr vorsichtig erwärmte Gemisch erhält, sobald Aether überzugehen beginnt, vermittelst eines in das Destillirgefäss mündenden Bleirohres den weitem Alcoholzusatz, welchen man so regelt, dass die Flüssigkeit unter fortwährendem gleichmässigem Aufwallen Aether und Wasser entweichen lässt und bei etwa 140° auf ziemlich gleicher Höhe bleibt, bis der Process die schon angedeutete Grenze erreicht. Bevor man tiefere Zersetzungen eintreten lässt, setzt man schliesslich heisses Wasser zu, um durch Zersetzung der Aethylschwefelsäure den Alcohol wiederzugewinnen:



Die Verdichtung der Aetherdämpfe wird durch eine bleierne Kühlschlange erzielt; sie erheischt auch wegen der leichten Entzündlichkeit derselben die grösste Sorgfalt. Das Destillat trennt sich bei richtiger Arbeit in eine wässerige wenig Aether enthaltende und eine obere leichtere Schicht, welche der mit Wasser gesättigte, auch weingeisthaltige Aether bildet. Ausser dem kommen Producte der neben dem Hauptvorgange sich vollziehenden Reactionen im Destillate vor. Schwefelige Säure wird zunächst durch Schütteln der abgehobenen Aetherschicht mit etwas Kalkhydrat oder mit Braunstein gebunden: Durch den letztern wird die schwefelige Säure in Dithionat übergeführt $2\text{SO}^2 \cdot \text{MnO}^2 = \text{S}^2\text{MnO}^6$. Der vom Aether aufgenommenen Weingeist kann durch wiederholtes Schütteln mit Wasser beseitigt werden, wobei aber immer nicht unerhebliche Menge Aether mit in Lösung gehen. Besser wird der rohe von Säure befreite Aether im Wasserbade aus einer kupfernen Blase oder aus Glas rectificirt. Die Dämpfe treten zuerst in ein tubulirte Gefäss, welches mit Wasser von 35° umgeben ist. Diese „Vorkühler“ steht durch eine Röhre in Verbindung mit einer darunter aufgestellten Flasche, worin sich der verdichtete Weingeist ansammelt, während man die Aetherdämpfe aus dem Vorkühler in andere Kühlgefässe führt, welche am sichersten durch Bleirohren mit dem ersteren verbunden werden. Das letzte Kühlgefäss darf nicht geschlossen sein, da die bedeutende Spannung der Aetherdämpfe leicht zu Unfällen Veranlassung geben könnte.

Das Moleculargewicht des Alcohols ist 46, oder bei Anwendung von Weingeist mindestens 50; 100 Th. sollten als 74 Th. Aether liefern; in Wirklichkeit pflegen ungefähr 50 Th. gewonnen zu werden, wie sich im Hinblick auf die Nebenprocesse erwarten lässt.

Um den Aether vollständig von Weingeist zu befreien, wird er wiederholt mit $\frac{1}{5}$ Volum Wasser geschüttelt; so lange let

teres Weingeist aufnimmt, färbt es sich mit einigen Tropfen Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure grün. Nach dem Aufhören dieser Reduction der Chromsäure schüttelt man den Aether so lange mit öfter zu erneuernden kleinen Mengen gepulverten Chlorcalciums, als dasselbe noch feucht wird und schliesslich mit etwas blankem Natrium. Zuletzt wird der Aether aus trockenen Gefässen rectificirt.

Zusammensetzung:

4 C	48	64,87	4 Vol. C	3,316
10 H	10	13,51	10 „ H	0,693
O	16	21,62	1 „ O	1,106
(C ² H ⁵) ² O	74	100,00	2 „ Aetherdampf	5,115
			1 „ „	2,557

Eigenschaften. Der reine Aether ist eine neutrale, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von besonderem Geruche, in der Kälte nicht erstarrend; spec. Gew. bei 0° = 0,736 bei 15° = 0,720
 „ 12,5° = 0,723 „ 20° = 0,716

Der Aether verdampft bei jeder Temperatur sehr rasch unter starker Wärmezuziehung und siedet bei 34,19° unter 760mm Luftdruck. Die Spannung der Dampfes ist bei

— 20°	=	67mm
0°	=	183 „
30°	=	636 „
40°	=	909 „
100°	=	4950 „
120°	=	7702 „

Der Dampf ist sehr leicht entzündlich und ruft mit Luft gemengt bei der Entzündung gefährliche Explosionen hervor. Bei 12° ist der Aether in 20 Gewichtstheilen Wasser löslich; die Auflösung besitzt ein spec. Gew. von 0,1983 und trübt sich durch Erwärmung; 1000 Th. Aether vermögen nur 1 Th. Wasser aufzulösen. Glycerin nimmt weniger Aether auf als das Wasser. Mit Weingeist mischt er sich in jedem Verhältnisse, überhaupt mit den flüssigen Ethanen, Alkylderivaten, namentlich mit Alcoholen, Aethern, Estern, Alkylhaloïden, auch mit den fetten Ölen. Feste Verbindungen der genannten Classen sind reichlich löslich in Aether, besonders auch die Fette, Paraffine und Wachs. Die meisten Harze, viele Alcaloïde, manche organische Säuren lösen sich gleichfalls. Die Zahl der in Aether löslichen anorganischen Salze ist geringer als die der in Alcohol löslichen.

Die *Aufbewahrung* erfordert grösste Vorsicht. Schon der

flüssige Aether dehnt sich sehr stark aus und die Dämpfe entweichen leicht aus nicht genau schliessenden Gefässen oder zersprengen sie bei vollkommenem Schlusse, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkt nähert. Reiner Aether nimmt nur äusserst langsam schwach saure Reaction an; in unreinem bildet sich Essigsäure.

Prüfung. Der Aether darf nicht auf Lakmuspapier wirken und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. *Wassergehalt* wird daran erkannt, daß geglühte Pottasche, trockenes Chlorcalcium oder Tannin, welche fein gepulvert in kleinen Mengen mit Aether geschüttelt werden, zusammenbacken; entwässertes Kupfersulfat muss darin weiss bleiben. Das spezifische Gewicht des Aethers wird durch Gegenwart von Wasser erhöht; ebenso durch *Alkoholgehalt*; letzterer vermehrt die Mischbarkeit beider Flüssigkeiten sehr bedeutend.

Der Alkohol wird nachgewiesen, indem man den Aether mit etwas mehr Wasser schüttelt, als er zu lösen vermag, wobei der Alkohol in das Wasser übergeführt wird; noch besser dient Glycerin, welches Wasser und Alcohol zugleich aufnimmt.

Den letztern erkennt man, nachdem er aus dem Glycerin wieder abdestillirt ist, durch Zusatz einiger Tropfen wässriger Lösung von Kaliumchromat und Schwefelsäure, wodurch in der Kälte nach kurzer Zeit Reduction zu grünem Chromoxyd eintritt; reiner Aether wirkt nicht so.

Werden 10 Volumina Aether mit 10 Vol. Wasser geschüttelt, so zeigt sich nach der Trennung der beiden Schichten die untere wässrige Schicht um ungefähr 1 Raumtheil vermehrt. Wenn der Aether Weingeist enthält, so wird die Zunahme der untern Schicht sofort weit beträchtlicher. Durch diese mit Hülfe einer graduirten Röhre rasch ausführbare Prüfung können jedoch vergleichbare Resultate nur erhalten werden, wenn man sie unter genau gleichen Bedingungen anstellt.

Glycerin eignet sich noch besser als Wasser.

Wasserfreier Aether mischt sich klar in jedem Verhältnisse mit reinem Schwefelkohlenstoff; eine geringe Menge Wasser, die im Aether enthalten ist, bewirkt starke Trübung des Gemisches.

Aetherweingeist. Eine Mischung von 1 Aether und 3 Weingeist ist der officinelle *Spiritus aethereus* von 0,808 bis 0,812 spec. Gew. bei 15°.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS im XIII. und BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert destillirten schon Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist, doch ohne den Aether be-

stimmt wahrzunehmen. Dieses geschah erst 1540 durch VALE-RIUS CORDUS, welcher gleiche Theile Weingeist („Vini ardentis acerrimi“) und Vitriolöl destillirte und die obere Schicht des Destillates als „Oleum vitrioli dulce verum“ abhob. Aber dieser Versuch blieb unbeachtet und selbst die Einführung des Aetherweingeistes durch HOFFMANN, des *Liquor anodynus Hoffmanni* (1706), brachte den Aether selbst zunächst nicht wieder in Erinnerung. Er wurde 1729 abermals entdeckt durch den deutschen Chemiker AUGUST SIGMUND FROBENIUS in London, der die Darstellung des Präparates geheim hielt und daraus ein Geschäft machte. Er nannte dasselbe Spiritus *aethereus*, da der Ausdruck Aether für leichtflüchtige Stoffe schon damals geläufig war. Die von FROBENIUS befolgte Methode der Bereitung des Aethers wurde erst 1741 nach seinem Tode veröffentlicht, war aber inzwischen schon 1731 von STAHL in Berlin, 1732 von POTT ebendasselbst und gleichzeitig auch von HOFFMANN aufgefunden worden. Da man in dem Aether eine umgewandelte Schwefelsäure annahm, so hieß er *Schwefeläther*. BOULLAY zeigte 1807, dass er sich auch mittelst Phosphorsäure erhalten lasse und dass sehr wenig Säure zur Aetherification hinreiche.

LOWITZ stellte 1796 mittelst Chlorcalcium zuerst wasserfreien Aether dar. SERTÜRNER erkannte 1816 schon, dass die Weinschwefelsäure nur halb so viel Basis zu sättigen vermag, als die in ihre Zusammensetzung eingehende Schwefelsäure. Die heutigen Ansichten über Aetherbildung wurden seit 1851 hauptsächlich durch WILLIAMSON in London begründet.

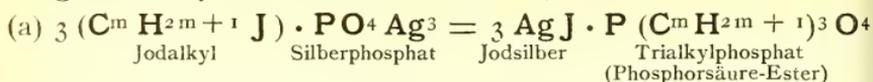
PEREIRA machte zuerst auf die anästhetischen Wirkungen des Aethers aufmerksam; die chirurgische Verwerthung desselben ging 1845 von JACKSON und MORTON in Boston aus.

Das Wort Aether stammt aus der persischen Sprache.

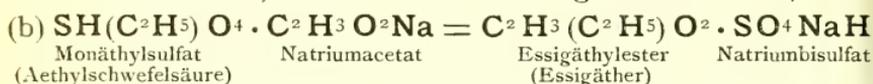
§ 30. ESSIGSÄUREÄTHYLESTER. — AETHER ACETICUS.

Bildung. Nach § 26 findet bei der Erwärmung von Alcohol mit starken Sauerstoffsäuren Wasserabspaltung statt; das Alkyl (Alcoholradical) tritt statt des durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffes an den Säurerest und das Hauptproduct dieser Reaction ist ein *Ester* oder sogenannter *zusammengesetzter Aether*. Dieser Process verläuft jedoch nicht so ganz einfach; in geringerem Umfange vollziehen sich noch andere Reactionen und ein Theil der Säure und des Alcohol bleibt unverändert.

Die Ester können auch noch dargestellt werden durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Metallsalze, z. B.:



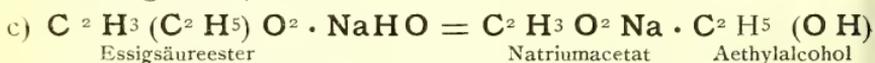
oder durch Einwirkung eines Monalkylesters (sog. Aethersäure oder sauren Esters) auf ein Salz einer organischen Säure, z. B.



Geht die Esterbildung von mehrbasischen Sauerstoffsäuren aus, so entstehen vorzugsweise saure Ester, sogenannte *Aethersäuren*, worin 1 oder mehr At. H ersetzbar sind durch Metalle.

Die Schwefelsäure erzeugt die schon genannten beiden Aethylsulfate, von denen das saure als Aethylschwefelsäure bekannt ist. Die dreibasische Phosphorsäure $\text{P H}^3 \text{O}^4$ liefert, allerdings nicht so leicht, ein neutrales destillirbares Triäthylphosphat (Phosphorsäureäthylester) $\text{P} (\text{C}^2 \text{H}^5)_3 \text{O}^4$ nach Gleichung (a), zweitens ein saures Diäthylphosphat $\text{P H} (\text{C}^2 \text{H}^5)_2 \text{O}^4$ und endlich ein saures Monäthylphosphat $\text{P H}^2 (\text{C}^2 \text{H}^5) \text{O}^4$.

Die Ester, besonders diejenigen von saurem Character, werden schon durch heisses Wasser oder sogar bei längerem Zusammenstehen mit kaltem Wasser in freie Säure und Alcohol zerlegt, was durch den Einfluss von Alkalien in hohem Grade beschleunigt wird, z. B.:



Einbasische Säuren können nur einen Ester eines gegebenen einwerthigen Alkyls liefern; der Essigäther ist dieser einzig mögliche Aethylester der Essigsäure.

Darstellung. Dieselbe gründet sich auf die Reaction (b), indem man die Bildung der Aethylschwefelsäure und die des Esters in einer einzigen Operation durchführt. Man mischt Weingeist und Schwefelsäure, giesst die erkaltete Flüssigkeit allmählich zu entwässertem gepulvertem Natriumacetat (§ .) und unterstützt schliesslich die Einwirkung durch Wasserbadwärme. Die Moleculargewichte: Essigsäures Natrium $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Na O}^2 = 82$; $\text{SH}^2 \text{O}^4 = 98$ oder vielmehr des Wassergehaltes wegen 107; Weingeist = 54 (Alcohol = 46) sind in genügender Uebereinstimmung mit den practischen Vorschriften, welche 6 Natriumacetat (10 krystallisirtes Salz), 7 Schwefelsäure, 4 Weingeist empfehlen.

Das Moleculargewicht des Essigäthers ist 88; man wird also bei gehöriger Abkühlung ungefähr das Gewicht des verbrauch-

ten Acetates an Essigäther gewinnen, wenn man bis zur Trockne destillirt.

Die Schwefelsäure bildet Aethylschwefelsäure, setzt auch Essigsäure in Freiheit und unterstützt ihre Wirkung auf den Alcohol. Es ist in der That nicht nöthig, essigsäures Natrium zu nehmen, sondern man kann auch Essigsäure mit Weingeist und Schwefelsäure destilliren.

Auch die Schwefelsäure ist nicht nothwendig; Eisessig und absoluter Alcohol geben beim Erwärmen schon für sich Essigäther: $C^2 H^4 O^2 \cdot C^2 H^6 O = C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2 \cdot OH^2$.

Aber die Schwefelsäure wirkt viel rascher, als die Essigsäure, so daß in der Praxis erstere immer zugesetzt wird, sei es, dass man Natriumacetat anwende oder erst daraus die Essigsäure abdestillire und diese alsdann mit Weingeist und Schwefelsäure verarbeite. Bei dem letztern Verfahren ist die Destillation wegen der Abwesenheit eines festen Körpers angenehmer.

Der Essigäther ist aus den im vorigen Paragraph angedeuteten Gründen nicht sofort rein; er enthält hauptsächlich geringe Mengen von Weingeist und Essigsäure, von denen er befreit wird, indem man jeweilen wiederholt 1 Vol. Wasser mit 5 Vol. des Esters schüttelt. Der Weingeist geht, allerdings von nicht unerheblichen Mengen des Esters begleitet, in das Waschwasser über; die Säure wird nöthigenfalls durch Zusatz von Magnesia beseitigt

Zum Waschen dient eine umgestürzte Flasche mit doppelt durchbohrtem Korke, welcher zwei Röhren trägt; vermittelt der einen läßt man das Wasser ab, durch die andere tritt Luft ein. Zuletzt wird der Ester mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, abgegossen und aus dem Wasserbade rectificirt, wobei man nicht bis auf den letzten Tropfen abdestillirt, da selbst der reinste Ester durch Zersetzung eines geringen Antheiles einen sauren Rückstand hinterläßt. Zweckmäßiger Weise rectificirt man daher denselben nochmals bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur über sehr wenig blankes Natrium.

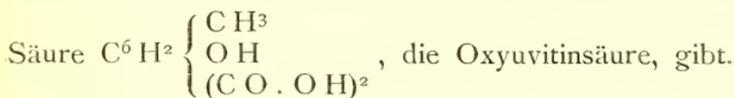
<i>Zusammensetzung:</i>	4 C	48	54,5
	8 H	8	9,2
	2 O	32	36,4
	$C^2 H^3 (C^2 H^5) O^2$	88	100,0

Eigenschaften. Der Essigsäureäthylester ist eine neutrale, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die noch nicht in feste Form gebracht worden ist. Spec. Gew. bei $0^\circ = 0,9101$, bei $15^\circ = 0,898$, Siedepunkt $74,3^\circ$.

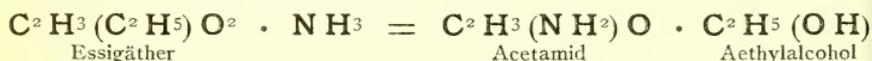
In Betreff der Lösungsverhältnisse nähert sich der Essigäther sehr dem Aether, warmes Wasser nimmt weniger des

ersteren auf als kaltes. Er zeigt in ziemlichem Grade die allgemeine Neigung des Ester, in Säure und Alcohol zu zerfallen, besonders im wasserhaltigen Zustande.

Mit blankem Natrium erhitzt, liefert der Essigäther Natriumessigäther, welcher sich mit Chloroform erhitzt und eine krystallisirbare, in die Classe der aromatischen Körper gehörige

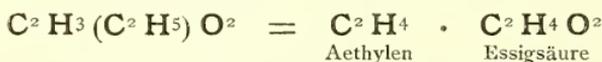


Mit Ammoniak erwärmt liefern die Ester *Amide* und den ihnen entsprechenden Alcohol, z. B.:



Das Acetamid entsteht auch beim Erhitzen von Ammoniumacetat unter Wasseraustritt (§ 206).

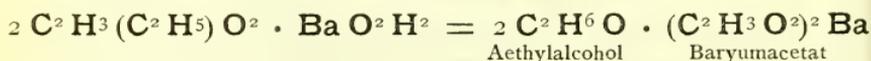
Durch eine zu mässiger Rothglut erhitzte Röhre getrieben, zerfällt der Essigäther der Hauptsache nach in folgender Weise:



In noch höherer Temperatur wird die Essigsäure in Wasser, Kohlensäure, Aceton, Methan zerlegt.

Prüfung. Die Praxis trägt dem Umstande Rechnung, dass die schwierig zu erreichende vollständige Beseitigung der letzten Spuren von Weingeist nicht nothwendig ist und fordert daher von dem Präparate nur ein spec. Gew. von 0,900 bis 0,904. Mit Wasser geschüttelt, wie bei Aether (§ 29) angegeben, zeigt der Ester eine Abnahme von 1 Volum, also 10 pC, wodurch ein Alcoholgehalt von 4 pC angezeigt ist. War der Essigäther aber nicht durch Chlorcalcium entwässert, so wird er eine weit beträchtlichere Volumverminderung erleiden.

Wenn man Barytkrystalle $Ba H^2 O^2 + 8 O H^2$ in 10 Th. heissen Wassers klar gelöst, während einiger Stunden in starker, gut geschlossener Flasche auf 40° erwärmt mit Essigäther stehen lässt, so wird er zerlegt:



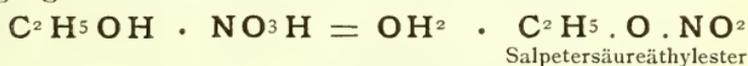
Hatte man vorher bestimmt, wie viel Zehntelnormalsalpetersäure erforderlich ist, um so viel Baryt zu neutralisiren, als in den Ester gegeben wurde, so lässt sich nach der Zersetzung messen, wie viel Barytwasser noch übrig geblieben. Dem ver-

brauchten durch Essigsäure neutralisirten Baryt entspricht der Gehalt des Präparates an Ester.

Geschichte. Graf LAURAGAIS destillirte 1759 aus Kupferacetat gewonnene starke Essigsäure mit Alcohol und erhielt so den Essigäther, was SCHEELE 1782 erst nach Zusatz von Schwefelsäure gelang. PELLETIER bestätigte 1786, dass Essigsäure schon allein den Alcohol, obwohl weniger leicht, in Ester verwandelt.

§ 31. SALPETRIGSÄUREÄTHYLESTER.

Bildung. Die einbasische Salpetersäure NO^3H kann mit einem einwerthigen Alcohol nur einen Ester bilden, also mit Aethylalcohol nur das Aethylnitrat $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}^2$ und eben so die salpetrige Säure NO^2H nur das Aethylnitrit $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$. Wenn Säuren auf Alcohole wirken, so beschränkt sich die Reaction, wie schon (§ 29) erwähnt, nicht auf einfache Aetherification oder Esterbildung. Die Alcohole sind leicht oxydationsfähig und die Salpetersäure ist sehr geneigt, Sauerstoff abzugeben; nothwendig müssen also bei der Vermischung von Salpetersäure mit Alcohol je nach Umständen verschiedene Vorgänge stattfinden. Die einfachste Reaction:

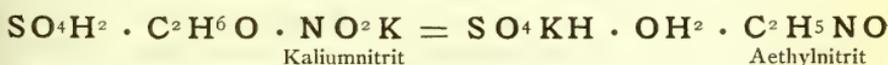


lässt sich nur unter besondern Vorsichtsmassregeln durchführen und das Product derselben, der Salpeterester (Aethylnitrat), verpufft sehr leicht beim Erhitzen über den Siedepunkt (85°)

Das Nitrit, Salpetrigsäureäthylester, kann direct erhalten werden, wenn man Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids zu abgekühltem Alcohol treten lässt:

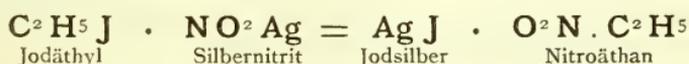


oder indem Schwefelsäure, Alcohol und Kaliumnitrit des Destillation unterworfen werden:



Dieser Ester ist in Wasser wenig löslich, von $0,947$ spec. Gew. bei 0° ; er siedet schon bei $17,50$ und ist weniger haltbar als das Nitrat.

Wird Jodäthyl auf Silbernitrit gegossen, so entsteht ausser etwas Salpetrigsäureäthylester unter sehr lebhafter Einwirkung *Nitroäthan*:



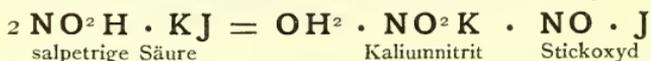
Nitroäthan ist isomer mit Salpetrigsäureäthylester, besitzt aber ein spec. Gew. von 1,058 bei 13° und siedet bei 112° ohne Zersetzung.

Wegen seiner grossen Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit eignet sich der Salpetrigsäureäthylester nicht zur Anwendung in reinem Zustande. Seine weingeistigen Auflösungen sind daher unter dem Namen Spiritus nitri dulcis, *Spiritus aetheris nitrosi*, in die arzneiliche Praxis eingeführt. Diese Präparate stellt man durch Destillation von überschüssigem Weingeist mit Salpetersäure dar, wobei namentlich auch Aldehyd und Essigester in geringer Menge übergehen und Oxalsäure, Kohlensäure nebst zahlreichen andern Producten durch Oxydation des Alcohols entstehen. Salpeterester bildet sich hierbei nicht, da die Salpetersäure zu salpetriger Säure und selbst zum Theil zu Stickoxyd NO reducirt wird.

Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi. Eigenschaften.

Bei der sehr manigfaltigen Art der Einwirkung der Salpetersäure auf den Alcohol je nach ihrer Concentration, ihrem Mengenverhältnisse und der Leitung der Destillation, ist es erforderlich, die gegebenen Vorschriften genau einzuhalten. Pharmacopoea Germanica schreibt vor, 12 Th. Weingeist und 3 reine Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. zu destilliren und 10 Th. übergehen zu lassen. Letztere werden durch Magnesia von Säure befreit, nach 24 Stunden abgegossen und aus dem Dampfbad rectificirt. So erhält man eine Flüssigkeit von 0,84 bis 0,850 spec. Gew., welche ihre schwach gelbliche Färbung und den angenehmen Geruch dem Aethylnitrit verdankt. Sie ist mit Wasser mischbar, weil der Ester schon in 50 Th. Wasser und weit reichlicher in Weingeist löslich ist.

Dass Spiritus aetheris nitrosi unvermeidlich immer wieder sauer wird, selbst bei der Aufbewahrung in kleinern gefüllten Gläsern an kühler Stelle, liegt in der Natur der Sache. Wird derselbe auf eine concentrirte frische Auflösung von Eisenchlorür gegossen, so wird sehr bald so viel salpetrige Säure frei, als erforderlich ist, um an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten jene dunkelbraune Zone zu entwickeln, welche für Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd charakteristisch ist. Wenn ein mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichener, dann getrockneter Papierstreifen mit etwas Spiritus aetheris nitrosi befeuchtet wird, so scheidet sich Jod ab:



Nachdem der Weingeist verdunstet ist, entsteht auf Zusatz von Wasser blaue Jodstärke auf dem Papier.

Unter den in kleinen Mengen neben dem Ester im Spiritus aetheris nitrosi vorkommenden Substanzen lässt sich Aldehyd an der dunkeln Färbung erkennen, welche das Präparat auf Zusatz von Aetznatron annimmt.

Die Darstellung des Spiritus aetheris nitrosi erfordert Vorsicht, indem die Einwirkung bei zu rascher Erwärmung sich bis zu gefährlichster Heftigkeit steigern kann, wie denn concentrirte Salpetersäure in der Kälte zu Weingeist gemischt, nach kurzer Zeit starke Erhitzung herbeiführt.

Die Einwirkung lässt sich mässigen, wenn man die Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure auf Kosten von Kupfer, Eisen oder Stärkemehl vor sich gehen lässt. Setzt man dem Gemenge auf 6 Th. Salpetersäure 1 Th. Metall oder Stärkemehl zu, so bleibt um so mehr Alcohol zur Esterbildung übrig; das Destillat kann also nicht der obigen Vorschrift entsprechen, eignet sich aber sehr wohl zur Gewinnung des reinen Esters. Man lässt zu diesem Zwecke nur so viel übergehen als Salpetersäure genommen wurde und entwässert dieses Destillat nach und nach, bei Winterkälte, mittelst Chlorcalcium.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS scheint den Salpetrigsäureester wenigstens wahrgenommen zu haben und *Spiritus nitri dulcis* oder *dulcificatus* bezeichnete wohl lange Zeit ein Präparat das durch Mischung von Salpetersäure und Weingeist gewonnen, Spuren des Esters enthalten mochte, aber KUNKEL erhielt 1681 zuerst aus dieser Mischung eine aufschwimmende ätherische Flüssigkeit; GEORG M. G. HENKEL lehrte 1761 den Ester durch Destillation darstellen.

§ 32. SALPETRIGSÄUREAMYLESTER.

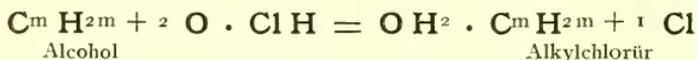
Wenn man nach § 39 dargestelltes Monäthylsulfat mit Kali sättigt und das Kaliumäthylsulfat (äthylschwefelsaures Kalium) mit Salpeter der Destillation unterwirft, so erhält man nicht Salpetrigsäureäthylester, sondern Zersetzungsproducte desselben. Bei gleicher Behandlung des Kaliumamylsulfats $K(C^5H^{11})SO^4$ tritt ebenfalls eine tiefere Zersetzung ein, so dass statt des Salpetrigsäureesters derjenige der salpetrigen Säure $N(C^5H^{11})O^2$ erhalten wird. Man kann ihn auch durch Einleiten von N^2O^3 in Amylalcohol darstellen. Er ist gelblich, von 0,905 spec. Gew. bei $14,5^\circ$, siedet bei 99° , riecht aromatisch, wirkt beklemmend und Kopfweh erregend.

Unter dem Namen *Fruchtäther* finden Ester Verwendung, deren angenehmer Geruch an Obst erinnert. So heisst der Essigsäureamylester $C^2H^3(C^5H^{11})O^2$ *Birnöl*; er siedet bei 140° . Mit demselben ist metamer der Baldriansäureäthylester

$C^5 H^9 (C^2 H^5) O^2$, der bei 135° siedet. Beide Ester können in isomeren Modificationen auftreten. — Unter den Bestandtheilen ätherischer Öle kommen verschiedene Ester vor.

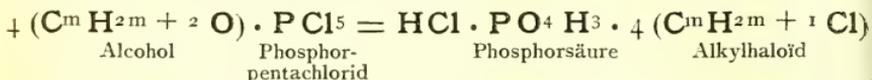
§ 33. AETHYLCHLORÜR.

Bildung. Den Sauerstoffsäuren entsprechend, wirken auch die Wasserstoffsäuren auf die Alcohole ein und bilden die *Alkylhaloide*, die Chlorwassersäure z. B.:

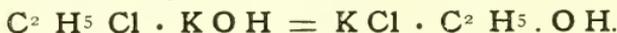


Die Stelle des in der Wasserstoffsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffes wird durch das Alcoholradical eingenommen; auf die Ethane $C^m H^{2m} + 2$ bezogen, erscheinen die Alkylhaloide als einfache Substitutionsproducte ersterer durch Austausch von H gegen Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

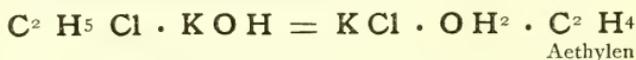
Ebensowenig wie bei der Esterbildung beschränkt sich der Process hier auf die obige einfache Reaction; man kann sie weit vollständiger durchführen, wenn man ein Phosphorhaloid statt einer Wasserstoffsäure benutzt, z. B.



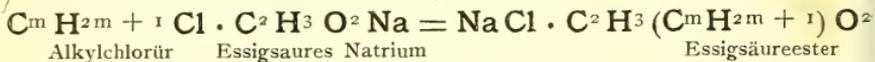
Die Alkylhaloide riechen ätherartig und sind in Wasser wenig löslich; durch weingeistige Alkalien werden sie wie die Ester, doch schwieriger, in Alcohole zurückgeführt:



Hierbei aber greift das Alkali zugleich tiefer ein und bildet unter Umständen viel mehr *Alkylen* (§ 85) als Alcohol:

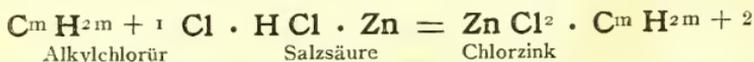


Wirkt ein Alkylhaloid statt des Esters in der Reaction (b) § 90, so entsteht der entsprechende Ester:



und aus diesem Ester kann durch Alkali nach Gleichung (c) § 90 wieder der Alcohol gewonnen werden.

Wenn Wasserstoff im Augenblicke der Entwicklung mit Alkylhaloïden zusammengebracht wird, so bilden sich die Ethane:



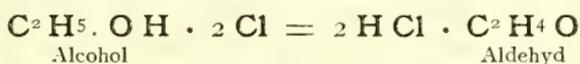
Das Aethylchlorür erhält man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in absoluten Alcohol.

Die Reaction geht auch sehr leicht von Statten, wenn man in zwei Theilen Weingeist von 92 Gewichtsprocenten 1 Th. Zinkchlorid löst, auf 75° erwärmt und trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Bei der erstern Darstellung kann man das Aethylchlorür durch Verdünnung des Gemisches mit Wasser in der Kälte als aufschwimmende Schicht erhalten oder abdestilliren; in diesem Falle, wie bei der zweiten Methode muss durch Abkühlung auf 0° die Verdichtung des Aethylchlorürs herbeigeführt werden.

Dasselbe siedet schon bei 11° und besitzt bei 0° ein spec. Gew. von 0,9214. Zum officinellen Gebrauche würde sich daher nur eine weingeistige Auflösung des Aethylchlorürs eignen. Eine solche hat nicht Aufnahme gefunden, denn der *Spiritus aetheris chlorati* enthält nur geringe Mengen davon.

Darstellung des Spiritus aetheris chlorati. Pharmapoea Germanica lässt ein Gemisch von 6 Th. roher Salzsäure (1,160 bis 1,170 spec. Gew.) und 24 Weingeist auf kleine Stückchen Braunstein giessen, so dass letztere in der sehr geräumig zu wählenden Retorte nicht bedeckt werden. Unter guter Abkühlung lässt man 25 Theile überdestilliren, schüttelt letztere mit etwas gelöschtem Kalk und rectificirt, so dass 21 Th. erhalten werden. Das Präparat muss farblos, nicht sauer, von 0,838 bis 0,842 spec. Gew. sein. Es vereinigt den ätherischen Geruch und aromatischen süsslichen Geschmack des Aethylchlorürs und seiner Chlorderivate mit den bezüglichlichen Eigenschaften des Weingeistes.

Der erste Angriff der Salzsäure auf den Weingeist kann wohl etwas Aethylchlorür erzeugen, alsbald aber wird sich daselbe durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff weiter verändern und zugleich auch der Alcohol vom Chlor angegriffen werden:



Im Aldehyd beginnt sofort Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor. Die geringsten Temperaturänderungen oder sonstige Unterschiede in der Durchführung der Destillation müssen, wie leicht ersichtlich, im Stande sein, dem Processe bald diese, bald jene Richtung zu geben, so dass das Präparat keine unveränderliche Zusammensetzung bieten kann, selbst wenn genau nach Vorschrift gearbeitet wird.

Prüfung. Weingeistige Silbernitratlösung muss sich mit Spiritus aetheris chlorati klar mischen; man kann das Chlor als Chlorsilber nachweisen, nachdem man das Präparat mit

weingeistigem Ammoniak digerirt und dann im Wasserbade zur Trockne verdampft hat. Der geringe Rückstand enthält nun etwas Salmiak, dessen Anwesenheit man durch Silbernitrat erkennt. Auf Salpetrigsäureester kann nach § 31 durch Nachweisung der salpetrigen Säure geprüft werden.

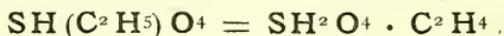
Geschichte. Schon BASILIUS VALENTINUS behandelte Weingeist mit Salzsäure und erhielt ohne Zweifel Auflösungen von Aethylchlorür in Alcohol. ROUELLE, stellte es 1759 durch Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist dar und schied es mit Wasser ab. WOULFE (1767) erhielt es durch Einleiten von Salzsäuregas in Weingeist.

Derartige Präparate waren als leichter Salzäther bekannt. Die Vorschrift von WESTRUMB (1782), nämlich Destillation von Weingeist, Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure lieferte den „schweren Salzäther“. In der That kommt mehreren Substitutionsproducten, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alcohol entstehen, ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,5 zu. Die Bezeichnung Spiritus aetheris chlorati hätte demnach einem vorzugsweise Aethylchlorür enthaltenden Präparate gelassen werden und nicht auf die chlorirten Producte übertragen werden sollen. Die obige Vorschrift stammt im wesentlichen von SCHEELÉ her (1782).

§ 34. AETHYLENDICHLORÜR.

Elaylchlorid. Liquor hollandicus.

Bildung. Das Alkylen des Aethyls, das *Aethylen* $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$, kann einfacher als nach § 29 durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alcohol gewonnen werden, wenn man weit mehr von ersterer anwendet, als zur Aetherbildung erforderlich ist. Mischt man allmählig 6 Th. Schwefelsäure zu 1 Th. Weingeist und erwärmt die Flüssigkeit in einem geräumigen Kolben, so zerfällt das anfangs auftretende Monalkylsulfat (Weinschwefelsäure) in Säure und Aethylen:



Wie bei der Darstellung des Aethers kann auch hier bei guter Leitung der Destillation und geregelterm weiterem Zuflusse von Weingeist und Säure die Entwicklung längere Zeit hindurch fortgehen. Immerhin zeigt schon die dunkle Färbung, welche der Kolbeninhalt annimmt, so wie das Auftreten von CO^2 und SO^2 , dass noch andere Zersetzungen nebenher laufen.

Das Aethylen, auch *Elayl* oder *ölbildendes Gas* genannt, kann durch Druck und möglichst starke Abkühlung zu einer

Flüssigkeit verdichtet werden. Es riecht nicht eben angenehm und wirkt schädlich auf den Organismus.

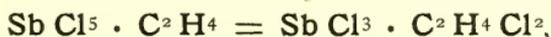
Die Alkylene entstehen, wie das Aethylen zeigt, aus den Alkoholen durch Wasserentziehung, welche auch durch Zinkchlorid oder sogar bei den nicht flüchtigen Alkoholen durch einfaches Erhitzen derselben erreicht werden kann. Unter sich bilden die Alkylene der einwerthigen Alkohole die homologe Reihe $C^n H^{2n}$, welche mit dem Namen der *Olefine* belegt wird.

Die Olefine vereinigen sich leicht mit Brom und mit Chlor zu schweren, mit Wasser nicht mischbaren „*öligen*“ Flüssigkeiten.

Darstellung des Aethylendichlorürs, Aethylenum chloratum.

Aethylen und Chlor, beide getrocknet, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im Sonnenlichte, unter Erwärmung.

Leitet man durch geschmolzenes Antimonchlorür $Sb Cl_3$ bei ungefähr $80 - 90^\circ$ gleiche Volumina Aethylen und Chlor, so destillirt Aethylendichlorür über. Das Antimonchlorid nimmt nämlich leicht Cl_2 auf, überträgt dasselbe aber sofort an das Aethylen:

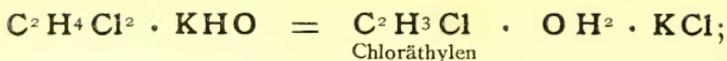


so dass sich der Process sehr lange fortführen lässt; die Ausbeute bleibt aber immer sehr gering.

Das übergegangene Chlorür wird mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat, gewaschen und rectificirt.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 C	24	2 Vol. C	1,658
	4 H	4	4 „ H	0,277
	2 Cl	71	2 „ Cl	4,906
	$CH^2 Cl \cdot CH^2 Cl$	99	2 Vol. .	6,841
			1 Vol. Aethylendichlorür	3,420

Eigenschaften. Das Aethylendichlorür ist eine farblose, sehr bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit von $1,280$ spec. Gew. bei 0° und $1,247$ bei 18° ; bei 85° siedend, mit grün gesäumter Flamme brennend. Mit Wasser mischt es sich nicht, wohl aber mit Aether und Alcohol. Es verändert Lakmuspapier nicht und wird beim Schütteln mit weingeistiger Silbernitratlösung nicht getrübt. Zur Nachweisung des Chlors im Aethylendichlorür dient sein Verhalten beim Erwärmen mit weingeistigem Kali:



das Chloräthylen (Vinylchlorid), erst bei -18° flüssig, entweicht.

Prüfung. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure darf das Aethylendichlorür selbst bei 80° nicht gefärbt werden; ein Gehalt an Chloroform hat Erhöhung des specifischen Gewichtes zur Folge und lässt sich durch die § 37 angegebenen Reactionen nachweisen.

Aethylidendichlorür erniedrigt umgekehrt das specifische Gewicht des Aethylendichlorürs.

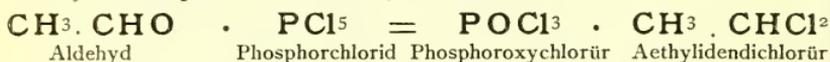
Geschichte. Das Aethylengas scheint schon 1669 von BECHER, bestimmter aber 1779 von INGENHOUSSE wahrgenommen worden zu sein. Seine Verbindung mit Chlor entdeckten 1795 DEIMAN, PAETS VAN TROOSTWIJK, BONDT und LAUWERENBURGH in Amsterdam, weshalb das Aethylendichlorid den Namen Oel der holländischen Chemiker, Liquor hollandicus erhielt. FOURCROY nannte demgemäss das Aethylen Gaz oléfiant; dass letzteres nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, hatten die 4 Holländer festgestellt. Seit 1849 wurde das Aethylendichlorür durch englische Chirurgen als Anaestheticum in die Praxis eingeführt.

§. 35. AETHYLIDENDICHLORÜR.

Dichloräthan. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

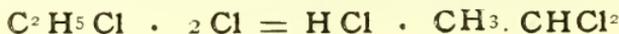
Darstellung. Im Aethylen sind die Atomgruppen $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$ anzunehmen; von einem procentisch gleich zusammengesetzten Körper, welcher der Formel $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}$ entspräche, müssten offenbar andere Eigenschaften zu erwarten sein. Dieses nicht isolirte Radical ist mit dem Namen *Aethyliden* belegt worden; seine Verbindungen unterscheiden sich thatsächlich von den entsprechenden Derivaten des Aethylens.

Wenn man Aldehyddampf langsam zu stark abgekühltem Phosphorchlorid treten lässt und nach Beendigung der Einwirkung das Gemisch der Destillation unterwirft, so erhält man unter 90° hauptsächlich Aethylidendichlorür:



die Krystalle des Phosphorchlorids schmelzen und sieden bei 148° , das Phosphoroxychlorür kocht erst bei 110° ; das Aethylidendichlorür kann daher leicht abdestillirt werden.

Auch aus Aethylchlorür entsteht durch vorsichtig gemässigte Einwirkung von Chlor dieselbe Verbindung in reichlicher Menge:



Im Sonnenlichte oder bei grossem Ueberschusse von Chlor finden mit grösster Heftigkeit weitergehende Reactionen statt.

Das bei guter Abkühlung gesammelte Aethylidenchlorür wird durch Waschen mit wenig Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Kalkhydrat entsäuert, mit Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. — Die Reindarstellung des Aethylidenchlorürs wird sehr erschwert durch das gleichzeitige Auftreten verwandter Chlorsubstitutionsproducte.

Zusammensetzung. Procentisch gleich dem Aethylendichlorür.

Eigenschaften. Dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit von $1,174$ spec. Gew. bei 17° ; bei 60° siedend, mit Wasser nicht mischbar. Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylidendichlorür dadurch, dass es schon im Dunkeln unter Salzsäurebildung Chlor aufnimmt; Chloroform wird nur im Sonnenlichte von Chlor angegriffen.

Ferner unterscheidet sich das Chloroform durch die § 37 angegebenen Reactionen. — Das Aethylidenchlorür weicht durch specifisches Gewicht und Siedepunkt ab.

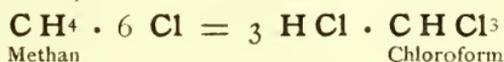
Geschichte. Bei der weitem Chlorirung des Aethylchlorürs entstehen, wie oben angedeutet, neben oder nach dem Aethylidendichlorür auch $\text{CH}^2\text{Cl} \cdot \text{C Cl}^3$, bei 102° siedend und $\text{CHCl}^2 \cdot \text{C Cl}^3$, Pentachloräthan, bei 158° siedend. Gemenge aller drei Substanzen und wohl noch anderer waren seit 1850 als *Aether anaestheticus* im Gebrauch. Dieses Präparat zeigte $1,6$ spec. Gew. und $110^\circ - 130^\circ$ Siedepunkt; es ist jetzt verdrängt durch Chloroform und das 1870 von LIEBREICH empfohlene Aethylidendichlorür. Letzteres war 1857 von WÜRTZ, 1858 von GEUTHER zuerst dargestellt worden.

§ 36. CHLOROFORM.

Trichlormethan. Formyltrichlorid.

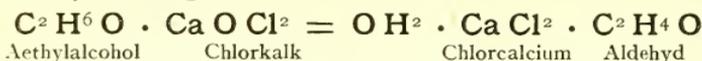
Bildung. Das Chloroform ist eines der Producte der Einwirkung des Chlors auf Methan und seine Derivate, aber auch die entsprechenden Aethanverbindungen und noch sehr viele andere organische Körper vermögen unter verschiedensten Umständen Chloroform zu liefern.

Am einfachsten ist seine Entstehung aus dem Grubengas (Sumpfgas, Methan):

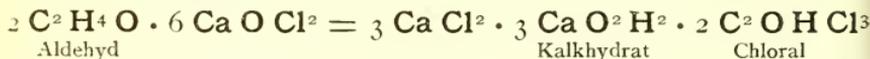


Wie das freie Chlor wirkt auch der Chlorkalk z. B. auf die Alcohole. Wird Aethylalcohol mit Chlorkalk destillirt, so treten nach einander hauptsächlich folgende Reactionen ein:

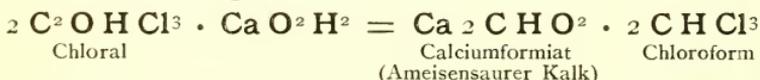
(a) Aldehydbildung



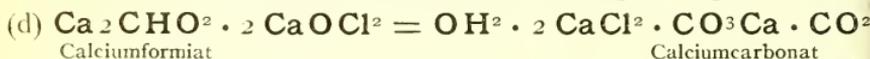
(b) Chloralbildung:



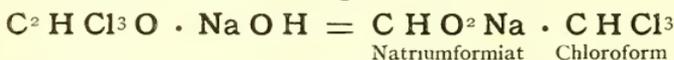
(c) Chloroformbildung:



Nebenbei wird auch wohl das Formiat bei Überschuss von Chlorkalk unter Kohlensäureentwicklung zerlegt:



Darstellung. Das nach p. 110 gewonnene Chloral kann durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in kurzer Zeit in feste Form, Metachloral, übergeführt und nach dem Zerreiben durch Erwärmen mit Natronlauge zersetzt werden:



In grösstem Masstabe jedoch erhält man das Chloroform durch Destillation von reinem Weingeist in der Stärke von 86 Gewichtsprocenten Alcohol mit gutem Chlorkalk, der nicht weniger als 25 pC actives Chlor (§ 260) enthalten darf. Derselbe wird nach und nach mit heissem Wasser zu gleichmässigem Brei angerieben, in eine sehr geräumige Blase gegeben und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur unter Umrühren allmählich der Weingeist beigemischt.

Bei richtiger Leitung der Destillation geht alles Chloroform ohne Feuerung über und die Temperatur hält sich bei 70° bis 73°. In höherer Temperatur verläuft die Einwirkung unter Aufbrausen sehr stürmisch und gibt leicht andere Producte. 4 Theile Weingeist, 30 Chlorkalk, 100 Wasser sind passende Verhältnisse, welche im besten Falle 2,8 Theile Chloroform zu liefern vermögen. Das Destillat bildet zwei Schichten; die untere wird mittelst des Scheidetrichters getrennt, wenn nöthig mittelst kleiner Mengen wässriger Sodalösung entsäuert, durch wiederholtes Schütteln mit gepulvertem Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbade rectificirt.

Zusammensetzung.

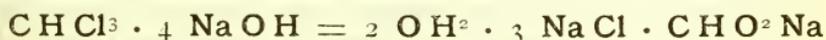
C	12	10,0	1 Vol. C	0,829
H	1	0,8	1 „ H	0,069
3 Cl	<u>106,5</u>	<u>89,2</u>	3 „ Cl	<u>7,350</u>
CHCl³	119,5	100,0	2 Vol. Chloroformdampf	8,248
			1 „ „	4,124

Eigenschaften. Chloroform ist eine farblose, eigenthümlich riechende und schmeckende Flüssigkeit von 1,525 sp. G. bei 0°, 1,500 bei 15°, bei 60,5° siedend. In sehr niedriger Temperatur kann es zum Erstarren gebracht werden und schmilzt bei -70° wieder. Ein brennender Holzspan, den man in Chloroformdämpfe einführt, verlöscht; mit Chloroform gemischter Weingeist brennt mit stark russender Flamme.

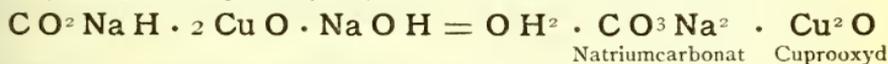
Das Chloroform löst sich erst in 200 Theilen Wasser und nimmt seinerseits nur sehr wenig des letztern auf. Mit den meisten flüssigen Alkoholen und ihren Derivaten mischt sich das Chloroform in jedem Verhältnisse; es löst die in Alcohol oder in Aether leicht löslichen Körper noch reichlicher als diese beiden Flüssigkeiten.

Aehnlich wie der Alcohol im Stande ist, mit Choral und einigen Salzen zusammen zu krystallisiren, so scheint auch das Chloroform wenigstens z. B. mit Cinchonidinhydrochlorat eine Verbindung eingehen zu können.

Erwärmt man wässrige Chloroformlösung oder etwas Chloroform selbst mit alkalischem Kupfertartrat (Vorschrift dazu bei Traubenzucker), so bildet sich eine Spur von Natriumformiat:



Das letztere veranlasst dann die Abscheidung von rothem Cuprooxyd (Kupferoxydul):



Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt, zeigt das nachher wieder klar aufschwimmende Chloroform weder Erhitzung noch Färbung; setzt man einige Tropfen wässriger Lösung von Kaliumbichromat bei, so findet keine Reduction desselben zu grünem Chromoxyd statt.

Kalium und Natrium greifen selbst bei 60° das Chloroform nicht an; wird es mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt, so entsteht sehr bald Salmiak.

Bei der Darstellung des Chloroforms mischen sich dem-

selben, wenn nicht die richtige Temperatur eingehalten wird, andere Chlorsubstitutionsproducte bei, welche zur Zersetzung geneigt sind; ein in dieser Weise verunreinigtes Chloroform nimmt daher besonders im Sonnenlichte und bei Zutritt von Feuchtigkeit leicht Chlorgeruch oder den ähnlichen Geruch des Phosgengases COCl_2 und saure Reaction an. Reines Chloroform scheint unter solchen Umständen, obwohl sehr viel langsamer, doch auch allmählich ähnlichen Zersetzungen zu unterliegen; für sich im geschlossenen Rohre wochenlang auf 100° erhitzt, verändert es sich nicht.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass das Chloroform durch einen geringen Gehalt an Alcohol auffallend viel haltbarer wird, so dass jetzt ein Chloroform mit ungefähr $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ pC Alcohol in der Praxis eingebürgert ist; das spec. Gew. des Präparates sinkt dadurch auf $1,490$ bei 15° und der Siedepunkt steigt auf 62° .

§ 37.

Prüfung. Die erwähnte geringe Menge Alcohol reicht hin, um beim Schütteln des Chloroforms mit wenig Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure die Grünfärbung infolge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd hervorzurufen.

Das mit gleich viel Weingeist verdünnte Chloroform soll Lakmus nicht verändern und beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bei tagelangem Verweilen auf concentrirter Schwefelsäure unter gelegentlichem sanftem Umschwenken des Probeglasses darf das Chloroform auch der obersten Säureschicht keine Färbung mittheilen. Ist dieses in geringem Grade der Fall, das Chloroform aber sonst richtig beschaffen, so kann es von den Verunreinigungen, welche die Färbung veranlassen, befreit werden, indem man es wiederholt mit reiner concentrirter Schwefelsäure schüttelt.

Uebergießt man das Chloroform mit wässriger Silbernitratlösung und erwärmt ganz gelinde, so dass das erstere langsam abdunstet, so darf in der Silberlösung keine Veränderung erfolgen; durch eine weisse Trübung würde Salzsäure, durch Reduction des Silbers Aldehyd angezeigt werden.

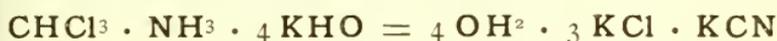
Mischt man weingeistige Silbernitratlösung mit Chloroform, so kann krystallinisches Silbernitrat niederfallen, welches sich vom Chlorsilber leicht unterscheidet, indem ersteres von mehr Weingeist gelöst wird.

Enthält das Chloroform freies Chlor, so nimmt es beim Schütteln mit Jodkalium, das in 20 Theilen Wasser gelöst ist, od mit schön violetter Farbe auf.

Durch das zerstreute Licht wird alcoholhaltiges Chloroform nicht verändert.

Zur *Nachweisung* des Chloroforms können folgende Reactionen dienen:

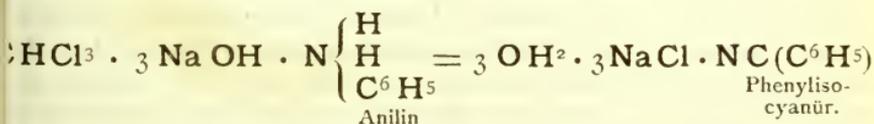
a) Bildung von *Cyankalium*, wenn Chloroform mit Ammoniak und etwas festem Aetzkali geschüttelt oder besser während einiger Stunden in zugeschmolzener geräumiger Röhre im Wasserbade erwärmt wird:



Man giesst die Flüssigkeit ab, fügt ein wenig Eisenvitriol obst einer Spur Eisenchlorid zu und übersättigt mit Salzsäure, worauf sich nach kurzem Stehen in gelinder Wärme Flocken von Berlinerblau ausscheiden. Oder man kann auch die cyankaliumhaltige Flüssigkeit mit etwas Schwefelammonium zur Trockne erdampfen, den Rückstand mit wenig Wasser aufnehmen, mit Salzsäure schwach übersättigen und filtriren. In der ablaufenden Flüssigkeit ist Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine blutrothe Farbe annimmt.

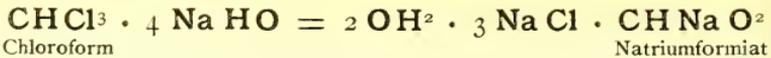
b) Die Bildung von *Schwefelcyanammonium* findet statt, wenn man Chloroform nur kurze Zeit in geschlossener Röhre der in einem fest verschlossenen Glase mit weingeistigem Schwefelammonium erhitzt. Die Flüssigkeit wird eingedampft und wie in (a) geprüft.

c) Wenn Chloroform mit Natron und einem Alkylamin § 22) behandelt wird, so entsteht statt des Kaliumcyanürs das entsprechende Alkylisocyanür (Isonitril). Wenn man z. B. der wässrigen Chloroformlösung weingeistiges Aetzkali oder Aetzatron und Phenylamin (Anilin) zusetzt, so entsteht bei gendem Erwärmen Phenylisocyanür:



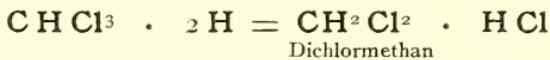
Das letztere ist an seinem durchdringenden, aromatischen und betäubenden Geruch kenntlich; es ist eine blaugrüne, schillernde bei 160° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit von bitterem Geschmacke, im Schlunde das Gefühl des Erstickens hervorrufend.

d) Mit alcoholischer Alkalilösung erwärmt setzt sich das Chloroform in folgender Weise um:

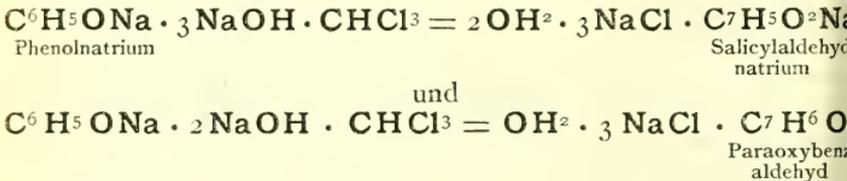


Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Alcohols unter Zusatz von Wasser erkennt man in der neutralisirten kalten Flüssigkeit das *Chlornatrium* mittelst Silbernitrat; wird das Filtrat erwärmt, so tritt Reduction des Silbers auf Kosten der *Formiates* ein.

e) Durch Wasserstoff kann man das Chloroform in Dichlormethan (Methendichlorür, Bichlorformafer), eine dem Aethylenchlorür ähnlich riechende, bei 40° siedende Flüssigkeit verwandeln, wobei auch *Salzsäure* entsteht, welche in der wässrigen Schicht zu erkennen ist, wenn man Chloroform mit Zink und verdünnter Schwefelsäure stehen lässt:



f) Wenn man bei 50° in 6 Th. Wasser 2 Th. Phenol und 4 Th. festes Aetznatron auflöst und nach und nach unter Schütteln 3 Th. Chloroform zusetzt, so entstehen unter bedeutender Erwärmung, welche gemässigt werden muss, hauptsächlich die beiden isomeren Aldehyde der Salicylsäure und der Paraoxybenzoesäure:



Die Flüssigkeit nimmt violette, zuletzt rothe Farbe an, welche vermuthlich auf der Bildung von Rosolsäure $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}$ beruht. Nachdem das unzersetzte Chloroform abdestillirt ist, wird die Flüssigkeit angesäuert, worauf sich das Salicylaldehyd als röthliche ölige Schicht daraus erhebt. Der untern wässrigen Schicht kann man mit Aether das Paraoxybenzaldehyd entziehen und es aus heissem Wasser umkrystallirt in schwach aromatischen bei 116° schmelzenden Nadeln erhalten. Der liebliche Geruch des Salicylaldehyds ist derjenige der Blüten von *Spiraea Ulmaria*; er ist bei weitem weniger durchdringend als der unter c) erwähnte Geruch des Phenylcyanürs.

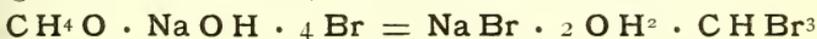
Geschichte. LIEBIG entdeckte 1831 das Chloroform, indem er Chloral mit Kali zersetzte; fast gleichzeitig wurde es auch ganz selbstständig, bevor LIEBIG'S Arbeit bekannt war, von SOUBEIRAN in Paris durch Destillation von Chloralkalilösung mit Weingeist erhalten. Auch von GUTHRIE in New-York scheint das Chloroform zu derselben Zeit bemerk

orden zu sein. DUMAS stellte dessen Zusammensetzung 1834 fest und gab ihm den Namen. Es wurde erst von 1847 an allgemeiner bekannt, als SIMPSON in Edinburgh seine einschläfernde Wirkung zu chirurgischen Zwecken nutzbar machte.

§ 38.

BROMOFORM.

Diese äusserst angenehm, dem Chloroform ähnlich riechende bei 152° siedende Flüssigkeit von 2,9 sp. G. bei 12° entsteht unter anderem bei Einwirkung von Brom auf Methylalcohol bei Gegenwart von Alkalien, z. B.



Das Bromoform erstarrt bei — 9° zu farblosen Krystallen; seine Dampfdichte beträgt nicht weniger als 8,63. Es ist noch nicht in die Praxis eingeführt worden.

JODOFORM.

Trijodmethan. Formyltrijodid.

Bildung. Diese Verbindung entsteht in ausserordentlich seltenen Fällen bei der Einwirkung von Jod und ätzenden oder chlorsauren Alkalien auf Ethane und ihre Derivate, z. B.:



Allein der Process verläuft nicht in dieser Einfachheit, indem sich unter andern Producten auch Ameisensäure, Essigether, jodsaures Natrium bilden, so dass die Ausbeute an Jodoform weit geringer ausfällt, als obige Gleichung verspricht.

Auch Zuckerarten, Dextrin, Eiweiss und viele andere organische Körper sind im Stande, Jodoform zu erzeugen.

Darstellung. In einer Auflösung von 2 Th. krystallisirten chlorsauren Natriums (Soda) in 10 Wasser setzt man 1 Th. Weingeist, erwärmt auf 70° und trägt nach und nach 1 Th. gepulvertes Jod ein. Bei langsamer Abkühlung schießt das Jodoform in kleinen, gegen 20 Procent des verbrauchten Jods betragenden Krystallen an. Diese werden ausgewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit weder Jodnatrium noch Jodat (nach 242 zu erkennen) enthält und durch Pressen zwischen Papier, zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

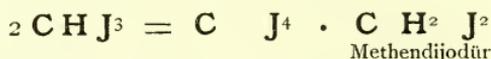
Die Mutterlauge liefert möglicherweise noch mehr Krystalle, nachdem der nicht verbrauchte Weingeist davon abgezogen ist; sie wird weiterhin auf Jodnatrium und dieses z. B. zu Jodblei

verarbeitet, wenn man nicht von vornherein statt der Soda Kaliumbicarbonat anwendet, um Jodkalium als Nebenproduct zu gewinnen. Auch kann man der Mutterlauge wieder Soda und Weingeist zufügen, sie auf 70° erwärmen und eine eben hinreichende Menge Chlor einleiten, um das Jod frei zu machen, worauf dasselbe erneute Ausbeute an Jodoform liefert, welche dann im ganzen 50 pC des in Arbeit genommenen Jods übersteigen kann.

<i>Zusammensetzung.</i>	C	12	3 ₁₀
	H	1	O ₃
	3 J	<u>381</u>	<u>96,37</u>
	CHJ³	394	100,0

Eigenschaften. Die gelben Krystalle des Jodoforms, von ungefähr 2,0 specifischem Gewicht, gehören dem hexagonalen System an; aus verdünnten Flüssigkeiten erhält man sie oft in microscopischen sechsstrahligen Gruppen. Das Jodoform besitzt einen safranartigen, sehr stark an Gefäßen haftenden Geruch; seine alcoholische Lösung schmeckt unangenehm süßlich. Obwohl erst bei 120° schmelzend, verdunstet das Jodoform schon bei mittlerer Temperatur ganz erheblich, sehr rasch bei 100° und lässt sich mit Wasserdämpfen, nicht für sich, ohne Zersetzung destilliren. Rasch für sich erhitzt gibt es Jod aus. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Chloroform und den mit diesem mischbaren Flüssigkeiten. Doch erfordert es gegen 80 Theile kalten und etwa 10 kochenden Weingeistes und 20 Th. kalten Aethers zur Lösung.

Bei 150° in geschlossenem Rohre scheint eine Zersetzung, zunächst in folgender Richtung, einzutreten:



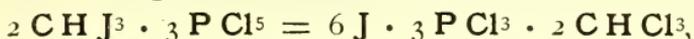
doch scheidet sich sehr bald auch Jod ab. Das Methendijodür, (Methylenjodid), eine gelbliche, bei 2° krystallisirende, bei 180° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 3,3 sp. G., lässt sich in dieser Weise gewinnen, nicht aber der Jodkohlenstoff.

Leichter entsteht das Methendijodür, wenn man Jodoform mit Jod auf 150° erhitzt, oder wenn man es mit weingeistiger Kalilösung kocht. Wässerige Aetzlauge greift selbst beim Kochen das Jodoform nicht an.

Auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Jodoform oder Chloroform entsteht Methendijodür:

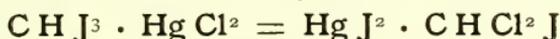


Ein trockenes Gemenge von Jodoform und Phosphorchlorid zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung von Chloroform, wohl kaum in folgender einfacher Weise:



dem auch wohl CHCl_2J , Chlorjodoform, entsteht.

Dieses bildet sich bei der Destillation von Jodoform mit Quecksilberchlorid, oder beim Erhitzen der ätherischen Lösungen beider Substanzen auf 150° :



Chlorjodoform ist eine farblose Flüssigkeit von 2_{40} sp. G. bei $21_{,5}^\circ$, bei 131° siedend; an der Luft färbt sie sich durch Austritt von Jod.

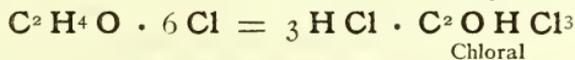
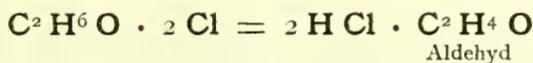
Durch Einwirkung von Brom auf Jodoform entsteht flüssiges Bromjodoform CHBr_2J , das bei 0° zu farblosen Krystallen erstarrt.

Mit Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Silber erhitzt, wird das Jodoform zersetzt; beim Zusammenreiben mit Kalium oder Natrium erfolgt Explosion.

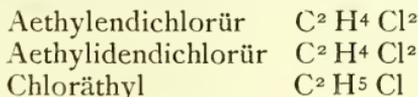
Geschichte. SÉRULLAS entdeckte 1822 das Jodoform und hielt es, die so äusserst geringe Menge Wasserstoff übersehend, für Jodkohlenstoff; DUMAS erkannte 1834 seine Zusammensetzung richtig und benannte es demgemäss. BOUCHARDAT empfahl es zuerst (1837) zu medicinischer Anwendung.

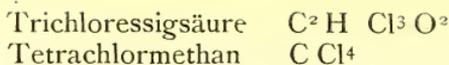
§ 39. CHLORALHYDRAT.

Bildung. Wie nach § 36 Gleichung a und b durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alcohol zuerst Aldehyd und dann Chloral entsteht, so ist dieses auch der Fall, wenn statt des Chlorkalks Chlorgas angewendet wird:



Der Vorgang bleibt aber keineswegs auf diese einfache Reaction beschränkt (und durch directe Einwirkung von Chlor auf Aldehyd wird nicht einmal Chloral erhalten), sondern es bilden sich auch noch andere Chlorsubstitutionsproducte, z. B.:





Auch wenn Chlor auf Kohlenhydrate einwirkt, tritt Chloral auf.

Das Chloral ist eine bei 99° siedende Flüssigkeit von $1,502$ sp. G. bei 18° ; es besitzt einen durchdringenden Geruch und seine Dämpfe greifen die Augen sehr stark an. Mit der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, erstarrt es nach einigen Tagen zu *Metachloral*, einer porcellanartigen Masse, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist, im übrigen die chemischen Eigenschaften des Chlorals unverändert besitzt. Bei der Destillation für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure geht das Metachloral in Chloral zurück, aber dieses wird ohne äussere Veranlassung sehr bald wieder fest.

Mischt man das Chloral mit wenigen Procenten Wasser, so entsteht eine Lösung, in welcher sich bald Metachloral bildet. Werden aber zu 100 Th. Chloral 12 Th. Wasser auf einmal gegeben, so erstarrt es zu Krystallen von Chloralhydrat.

Darstellung. Trockenes Chlorgas wird ununterbrochen, aber langsam während einiger Wochen in Weingeist von mindestens 94 Gew.-Procenten geleitet, zuletzt unter Erwärmung auf 60° , bis die Salzsäureentwicklung nachlässt.

Das mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure vermischte Rohproduct wird alsdann durch Erwärmen in kupfernen, verbleiten und mit Rückflusskühler versehenen Blasen von Chlor und Salzsäure befreit; hierauf destillirt zwischen 95 und 100° das Chloral ab. Dasselbe wird rectificirt, in Glasgefässen aufgefangen und in das Hydrat übergeführt.

Indem man 12 pC. Wasser zu dem wasserfreien Chloral gibt, trägt man Sorge, die Temperatur auf 45° zu bringen, worauf erst bei Abkühlung auf etwa 35° die Ausscheidung lockerer Krystalle des Hydrates beginnt, so dass der alsdann noch flüssige Theil abgegossen werden kann, um dichtere, bei manchen Käufern beliebtere Krusten zu erhalten. Vollständig rein fällt das Chloralhydrat aus, wenn man es schliesslich aus warmem Benzin oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

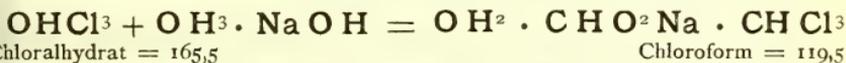
Wird das Moleculargewicht des Weingeistes = 48 gesetzt, so würden daraus $165,5$ Chloralhydrat hervorgehen können, wenn keine Nebenproducte entstanden. Bei der Fabrication im grossen wird kaum so viel Chloralhydrat gewonnen, als man Alcohol verbraucht.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 C	24,10	}	147,15	89,13
	O	16,10				
	H	1,10				
	3 Cl	106,15				
	OH ²	18,10				
3 C₂COH + OH² oder CCl₃CH(OH)²		165,15				100,00

Eigenschaften. Die Krystalle des Chloralhydrates gehören in monoklinischen System an und sind ausgezeichnet spaltbar. Sie schmelzen unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 58° zu einer Flüssigkeit von 1,575 spec. Gew., welche bei 46° wieder erstarrt. Die Krystalle zerfallen bei 78° in Chloral und Wasser; ersteres liefert, besonders noch in Gesellschaft von Wasser, nicht brennbare Dämpfe. Bei 0° löst 1 Theil Wasser 2 Theile Chloralhydrat unter Erkältung einer anfangs neutralen Flüssigkeit von eigenthümlichem scharfem Geschmacke, welcher bei Verdünnung verschwindet, bald der Gehalt der Auflösung auf etwa 1/300 sinkt. Die Krystalle werden auch aufgenommen von allen flüssigen Pflanzenwasserstoffen, Alcoholen und Aetherarten, von ätherischen und fetten Oelen. Von Schwefelkohlenstoff bedarf das Chloralhydrat bei 17° ungefähr 45 Th. zur Lösung, bei 45° nur 4 Theile; diese Flüssigkeit enthält mehr Wasser in klarer Lösung, Schwefelkohlenstoff allein aufzunehmen vermag.

Es scheint keine Flüssigkeit zu geben, in welcher Chloralhydrat unlöslich wäre. Auf Wasser kreisen seine Stückchen wie Campher.

Die § 36 erwähnte Zersetzung des Chlorals durch Alkalien geht genau nach jenem Schema vor sich, wenn reines Chloralhydrat z. B. mit Aetznatron erwärmt wird:

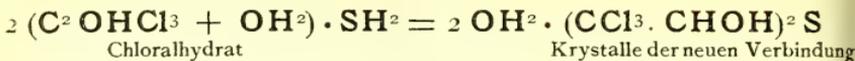


165,5 : 119,5 = 100 : 72,2; d. h. 100 Chloralhydrat liefern 72,2 Chloroform, welche Menge, in Grammen ausgedrückt, bei 20° einem Volum von 48,1 ccm entspricht, da das specifische Gewicht des Chloroforms = 1,50.

Das Chloralhydrat wird auch zersetzt beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewichte Glycerin auf ungefähr 200°; neben Chloroform geht bei 82° siedender senfölgartig riechender Schwefelsäureallylester CH (C³H⁵) O² über.

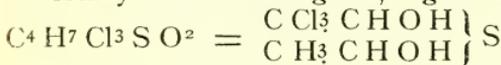
Eine Lösung von 3 Th. Chloralhydrat in 1 Wasser gibt bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff nach einer Stunde

infolge nachstehender Reaction farblose Krystalle von mercaptanähnlichem Geruche:



Letztere lösen sich in Alcohol, Aether, Chloroform. Schwefelkohlenstoff, werden aber durch Wasser zersetzt.

Wird Schwefelammonium jener Chloralhydratlösung zugesetzt, so entstehen rothe oder rothbraune amorphe Niederschläge unter Ausscheidung von Schwefel; durch frisches Kaliumsulfhydrat entstehen, jedoch höchstens bis 3 pC des angewendeten Chloralhydrates betragend, gut ausgebildete Rhomboëder:



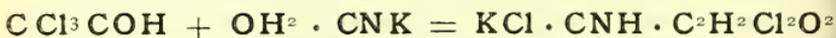
Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die krystallisirbare *Urochloralsäure* (vermuthlich $\text{C}^7 \text{H}^{12} \text{Cl}^2 \text{O}^6$) auf.

Bringt man eine concentrirte Auflösung von Chloralhydrat mit Silbernitrat zusammen, so tritt im Dunkeln, aber nur sehr langsam, Reduction des Silbers ein, durch Gegenwart von Ammoniak wird sie rasch hervorgerufen. Beim Schütteln einer Auflösung von 3 Chloralhydrat in 1 Wasser mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit findet eine Vereinigung beider Verbindungen statt. Auch mit Cyanwasserstoff tritt das Chloralhydrat bei anhaltender Erwärmung auf 120° zu einer gleichfalls krystallisirenden beständigen Verbindung zusammen.

In allen diesen und in noch andern Beziehungen verhält sich das Chloral wie ein Aldehyd; in $\text{CH}^3 \cdot \text{CHO}$ hat Austausch von H^3 gegen Cl^3 ohne Aenderung der Aldehydnatur stattgefunden. Sowie das Aldehyd durch Oxydation in $\text{CH}^3 \text{COOH}$, Essigsäure, übergeht, so liefert das Chloralhydrat leicht Trichloressigsäure $\text{CCl}^3 \text{COOH}$.

Man setzt zu diesem Zwecke das Chloralhydrat mit 3 Theilen rauchender Salpetersäure während einiger Tage dem Sonnenlichte aus und destillirt die bei 195° siedende chlorirte Säure ab, oder man mischt allmählich unter Abkühlung concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumpermanganat, worauf trichloressigsäures Kalium $\text{C}^2 \text{Cl}^3 \text{O}^2 \text{K}$ entsteht.

Gibt man vorsichtig zu 2 Th. Cyankalium, welche mit absolutem Alcohol zerrieben werden, 5 Th. Chloralhydrat in weingeistiger Lösung, so entweicht Blausäure unter Bildung von Dichloressigsäure:



Wird die Mischung erwärmt bis die Einwirkung aufhört und mit Wasser verdünnt, so scheidet sich Dichloressigsäure-äthylester $C^2HCl^2O^2C^2H^5$ als dickliche Flüssigkeit aus, welche bei 157° abdestillirt werden kann.

Die Umwandlung des Chlorals in Aldehyd gelingt leicht, wenn man seine concentrirte Auflösung in Berührung mit Zink bei 50° bringt und allmählig verdünnte Salzsäure zugiesst. Das bei 21° siedende Aldehyd erstarrt in der sehr stark abzukühlenden Vorlage theilweise zu der festen polymeren Form des Chloraldehyds.

Prüfung. Die Krystalle des Chloralhydrats müssen trocken und neutral sein; ihre wässrige Lösung zeigt saure Reaction. Man prüft daher auf freie Säure in weingeistiger Lösung; diese wird auch durch Silbernitrat nicht getrübt werden. Das Chloralhydrat im Chloralhydrat nachgewiesen werden, nachdem man es mit rauchender Schwefelsäure erwärmt hat.

Das Chloralhydrat muss sich ohne Rückstand verflüchtigen und darf von erwärmter concentrirter Schwefelsäure nicht braun gefärbt werden; dieselbe entzieht ihm Wasser und verwandelt es in festes Chloral (Metachloral).

Die schärfste Prüfung des Chloralhydrats gründet sich auf die in pg. 111 angeführte Zerlegung mit Aetznatron. 1 Mol. Chloralhydrat = 165,5 verlangt 1 Mol. Natron $NaHO = 40$, d. h. 1000 cc Normalnatronlösung. Man wägt zu diesem Zwecke 0,36620 g Chloralhydrat ab, löst es in gleichviel Wasser und lässt bei gelinder Erwärmung 44 cc Normalnatron zufließen. Die zur Zerlegung nur 40 cc erforderlich sind, so muss die Flüssigkeit jetzt alkalisch reagiren, aber durch 4 cc Normalsalzsäure wieder neutral werden, sofern man mit reinem Chloralhydrat zu thun hatte. Ist zur Neutralisirung mehr Salzsäure erforderlich, so war nothwendig entsprechend weniger Chloralhydrat vorhanden. Nennt man a die Zahl der zugesetzten cc Natron, b die der Normalsalzsäure, x das wirklich vorhandene Chloralhydrat, so ist $x = (a - b) \cdot 0,1655$.

Das Chloroform, das in dieser Art gebildet wird, setzt sich bald klar ab; nimmt man die Zersetzung in einer graduirten Glasröhre vor, so kann es scharf gemessen werden. 10 g Chloralhydrat geben 4,8 cc Chloroform, so dass dessen Volumen sofort Aufschluss über die geprüfte Waare gibt.

Diese Prüfung ist um so wichtiger, als das Chloral im Handel ist, bei Gegenwart von Alcohol mit demselben zu einer Chloralalcoholat äusserst ähnlichen Verbindung zusammenzutreten. Dieses *Chloralalcoholat* ist weniger löslich im Wasser, so dass es zunächst, mit gleich viel Wasser zusammengebracht,

nur ölige Tropfen bildet, die sich erst bei weiterem Wasserzusatz klar auflösen, wie es bei dem Hydrat sofort geschieht; auf eine reine Wasserfläche gestreute Schüppchen des Chloralalcoholates gerathen in kreisende Bewegung. Das Alcoholat schmilzt schon bei 50° , beginnt jedoch erst bei 115° zu sieden; seine Dämpfe sind, im Gegensatze zum Hydrat, entzündlich.

Das Moleculargewicht des Alcoholats $C^2OHCl^3 + C^2H^6O$ ist $= 147,5 + 46 = 193,5$.

$193,5$ Chloralalcoholat erfordern zur Zersetzung dieselbe Menge Natronlauge, nämlich 1000 cc, welche zur Zerlegung von $165,5$ g Chloralhydrat nothwendig ist. 10 g Chloralhydrat werden also zersetzt durch $60,4$ cc Normalnatronlauge, aber 10 g Chloralalcoholat schon durch $51,7$ cc Normalnatronlauge. Da die Zersetzung in beiden Fällen unabhängig vom Krystallwasser und vom Alcohol verläuft, so gibt 1 Mol. Chloralalcoholat, in Gramm ausgedrückt, auch nicht mehr und nicht weniger als $119,5$ g Chloroform, nämlich 1 Mol.; 100 g des Alcoholats liefern also nur $61,8$ g $= 41,2$ cc Chloroform.

Durch diese volumetrischen Bestimmungen gibt sich somit das Alcoholat gleichfalls zu erkennen. Befeuchtet man dasselbe in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so findet eine sehr lebhafte Entwicklung rother Dämpfe statt, während Chloralhydrat bei gleicher Behandlung nicht angegriffen wird.

Geschichte. Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von LIEBIG entdeckt. Er übersah die geringe Menge Wasserstoff, die ersteres enthält; DUMAS ermittelte 1834 dessen wirkliche Zusammensetzung. BUCHHEIM entdeckte 1861 die schlaf-erregende Wirkung des Chlorals, welche LIEBREICH 1869 zu medicinischer Anwendung empfahl, indem er sich von der Vorstellung leiten liess, dass dieselbe auf Chloroform beruhe, welches bei der Auflösung des Chlorals in dem alkalisch reagirenden Blute auftrete. Diese Erklärung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

BROMALHYDRAT.

Das Bromal C^2OHBr^3 und *Bromalhydrat* $C^2OHBr^3 + OH^2$ zeigen sich vollkommen dem Chloral und Chloralhydrat entsprechend. Bromal entsteht leicht durch directe Einwirkung von Brom auf Aldehyd und geht zwischen 160 und 180° über. Durch Aetzlauge wird es in Formiat und Bromoform zersetzt.

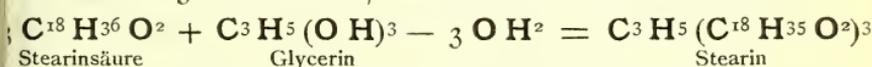
Das Bromalhydrat schmilzt bei $53,5$, ist weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als das Chloralhydrat und schmeckt nicht minder scharf als dieses.

Jodal ist nicht bekannt.

§ 40. GLYCERIN.

Bildung. Die Fette, Ester des dreierwerthigen Alcohols, Glycerin $C^3H^5(OH)^3$ oder $CH^2OH \cdot CHOH \cdot CH^2OH$, sind die einzigen in der Natur vorkommenden Glycerinverbindungen und zwar stellen sie immer nur neutrale Ester dar. Wie andere Ester zersetzen sich die Fette beim Kochen mit Alkalien in Alkalisalze, welche man *Seifen* nennt, und den Alkohol, das Glycerin. Die Säuren lassen sich aus den Seifen durch Mineralsäuren abscheiden; es sind stets einbasische Säuren, die *Fettsäuren* im weitern Sinne.

Jedes Fett liefert bei der *Verseifung*, wie jene Zerlegung vermittelt der Alkalien heisst, mehrere Fettsäuren, welche jedoch nicht etwa einem und demselben Ester entstammen, sondern die Fette sind Gemenge der Ester verschiedener Säuren. Dieselben können auch gedacht werden als entstanden aus der Verbindung von 3 Mol. Säure mit 1 Mol. des Glycerins unter Austritt von 3 At. Wasser, das Stearin z. B. ist demnach



Oder in 3 Mol. Stearinsäure werden 3 H ersetzt durch die Gruppe C^3H^5 : $(C^{18}H^{35}O_2)^3 C^3H^5$; diese Gruppe ist gleich zusammengesetzt wie die Gruppe Allyl.

Die letztere vertritt nur 1 Atom H, während die im Glycerin anzunehmende Gruppe C^3H^5 für 3 H einzutreten vermag, daher sie als *Glyceryl* oder Propenyl C^3H^5 vom Allyl C^3H^5 unterschieden wird. Die Verbindungen dieser beiden Alkyle jedoch lassen sich in einander überführen.

Glycerin entsteht auch in noch nicht aufgeklärter Weise bei der Gärung des Zuckers und findet sich daher zu ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 pC in den Weinen.

Darstellung. Die Zerlegung der Fette zum Zwecke der Gewinnung des Glycerins wird in grossem Masstabe vermittelt überhitzten Wasserdampfes von 288° bis 315° ausgeführt. Das Destillat ist rohes wasserhaltiges Glycerin mit aufschwimmenden Fettsäuren. Die untere Schicht wird bei möglichst niedriger Temperatur auf das sp. G. $1,115$ eingedampft und dann während einiger Stunden vermittelt eines durchgehenden Dampfstromes auf 110° erhitzt. Wenn derselbe nicht mehr saure Reaction zeigt, wird das Glycerin auf 180° gebracht, wobei es mit überzugehen beginnt. Die Dämpfe werden einer systematischen Abkühlung unterworfen, so dass sich in einem nächsten Kühlraume nahezu wasserfreies Glycerin verdichtet, in einem folgenden Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines

Wasser. Oft ist aber auch das erstere noch nicht rein genug und muss einer Rectification in gleicher Weise unterworfen werden, wobei beträchtlicher Verlust durch Bildung dunkelfarbiger condensirter Glycerine (Polyglycerine) unvermeidlich ist.

Man kann auch die Fette mittelst Kalk zersetzen, aus der Auflösung des Glycerins durch Schwefelsäure den Kalk fällen, die freie Säure mit kohlensaurem Kalk beseitigen, das Filtrat mit Thierkohle behandeln und in Vacuumpfannen concentriren.

Der Talg der Kerne der Ölpalme Westafricas, *Elaeis guineensis* Jacq. liefert gegenwärtig wohl das meiste Glycerin.

<i>Zusammensetzung.</i>	3 C	36	39,1
	8 H	8	8,7
CH ² OH	3 O	48	52,2
 CH OH oder C ³ H ⁵ (OH) ³		92	100,0
 CH ² OH			

Eigenschaften. Das Glycerin ist von mildem, süßem Geschmacke, farblos, geruchlos und dickflüssig. Specificisches Gewicht 1,264 bei 15°. Vollkommen entwässert setzt es bei 0° unter nicht immer beliebig hervorzurufenden Umständen harte Krystalle ab, welche, in grössere Massen desselben Glycerins geworfen, bald den grössten Theil desselben zur Krystallisation zu bringen vermögen. Die Krystalle zeigen ein specificisches Gewicht von 1,262, gehören dem rhombischen System an und ziehen sehr begierig Wasser an, in welchem Falle sie sich dann schon bei 10° wieder verflüssigen. Der Schmelzpunkt völlig wasserfreier Krystalle scheint über 23° zu liegen.

In ganz dünner Schicht verdampft das Glycerin leicht bei 100°; in volles Sieden gelangt es bei 290°, indem es sich z. B. aus offener Schale in dichten Nebeln erhebt, welche sich durch eine Flamme entzünden lassen und nur wenig leuchtend fortbrennen. Man kann daher das Glycerin auch an einem Dochte brennen lassen. Es mischt sich mit Wasser und Alcohol, jedoch weder mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, noch mit fetten und ätherischen Oelen oder Kohlenwasserstoffen. Es besitzt im allgemeinen ein dem des Wassers ähnliches Lösungsvermögen, nimmt jedoch einzelne Körper in grösserer Menge auf. So erfordert Alaun bei 15° nahezu 9 Th., Borax 14 Th. Wasser zur Lösung, während für den ersteren 2,5 Th. Glycerin und für Borax 1,7 Th. genügen. Brucin, welches etwa 800 Th. kaltes Wasser beansprucht, löst sich in 40 Th. Glycerin auf, scheidet sich aber freilich nach einiger Zeit grossentheils wieder aus. Arsenigsäure-Anhydrid, Salicylsäure, neutrales Chininsulfat sind ebenfalls in Glycerin sehr viel reichlicher löslich als in Wasser.

Wismutverbindungen, welche durch Wasser zersetzt werden, bleiben klar, wenn man sie vorher mit Glycerin mischt; auch das Verhalten der Antimonlösungen, Kupferlösungen, Eisenlösungen u. s. w. zu Reagentien wird durch die Gegenwart von Glycerin abgeändert, z. B. aus den letztern durch Alkalien kein Hydroxyd gefällt.

Das Lösungsvermögen wenigstens des entwässerten Glycerins äussert sich immer nur sehr langsam, so dass es nicht leicht ist, gesättigte Glycerinlösungen herzustellen.

Die meisten in Glycerin löslichen Substanzen werden von demselben in der Kälte fast gar nicht aufgenommen, sondern erst bei längerem Erwärmen. Die obigen Zahlenangaben beziehen sich auf Glycerinlösungen, welche in der Wärme hergestellt, aber erst nach langer Ruhe in der Kälte geprüft werden.

Das Glycerin vermag auch viele Gase und Dämpfe in weit grösserer Menge zurückzuhalten als das Wasser.

Leicht oxydirbare oder sonst veränderliche Körper werden durch das Glycerin in bemerkenswerther Weise geschützt; so zeigen sich Glycerinauflösungen von Eisenvitriol, von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure auffallend haltbar. Viele chemische Processe, die in Flüssigkeiten vor sich gehen, werden durch Glycerin sehr verzögert.

Seitdem das Glycerin als natürlicher Bestandtheil der Weine erkannt worden ist, hilft man bisweilen geringeren Sorten derselben durch Zusatz von Glycerin nach, so dass eine vergleichende Bestimmung des letztern mitunter nöthig wird. Man dampft den Wein mit Bimsteinpulver zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande durch warmen officinellen Aetherweingeist Bernsteinsäure, Zucker und Glycerin. Das Filtrat mit Kalkmilch eben gesättigt und der Destillation unterworfen, hinterlässt eine trockne Masse, aus welcher durch siedenden Weingeist (0,83 spec. Gew.) hauptsächlich Glycerin weggeführt wird. Nach dem Verjagen des Alcohols bleibt es zurück, wird gewogen und kann namentlich auch durch Ueberführung in Nitroglycerin bestimmter nachgewiesen werden.

Zersetzungen und Verbindungen. Glycerin in 20 Th. Wasser erleidet bei 40° durch Bacillus-Pilze (Familie der Schizomyceten), nicht durch die Alcohol-Gärungspilze, bei Gegenwart von kohlen saurem Kalk und Ammoniaksalzen lebhaft, wochenlang dauernde Gärung, wobei Wasserstoff, Kohlensäure, Normalbutylalcohol, Normalbuttersäure, Capronsäure neben geringen Mengen anderer Alcohole und Säuren derselben Reihe, auch eine nichtflüchtige Säure (Milchsäure?), auftreten. Die Dauersporen jener Bacillen verschafft man sich durch Schütteln

von Heu mit Wasser; 10 000 Th. der colorirten Flüssigkeit mischt man bei: 500 Theile Glycerin, 2 Magnesiumsulfat, 5 Kaliumphosphat, 20 Ammoniumsulfat, 100 Kaliumcarbonat.

Durch wasserentziehende Mittel wird das Glycerin in *Allylaldehyd* $\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$ (*Acrolein*) übergeführt, z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat KSHO^4 oder Phosphorsäureanhydrid:



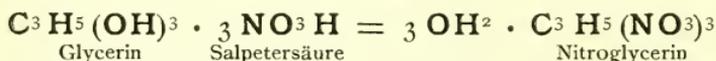
Acrolein ist eine mit Wasser nicht mischbare, bei 52° siedende Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruche und scharfer Wirkung auf die Schleimhäute; bei der Aufbewahrung geht sie in festes *Disacryl* über.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure liefert das

Glycerin die syrupartige Glycerinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \text{OH} \\ | \\ \text{CO} \text{OH} \end{array}$, deren Bleisalz gut krystallisirt.

Durch Glycerin wird Kaliumpermanganatlösung ruhig entfärbt; tropft man aber fast oder völlig entwässertes warmes Glycerin auf gepulvertes Permanganat, so entzündet sich ersteres.

Mit anorganischen Sauerstoffsäuren liefert das Glycerin unter Wasseraustritt Ester. So mit Salpetersäure z. B. den neutralen Salpetersäureglycerylester, das sogenannte *Nitroglycerin*:



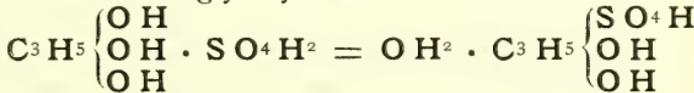
Die Bildung dieses Esters geht sehr leicht vor sich; man löst 20 Th. Natriumnitrat in 40 Th. concentrirter Schwefelsäure und rührt nach guter Abkühlung nach und nach unter Vermeidung der Erhitzung 7 Th. fast oder ganz entwässertes Glycerin ein. Nach einiger Zeit sammelt sich das Nitroglycerin an der Oberfläche, wird abgezogen und mit Wasser gewaschen, welchem zuletzt eine geringe Menge Natronlauge zugesetzt wird, bis das Nitroglycerin nicht mehr sauer reagirt.

Von dem Wasser, das es noch enthält, wird es durch Schütteln mit 5 bis 10 pC Glycerin befreit; das Nitroglycerin sinkt vermöge seines hohen specifischen Gewichtes (1,60) bald entwässert zu Boden. Es erstarrt bei -20° , ist löslich in Aether und Weingeist, nicht in absolutem Alcohol und nicht in Wasser, schmeckt gewürzhaft süß und wirkt sehr giftig. Durch rasche Erhitzung, auch durch den Schlag des Hammers explodirt schon ein einziger Tropfen mit starkem Knall, auch unterliegt es bei der Aufbewahrung mitunter ohne äussern Anstoss

der Zersetzung. Die Gefahren des Nitroglycerins bei seiner Anwendung zum Sprengen werden grösstentheils dadurch vermieden, dass man 73 Theile desselben mit 27 Th. Kieselguhr zu sogenanntem *Dynamit* mischt. Die Kieselerde wird mit Wasser angerührt und in Patronenformen gepresst, scharf getrocknet und nimmt dann leicht das Nitroglycerin auf. Dieses Präparat explodirt bei der Entzündung, aber nicht mehr durch den Schlag.

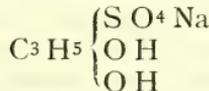
Dass das Nitroglycerin ein Ester und kein Nitrokörper ist, geht daraus hervor, dass es durch Alkalien in Glycerin und Säure zerlegt wird.

Wie § 30 hervorgehoben, bilden mehrbasische Säuren vorzugsweise saure Ester. Wenn gleichviel concentrirte Schwefelsäure und Glycerin allmählich gemischt werden, so entsteht saurer Schwefelsäureglycerylester:



Schwefelsäureglycerylester

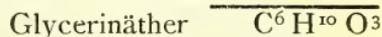
Derselbe enthält an Stelle eines der in der Schwefelsäure durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome das Alkyl Glyceryl C^3H^5 , aber ausserdem noch zwei Hydroxylgruppen des dreiwertigen Alcohols. Das zweite Wasserstoffatom des Schwefelsäurerestes ist immer noch vertretbar durch Metalle, daher dieser saure Schwefelsäureglycerylester als Glycerylmonosulfat, Glycerinschwefelsäure, dem Monäthylsulfat § 29 vergleichbar ist. Wenn das Gemisch von Schwefelsäure und Glycerin mit Soda gesättigt wird, so erhält man das neutrale Natriumsalz:



Auch die Haloidverbindungen des Glyceryls sind darstellbar.

Bei der Destillation des Glycerins mit Chlorcalcium entsteht $(\text{C}^3\text{H}^5)^2 \text{O}^3$ *Glycerinäther* von $1,16$ sp. G. bei 16° , bei 172° siedend, mit Aether, Alcohol und Wasser mischbar.

Dieser Aether entsteht aus 2 Mol. Glycerin = $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{O}^6$ unter Austritt von Wasser H^6O^3



Die Reaction geht aber weiter und unter Abspaltung von 2O H^2 von dem Glycerinäther tritt auch $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$, *Phenol*, auf.

Prüfung. Nach der Pharmacopoea Germanica soll das specifische Gewicht des Glycerins $1,23$ bis $1,25$ betragen, welche Concentration für die Praxis zweckmässiger ist, als das wasser-

freie allzu zähflüssige Präparat, welches doch rasch Wasser anzieht. Das sp. G. des wasserfreien Glycerins bei 15° ist 1,264

bei 5 Procent Wasser beträgt es 1,250

10 " " " " 1,237

15 " " " " 1,224

20 " " " " 1,211

Das Glycerin darf Lakmuspapier nicht verändern, durch Vermischen mit Bleiessig und durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden. Ammoniumoxalat würde darin eine Trübung erzeugen, wenn das Glycerin kalkhaltig wäre. Mit einem Gemenge von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist mischt sich das Glycerin klar. Auf Zucker wird es durch Eindampfen mit gleichviel verdünnter Schwefelsäure geprüft. Wenn letztere Wasser verliert, so entsteht ohne äussere Veränderung Glycerylsulfat, aber bei Gegenwart von Zucker tritt Färbung ein. Wird die braun gewordene Mischung neutralisirt und mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) versetzt, so lässt sie rothes Kupferoxydul fallen, sofern Zucker zugegen war. Noch einfacher gibt sich Zucker zu erkennen, wenn Glycerin in einer Platinschale zum Sieden erhitzt und dann angezündet wird, wobei es ohne Rückstand verbrennt, wenn es rein ist; Zucker würde viel Kohle hinterlassen.

Buttersäure $C^4H^8O^2$ verräth sich durch saure Reaction, könnte abdestillirt werden, da sie bei 163° siedet oder liesse sich dem Glycerin mittelst Aether entziehen. Die Pharmacopöe schreibt vor, die Anwesenheit der Buttersäure in Glycerin dadurch nachzuweisen, dass man es mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure mische.

Dabei würde der angenehm obstartig riechende Buttersäureäthylester entstehen. Diesem Versuche würde zweckmässiger Weise die Darstellung der Buttersäure mittelst Ausziehen mit Aether und Destillation vorausgehen. Die Pharmacopöe verlangt endlich, dass ammoniakalisches Silbernitrat durch Glycerin nicht reducirt werde, aber es scheint, dass Silbersalze selbst durch reinstes Glycerin reducirt werden, jedenfalls schon bei gelindeste Erwärmung.

Geschichte. SCHEELE (1783) beobachtete zuerst, dass sich bei der Bereitung von Pflaster aus Olivenöl ein süsser Körper bilde und fand auch, dass andere Öle, Schweinefett und Butter dieses *Ölsüss* ebenfalls liefern. Vom Zucker unterschied SCHEELE das Glycerin, weil er dasselbe nicht in Gärung versetzen konnte und auch wegen seiner Unempfindlichkeit gegen Aetzkali. SCHEELE erkannte schon, dass der aus dem Pflaster mittelst Schwefelsäure wieder abzuschheidende Antheil des Fettes sich

dann rascher mit Bleioxyd verbinde als das Fett. Der Name *Glycerin* wurde von CHEVREUL dem Ölsüss beigelegt und die Zusammensetzung der Fette 1811 bis 1823 durch denselben aufgeklärt. Die von ihm und GAY-LUSSAC 1825 wahrgenommene Zersetzung der Fette durch Wasserdampf wurde 1854 von WILSON und PAYNE zur fabrikmässigen Gewinnung des Glycerins verwerthet. PASTEUR entdeckte 1858 das Glycerin im Weine.

Das Nitroglycerin ist 1847, im Anschlusse an die damals so ungeheures Aufsehen erregenden Verhandlungen über die Schiessbaumwolle (§ 89), zuerst von SOBRERO in Turin dargestellt worden.

GLYCERINSALBE.

2 Th. Weizenstärke werden mit 1 Th. Wasser angerieben, 10 Th. Glycerin zugesetzt und das Gemenge im Wasserbade erwärmt, bis es in eine gleichmässig durchscheinende Masse verwandelt ist, welche 1860 von Apotheker SIMON in Berlin als *Unguentum Glycerini* eingeführt, jetzt eine Stelle in der Praxis erhalten hat.

Bei der obigen Behandlung quillt das Amylum gewaltig auf, indem es das ihm gebotene Wasser und Glycerin zwischen seine kleinsten Theilchen einlagert. Die Aufquellung ist vom Glycerin vollkommen unabhängig und nur bedingt durch das Wasser, welches die Stärke (§ 85) schon enthält, dasjenige, welches zugesetzt wird und endlich durch den Wassergehalt des Glycerins.

Wasserfreies Glycerin wirkt auf getrocknete Stärke bei 100° selbst nach längerer Zeit gar nicht ein. Wasser allein gibt aber mit Stärke jene ungleichmässige rasch saure Reaction annehmende Masse, welche man Kleister nennt. Durch Glycerinzusatz erhält das Präparat eine ganz andere Consistenz, wodurch es zur „Salbe“ brauchbar wird, ein gefälliges Aussehen und endlich weit grössere Haltbarkeit. Nur zieht das Glycerin Wasser an. 2 Th. Stärkemehl vermögen übrigens weit mehr als 10 Th. Glycerin zu binden; verschiedene Stärkemehlsorten verhalten sich jedoch in Betreff der Quellbarkeit etwas verschieden.

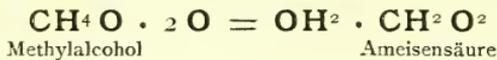
Bei 160° bis 170° wird die Stärke bei Abwesenheit von Wasser durch Glycerin in eine nachher in Wasser völlig lösliche Form übergeführt.

VII. NICHTAROMATISCHE ORGANISCHE SÄUREN.

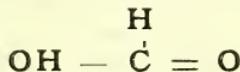
§ 41. AMEISENSÄURE.

Durch Oxydation der Alcohole $C^n H^{2n+2} O$ entstehen die Aldehyde $C^n H^{2n} O$ und aus diesen durch weitere Oxydation die Säuren $C^n H^{2n} O^2$. Jedem der § 26 angedeuteten Ethane entspricht eine Säure, dem Butan zwei, jedem höhern Ethan mehr als zwei isomere Säuren. Die Säuren von der erwähnten Formel bilden wie die Ether und Alkyle, Alcohole unter sich eine homologe Reihe; mit Ausnahme der Ameisensäure (Essigsäure und Propionsäure?) kommen sie als Glycylester in der Natur vor, nämlich (§ 56) in den Fettsäuren der Pflanzen und Thiere. Die Reihe der homologen Säuren von der Formel $C^n H^{2n} O^2$ heisst daher die Reihe der *Fettsäuren*. Propionsäure und Essigsäure stimmen in ihrem ganzem Wesen überein mit der höhern Gliederreihe, den eigentlich Fettsäuren; nur die Ameisensäure zeigt auffallende Besonderheiten, für welche Grund genug in ihrem Bau nachzuweisen ist.

Die Ameisensäure kann aus dem Methylalcohol durch Oxydation erhalten werden:



Die 4 Affinitäten des einzigen Kohlenstoffatoms sind in dieser Säure in folgender Weise gesättigt:



nämlich durch H, durch die einwerthige Gruppe OH und durch den zweiwerthigen Sauerstoff. Mit dem Wasserstoffatom durch eine Affinität verbunden die Gruppe *Carboxyl* COO, welche demgemäss als einwerthig zu betrachten ist.

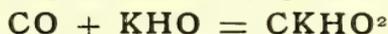
Wird ihr Wasserstoff durch Metalle ersetzt, so entstehen Ameisensäure-Salze, Formiate.

Denkt man sich das ausser der Carboxylgruppe vorhandene Atom Wasserstoff durch ein Alkyl (§ 26) ersetzt, so bildet sich eine Säure aus der homologen Reihe der Fettsäuren. In der Essigsäure z. B. lässt sich ein solcher Tausch von Methylen gegen H annehmen: aus Ameisensäure $H \cdot COOH$ würde $CH_3 \cdot COOH$, Essigsäure. Das Alkyl $C^{17} H^{35}$ würde in ähnlicher Weise zu der Stearinsäure $C^{17} H^{35} \cdot COOH$ führen.

vanz allgemein enthalten organische Säuren (abgesehen von jenen, welche unorganische Säurereste einschliessen) die Carboxylgruppe, deren Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist. In einbasischen Säuren kommt eine Carboxylgruppe vor, in zweibasischen zwei. Vom Benzolkern leitet sich z. B. die einbasische Benzoësäure $C^6H^5 \cdot COOH$ ab, während die Formel $C^6H^4(COOH)^2$ zweibasischen Säuren entspricht. Als einfachste zweibasische Säure erscheint die Oxalsäure $COOH \cdot COOH$. Die Ameisensäure weicht von den übrigen organischen Säuren dadurch ab, dass in ihr die Carboxylgruppe nicht mit einer kohlenstoffhaltigen Atomgruppe, sondern nur mit H verbunden ist.

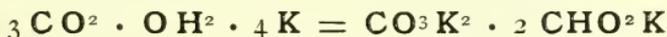
Vorkommen der Ameisensäure. Sie findet sich in geringer Menge in einzelnen Mineralwassern, in Thieren, wie namentlich in Ameisen und Raupen, ferner in manchen Pflanzen. Die Nesselhaare der Nesseln enthalten Ameisensäure; die Früchte von *Sapindus Saponaria* L, die Tamarinden, Fichtennadeln liefern bei der Destillation mit Wasser Spuren von Ameisensäure. Im letztern Falle dürfte sie aus Terpenthinöl entstanden sein.

Bildung. Bei der Oxydation der verschiedenartigsten organischen Körper wird Ameisensäure erhalten. Concentrirte warme Kalilauge nimmt langsam Kohlenoxydgas auf und bildet Formiat:



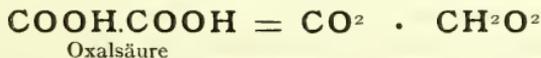
Kohlenoxyd wird ebenso bei 200° bis 250° von Natronkalk aufgenommen.

Dünne Kaliumblätter verwandeln sich in einer Atmosphäre von feuchter Kohlensäure nach und nach in ein Gemenge von Carbonat und Formiat:

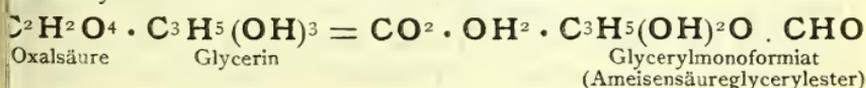


Nach § 36 entsteht Ameisensäure auch aus Chloroform und nach § 39 aus Chloral; bei der Gärung des Magnesiumacetates tritt sie ebenfalls auf.

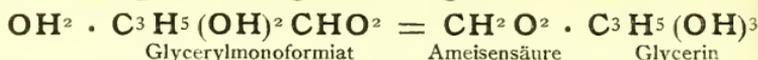
Darstellung. Oxalsäure ist unter verschiedenen Umständen geneigt, in Kohlensäure und Ameisensäure zu zerfallen:



Dieses findet statt, wenn man Oxalsäure in Glycerin einträgt, das auf 110° gehalten wird; die Ameisensäure tritt mit dem Glycerin zu einem Ester zusammen:



Wird nun krystallisirte Oxalsäure eingetragen, so tritt ihres Wassergehaltes wegen die umgekehrte Reaction ein:

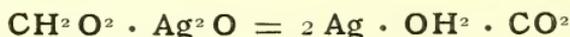


Glycerylmonoformiat Ameisensäure Glycerin

Durch die Oxalsäure selbst wird letzteres wieder in Ester übergeführt, während Wasser und Ameisensäure abdestilliren. Man erhält so im günstigsten Falle eine Säure von ungefähr 60 bis 70 Procent. Aus dieser wird das gut krystallisirende Bleisalz dargestellt, getrocknet, bei 130° mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure über etwas Bleiformiat rectificirt um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

<i>Zusammensetzung</i>	C	12	26,11
	H	2	4,13
	O	32	69,6
	H.COOH	46	100,0

Eigenschaften. Die Säure erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 8,6° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das specifische Gewicht der Säure 1,23; sie siedet bei 105°, ihre stechend sauren Dämpfe lassen sich entzünden. Die Ameisensäure bewirkt auf der Haut heftige Entzündung; sie ist eine sehr starke Säure und im Stande, die übrigen Fettsäuren zu verdrängen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie sogleich in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt; durch die Oxyde der edeln Metalle in Kohlensäure und Wasser unter Reduction der Metalle:



Mit Wasser ist die Ameisensäure mischbar; das Hydrat $\text{CH}^2\text{O}^2 + \text{OH}^2$ (Formyltrihydrat) $\text{CH}(\text{OH})^3$ bleibt bei -15° noch flüssig und siedet bei 107°.

Die Ameisensäure wirkt in hohem Grade fäulniswidrig; ist jedoch noch nicht zu practischer Verwendung in Aufnahme gekommen.

AMEISENGEIST.

Die Ameisensäure findet nur in Form einer sehr verdünnten alcoholischen Lösung pharmaceutische Anwendung. *Spiritus Formicarum* der Pharmacopöen wird erhalten, indem man 2 Th. frischer zerriebener Ameisen mit 3 Weingeist und 3 Wasser zusammenstellt und nach 2 Tagen 4 Th. abzieht. Das saure Destillat riecht und schmeckt nach der Säure; 20 Th. desselben geben in der Kälte mit 1 Theile Bleiessig Krystallnadeln von Bleiformiat, welches Salz in Weingeist unlöslich ist. Das Ge-

Wicht des Salzes beträgt etwa $1\frac{1}{3}$ pC des Ameisenspiritus. Es Bleiformiat löst sich in 36 Wasser von mittlerer Temperatur.

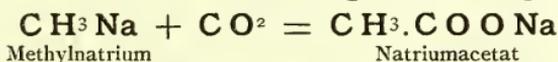
Der Geruch des Ameisenspiritus ist mitbedingt durch eine Sur ätherischen Oeles, dessen Tröpfchen sich bisweilen in der Flute ausscheiden, wenn das Präparat mit Wasser verdünnt wird. Auch geringe Mengen von Ameisensäureester mögen bei der Darstellung des Destillates entstehen.

Geschichte. OTTO BRUNFELS um 1530—1534 machte schon auf die säuren Dünste der Ameisenhaufen aufmerksam und WRAY stellte 1670 daraus durch Destillation die Säure her. Spiritus Formicarum findet sich in der Mitte des XVII. Jahrhunderts in deutschen Arzneitaxen. MARGGRAF bewies 1749 die Eigenthümlichkeit der Säure.

§ 42. ESSIGSÄURE. — ACIDUM ACETICUM.

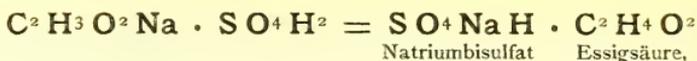
Vorkommen. Freie Essigsäure kommt in der Natur nicht vor, wohl aber Salze und Ester derselben im Pflanzenreiche.

Bildung. Essigsäure entsteht bei der Oxydation vieler organischer Körper auf nassem Wege, so wie auch wenn dieselben der trockenen Destillation unterworfen oder mit Natron- oder Kalihydrat geschmolzen werden. — Nach § 41 ist die Essigsäure als CH^3COOH zu betrachten und eine andere Zusammenfügung ihrer Elemente nicht denkbar; es gibt demnach nur eine einzige Säure von der Zusammensetzung $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$. Wird Natrium in eine ätherische Lösung von Zinkmethylacetat getragen, so entsteht Methylnatrium, welches Kohlensäure aufzunehmen und in Acetat überzugehen vermag:



Darstellung der reinen Essigsäure. Das krystallisirte Natriumacetat $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na} + 3\text{OH}^2 = 136$ wird entwässert, indem man es anfangs in gelinder Wärme verwittern lässt, dann bei etwas höherer Temperatur trocknet und schliesslich sublimirt. Bei grössern Mengen ist dieses nicht so leicht befriedigend zu erreichen; ohne völlige Schmelzung bleibt leicht etwas Wasser zurück und bei zu weit getriebener Erhitzung entstehen verlustbringende Nebenproducte durch Zersetzung des Acetates. Das entwässerte und gepulverte Salz wird in einer Retorte durch arsenfreie, möglichst concentrirte Schwefelsäure zerlegt.

1 Mol. wasserfreien Acetates $\text{C}^2\text{H}^3\text{NaO}^2 = 82$ verlangt zur Zersetzung $\text{SO}^4\text{H}^2 = 98$:



Statt 98 Schwefelsäure werden in Wirklichkeit nahezu 107 erforderlich sein, da die gewöhnliche Schwefelsäure auf 2 SO^4H^2 ungefähr 1 Mol. Wasser zu enthalten pflegt; ist der Wassergehalt der Schwefelsäure grösser, so erhält man nichtkrystallisirbare Essigsäure. Es ist daher die gewöhnliche Säure durch Einkochen zu concentriren oder durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure auf das specifische Gewicht von etwa 1,842 bei 12° zu bringen. Beim Uebergiessen des Natriumacetates mit Schwefelsäure, welches nur allmählich vorgenommen wird, tritt schon eine zur Einleitung der Destillation erforderliche Temperaturerhöhung ein, welche später durch mässige Feuerung geregelt wird, bis das Product sich der zu erwartenden Menge Säure nähert. 136 krystallisirten Natriumacetates liefern bei gehöriger Abkühlung 60 Säure.

Wenn nicht reines Acetat verwendet wurde, so kann das Destillat Chlorwasserstoff und schwefelige Säure enthalten. Man beseitigt ersteren durch Schütteln mit etwas gepulvertem, entwässertem Natriumacetat, die schwefelige Säure mittelst Braunstein und rectificirt die Essigsäure, indem man die ersten möglicherweise etwas wasserhaltigen Antheile beseitigt.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Eisessigs geht man auch wohl von dem zweifach essigsäuren Kalium $\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2 + \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ aus. Man stellt durch Destillation von krystallisirtem Natriumacetat mit Schwefelsäure von 1,843 bis 1,771 spec. Gew. eine Essigsäure dar, welche 65 pC oder mehr $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ enthält. Wird dieselbe unter Umrühren zu entwässertem, geschmolzenem und nach dem Erkalten gehörig zerkleinertem Kaliumacetat gegeben, so bildet sich jenes Diacetat. Die Mischung geschieht in einem eisernen oder kupfernen Destillirkessel, worauf ein silberner Helm aufgesetzt und mit einer silbernen Kühlschlange verbunden wird. Das in wasserfreiem Zustande schon bei 148° schmelzende Salz verflüssigt sich bei der Erwärmung sehr bald, gibt dann Wasser und wasserhaltige Essigsäure aus und nach einiger Zeit geht krystallisirbare Essigsäure über. Sofern die Temperatur nicht 300° übersteigt, bleibt Kaliumacetat $\text{C}^2\text{H}^3\text{KO}^2$ zurück, welches immer wieder zu demselben Zwecke dienen kann.

Bei der Ausführung im grossen Masstabe bietet die Einhaltung der richtigen Temperatur bei dieser Arbeit grosse, noch nicht befriedigend überwundene Schwierigkeiten dar.

Zusammensetzung.	2 C	24	40,0
	4 H	4	6,7
	2 O	<u>32</u>	<u>53,3</u>
CH₃.COOH		60	100,0

Eigenschaften. Die Essigsäure erstarrt etwas unterhalb 0° zu Krystalltafeln (daher die Bezeichnung *Eisessig*) des rhombischen Systems, welche bei 16,7° schmelzen und oft selbst über 0° erst nach einiger Zeit wieder krystallisiren. Das specifische Gewicht der flüssigen Säure beträgt 1,055 bei 17°; sie siedet bei 118° und gibt Dämpfe aus, welche sich leicht entzünden und mit matter blauer Flamme kurze Zeit fortbrennen. Die Säure ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Aether, flüssigen Alkoholen, löst besonders in der Wärme in reichlicher Menge viele ätherische Oele, Copaivabalsam, die fetten Fettsäuren, die Campherarten und viele Harze, weit spärlicher aber, mit Ausnahme des Ricinusöles, die Fette. Die Essigsäure mischt sich mit ihrem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, wenn Erhitzung vermieden wird; sie schmeckt und riecht durchdringend sauer. Ein über der Pumpe getrockneter Streifen Lakmuspapier wird von derselben Säure nicht geröthet, wohl aber sowie man darauf haucht. Trockenes Calciumcarbonat wird erst bei Zusatz von Wasser durch Eisessig zersetzt. Auf der Haut wirkt derselbe blasenbildend, innerlich sehr giftig.

Aus der Atmosphäre zieht die Essigsäure Wasser an; sie mischt sich mit Wasser unter Zusammenziehung, welche am bedeutendsten ist, wenn 77,2 Säure und 22,8 Wasser zusammengebracht werden. Diese verdünnte Säure besitzt bei 15° ein spec. Gew. von 1,0748, welches bei weiterem Zusatz von Wasser abnimmt, so dass einer wässerigen Säure von 43 pC Säuregehalt dasselbe specifische Gewicht zukommt, wie der wasserfreien Säure bei 15°, nämlich 1,055. Die Säure von der grössten Dichtigkeit entspricht nahezu der Formel C²H⁴O², OH², aber weder dieses noch ein anderes Hydrat der Essigsäure lässt sich krystallisiren; mischt man nach den Gewichtsverhältnissen jener Formel Essigsäure und Wasser, so tritt eine geringe Temperaturerhöhung ein.

Prüfung. 10 Th. der Säure sollen nach Pharmacopoea germanica 1 Th. Citronöl klar aufzunehmen vermögen und Kaliumpermanganatlösung darf durch die Essigsäure nicht entfarbt werden. Altes Citronöl, besonders solches, das der Luft lange ausgesetzt war, wird von Eisessig so gut wie gar nicht aufgenommen, so dass die Probe von der Beschaffenheit des Öles, nicht nur von dem etwaigen Wassergehalte der Säure abhängt.

gig ist. Mit Sicherheit kann Schwefelkohlenstoff zur Nachweisung geringster Mengen Wasser in krystallisirbarer Essigsäure benutzt werden. Bei 0° bleiben 3 Theile Schwefelkohlenstoff in 7 Theile Essigsäure gelöst und bei 45° mischt sich 1 Theil krystallisirbarer Säure mit 5 Theilen Schwefelkohlenstoff klar. Bei 20° bilden gleiche Theile der beiden Flüssigkeiten eine klare Mischung, aber bei geringer Temperaturerniedrigung nimmt sie eine bläuliche Opalescenz an und trübt sich bald milchig.

Aus diesem Verhalten der krystallisirten Essigsäure zu Schwefelkohlenstoff ergibt sich die einfachste Prüfung derselben auf Wasser. In einem durch die geschlossene Hand erwärmten Röhrchen müssen sich gleiche Theile Schwefelkohlenstoff und Säure klar vereinigen; die geringste Menge Wasser verursacht Trübung.

Wenn Kaliumpermanganatlösung von Essigsäure entfärbt wird, so kann daraus wohl auf schwefelige Säure und empyreumatische Stoffe geschlossen werden, aber die nicht verdünnte reine Essigsäure selbst wirkt auch entfärbend. Schwefelige Säure wird sicherer gefunden, wenn man die Essigsäure mit etwas Salpetersäure erwärmt und nachher auf Schwefelsäure prüft. Bei der Untersuchung der Essigsäure auf Chlorwasserstoffsäure ist zu beachten, dass auf Zusatz concentrirter Silberlösung zu Essigsäure krystallinisches Silbernitrat niederfällt. Die Essigsäure muss daher vor dem Zusatze der Silberlösung stark verdünnt werden; es darf auch keine Reduction der letztern eintreten. Aus einem Glasschälchen verdampft die Essigsäure bei der Temperatur des Wasserbades rasch.

§ 43. VERDÜNNTE ESSIGSÄURE.

Durch Verdünnung stärkerer Essigsäure (siehe unten) wird die officinelle Säure von $1,040$ specifischen Gewicht und 30 pC Säuregehalt dargestellt. Genauer entspricht bei 15° jenem specifischen Gewicht ein Gehalt von 29 pC Säure. Wenn die Säure rein ist, so gibt das specifische Gewicht genügenden Aufschluss über die Concentration. Aus § 42 ist ersichtlich, dass eine Essigsäure von 78 bis 80 pC ein specifisches Gewicht von $1,0748$ bei 15° besitzt, welches sowohl bei Verdünnung als bei höherer Concentration stetig abnimmt.

In letzterer Richtung geht die Abnahme nicht weiter als bis $1,0553$, welches das specifische Gewicht der entwässerten Säure $C^2H^4O^2$ ist, zugleich aber auch einer Säure von 43 pC

kommt. Specifisches Gewicht unter $1,0553$ kann daher nur bei Verdünnungsstufen mit Säuregehalt von weniger als 43 pC vorkommen.

Durch Natriumcarbonat wird die Essigsäure neutralisirt:



$$2 \cdot 60 + 106 = 44 + 18 + 2 \cdot 82 = 226$$

Wenn 1000 Theile Essigsäure von obigem Gehalte durch 5 Th. geglühten Natriumcarbonats neutralisirt werden, enthält diese Säure 30 pC: $106 : 120 = 265 : x$

$$x = 300$$

Hiernach ist die Stärke dieser Säure festzustellen und noch nothwendiger ist diese Prüfungsmethode bei tiefern Verdünnungsstufen, wie zum Beispiel bei *Acetum purum*. Dieser sogenannte reine Essig wird erhalten durch Mischung von 1 Th. der obigen Säure mit 4 Wasser, muss daher 6 pC Säure enthalten und besitzt ein sp. G. von $1,0083$, dass ein noch geringerer Gehalt sich durch Verringerung des specifischen Gewichts nur erst in der dritten oder vierten Decimale ausdrücken würde.

106 Natriumcarbonat sättigen $2 \cdot 60 = 120$ Essigsäure,
1 „ „ sättigt also $1,132$ Essigsäure.

Indem die Pharmacopöe vorschreibt, dass 20 Th. ihres acetum dilutum durch 1 Th. Natriumcarbonat gesättigt werden sollen, verlangt sie einen Essig von $5 \times 1,132 = 5,66$ pC Säure und nicht von 6 pC, wie sie selbst anführt.

ESSIG. — ACETUM.

Essigsäure entsteht durch Oxydation des Weingeistes, wenn er in verdünntem Zustande bei Temperaturen zwischen 10 und 36° bei Gegenwart organischer Substanzen der Luft ausgesetzt wird oder wenn derselbe wasserfrei oder doch sehr concentrirt mit fein zertheiltem Platin in Berührung kommt. In alcoholhaltigen Flüssigkeiten, wie z. B. im Wein, wird die Gärung durch einen Gärungspilz, *Mycoderma aceti*, eingeleitet und befördert; reiner Weingeist geht nicht ohne weiteres in Essig über. Flüssigkeiten, welche nur so wenig Essigsäure enthalten, dass sie genossen werden können, heißen Essig.

Das Moleculargewicht des Alcohols C^2H^6O ist 46; er bedarf $2O = 32$, um zunächst in Aldehyd C^2H^4O , dann in Essigsäure $C^2H^4O^2$ überzugehen. Die Luft enthält 23 Gewichtsprocente Sauerstoff; ein Liter Luft wiegt $1,2932$ g bei 0° und 760 mm Barometerstand. 32 kg Sauerstoff sind demnach enthalten in 107 586 Liter Luft. Diese Menge Luft muss also zu Wirkung kommen, wenn 46 kg Alcohol in Essigsäure umgewandelt werden sollen. Da die Einwirkung der Luft nicht energisch von Statten geht, so ist es nöthig, sie dadurch zu unterstützen, dass die möglichst innige Berührung der Luft mit dem Alcohol erreicht werde. Schon durch die Verdünnung des zur Essigsäurefabrication dienenden Weingeistes bis zu einem Gehalte von nicht über 8 Gewichtsprocenten an Alcohol wird dieser Bedingung entsprochen, mehr noch dadurch, dass man diesen verdünnten Weingeist oder Branntwein über Buchenholzspäne herunterrieseln und in entgegengesetzter Richtung einen Luftstrom aufsteigen lässt. Die Späne werden in eigene Gradirfässer oder Essigständer gebracht, darin zuerst mit erwärmtem stärkerem Essig durchtränkt und nach einiger Zeit das „Essiggut“, die zu säuernde weingeistige Flüssigkeit, auf einen fein durchlöchernten obern Siebboden gegeben, welcher sie in dünne Strahlen aufgelöst durchsickern lässt. Die in Folge der Sauerstoffaufnahme entwickelte Wärme, welche aber nicht zu hoch steigen darf, veranlasst ein angemessenes Aufsteigen der von unten her durch seitliche Oeffnungen eindringenden Luft. Der Essig sammelt sich unterhalb des untern Siebbodens, worauf die Spähne ruhen, und fliesst durch einen Heber ab, der so eingerichtet ist, dass zwar immer die tiefsten, säurereichsten Schichten zuerst abgezogen werden, aber dort immer eine dem Betriebe förderliche warme Essigschicht zurückbleibt.

Die vollständige Säuerung eines gegen 3 Gewichtsprocente Alcohol enthaltenden Essiggutes wird erst erreicht, wenn dasselbe ein zweites Gradirfass durchlaufen hat. Ein Essiggut mit nahezu 5 pC Alcohol, wie es zur Erzielung eines Essigs von 6 pC Säuregehalt erforderlich ist, verlangt einen noch längeren Aufenthalt im Essigständer.

Die grosse Menge Luft, welche denselben durchströmen muss, veranlasst eine nicht unbeträchtliche Abdunstung von Alcohol, so dass man in manchen Fabriken die Luft in umgekehrter Richtung, von oben nach unten, durchtreibt, wodurch die Verdampfung des Alcohols sehr vermindert wird. Immerhin sind die besten Einrichtungen nicht im Stande, mehr als 80 bis 84 pC des verarbeiteten Alcohols in Form von Essigsäure zu liefern.

Eigenschaften. Wenn zur Essigbereitung reiner Weingeist verwendet wird und die Essigständer rein gehalten sind, so entspricht das Product dem Acetum purum der Pharmacopöen, sofern es dessen Säuregehalt besitzt. Nimmt man aber andere weingeisthaltige Flüssigkeiten, so werden die weitem Eigenschaften des Essigs dadurch bedingt sein. Zum Speisegebrauche dient nicht reiner Essig, sondern solcher, der sich durch angenehmen Beigeschmack und Geruch, so wie auch wohl durch gelbliche oder röthliche Färbung empfiehlt. Auch für manche pharmaceutische Zwecke ist ein solcher Essig zuässig. Jedenfalls muss er aber völlige Klarheit und den reinen Essiggeruch darbieten. Letzterer kann einigermassen durch Spuren von Estern beeinflusst sein, die sich in geringer Menge bei der Essigfabrication bilden mögen, so wie auch durch Aethylalcohol und andere Alcohole, welche in dem Essiggut vorhanden gewesen sein können. Eine geringe Menge Aethylalcohol entzieht sich der Säuerung und von den übrigen möglicherweise vorhandenen Alcoholen wird bei der Essigfabrication kaum höchstens etwas Butylalcohol zu Buttersäure oxydirt werden, während der Amylalcohol nicht angegriffen wird.

Prüfung. Der Säuregehalt wird durch Titiren festgestellt. Die Sättigung ist jedoch nicht so leicht zu erkennen, weil die Röthung des Lakmusfarbstoffes schwächer ist, als bei Mineraläuren. Der Uebergang der rothen Färbung in die blaue lässt sich bei Essig namentlich dann nicht scharf beobachten, wenn letzterer an sich schon gefärbt ist. Man erlangt genauere Resultate, wenn man den Essig mit einer gemessenen Menge Barytwasser übersättigt und durch Titiren des Überschusses das von der Essigsäure beanspruchte Barytwasser bestimmt. Das letztere reagirt z. B. auf Curcumapapier so scharf, dass diese Methode weniger im Zweifel lässt.

Bei der Übersättigung des Essigs mit Kalkwasser oder Bleizucker darf kein Niederschlag entstehen oder höchstens eine Trübung, welche bei Weinessig hauptsächlich durch Weinsäure bedingt ist.

Ein reichlicherer Niederschlag würde ausser Weinsäure besonders Oxalsäure andeuten; letztere müsste eine Trübung in Gypslösung hervorrufen.

Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, welche im Essig enthalten wären, sind in folgender Weise zu erkennen. Man verdünnt etwas Eisenacetatauflösung (§ 307) so weit, dass sie nur noch gelblich erscheint und löst darin ein wenig Ammonium-

sulfocyanat (Rhodanammonium) oder Rhodankalium auf, wodurch keine Röthung entsteht. Setzt man diese Mischung reinem Essig zu, so tritt keine Veränderung ein. Die geringsten Mengen der genannten freien Säuren, z. B. 0,5 pC. Schwefelsäure SO^+H^2 , rufen aber die tiefste Röthung hervor. Man schüttelt die Flüssigkeit mit ein wenig Aether durch, um das Rhodaneisen als aufschwimmende rothe Schicht noch anschaulicher zu machen.

Die Gegenwart freier Mineralsäure im Essig ist durch folgenden Versuch in entgegengesetzter Richtung zu bestätigen. Giesst man ganz frisch bereitete Lösungen von oxydfreiem Eisenvitriol und Gallussäure in ausgekochtem erkaltetem Wasser zusammen, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche durch die geringste Menge Natriumacetat violett gefärbt wird. Eine Spur freier Mineralsäure genügt, um die Flüssigkeit sofort wieder zu entfärben; aber Essigsäure zerstört die Färbung nicht. Man darf hierbei nicht ausser Acht lassen, dass die farblose Mischung von Gallussäure und Eisenvitriol allein sich beim Stehen an der Luft auch bald färbt. Dieses letztere Reagens vermag in angedeuteter Weise auch Phosphorsäure anzuzeigen, welche durch die Rhodaneisenreaction nicht gefunden werden kann. $\frac{1}{2}$ pC und noch weniger freie Schwefelsäure lässt sich auch erkennen, indem man ein Stück Filtrirpapier in ein Schälchen bringt, worin man im Wasserbade einige Cubikcentimeter Essig verdampft. Die Schwefelsäure bleibt zurück und verkohlt das Papier; hatte man dasselbe mit einigen Tropfen Zuckersyrup befeuchtet, so wird auch der Zucker geschwärzt; Sulfate bewirken diese Schwärzung nicht, mit Ausnahme des Alauns, welchem dieses Vermögen einigermaßen zukommt. Bei der Prüfung auf Schwefelsäure und Salzsäure vermittelt Chlorbaryum und Silbernitrat ist zu beachten, dass der Essig, wie sich von selbst versteht, geringe Mengen von Sulfaten und Chlorüren zu enthalten pflegt, welche aus dem Wasser stammen, das zur Essigbereitung gedient hatte.

Der Rückstand, welchen der nicht aus reinem Weingeist bereitete Essig beim Abdampfen im Wasserbade hinterlässt, muss bei vergleichenden Versuchen genauer geprüft werden; nicht flüchtige scharfe Stoffe verrathen sich darin leicht. Freie Schwefelsäure würde ohne weiteres die Schwärzung des Abdampfungsrückstandes herbeiführen. Schliesslich muss der letztere eingeäschert werden, was am besten durch möglichst gelindes Glühen erreicht wird. Nach der zuerst eintretenden Verkohlung befeuchtet man die erkaltete Masse mit Wasser und trocknet sie im Wasserbade ein, wodurch sie so aufgelockert wird, dass

Die Einäscherung rasch fortschreitet, wenn man aufs neue gende glüht und diese Behandlung mehrmals wiederholt. Die Asche reagirt alkalisch und kann nur dann neutral sein, wenn der Essig so viel oder mehr freie Mineralsäuren enthalten hatte, als zur Verdrängung der organischen Säuren (Weinsäure, Essigsäure) genügt. Nicht alkalisch reagirende Asche des Essigs deutet daher auf freie Mineralsäuren; zur Bestätigung dampft man denselben mit einer gemessenen Menge titrirteratronlauge zur Trockne ein, verkohlt und äschert den Rückstand ein. Die Alkalinität der Asche zeigt sich vermindert, wenn freie Mineralsäuren vorhanden waren.

Die Prüfung der Asche des Essigs ist um so mehr geboten, als es möglich ist, einen Speiseessig auf ganz anderem Wege darzustellen. Wenn man nämlich krystallisiertes Natriumacetat mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure von 1,11 spec. Gew. zersetzt, so erhält man Natriumsulfat und Essigsäure, welche in der Kälte nicht viel desselben aufnimmt. Durch nicht überschüssiges reines Calciumacetat kann der grösste Theil der Schwefelsäure ausgefällt werden und die Flüssigkeit, ehörig verdünnt, zur Noth als Essig dienen. Eine solche durchaus verwerfliche Waare lässt sich an ihrem Natriumgehalte erkennen und wird übrigens wohl kaum hinlänglich rein schmecken können.

§ 44. HOLZEßSIG. — ACETUM PYROLIGNOSUM.

Bildung. Wenn Holz der trockenen Destillation unterworfen wird, so entstehen brennbare Gase (Leuchtgas) und ein flüssiges Destillat, welches sich in eine dickflüssige schwarze Schicht (Theer) und einen braunschwarzen wässerigen Antheil trennt. Dieser letztere ist der Holzeßsig. Das Leuchtgas aus Holz besteht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe der Ethane, als bildendem Gase C^2H^4 und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen, aus Benzol, Kohlenoxyd CO , Kohlensäure, Spuren von Naphthalin $C^{10}H^8$ und noch andern Substanzen, die in geringerer Menge darin vorkommen. Im Theer sind neben den eben genannten oder mit denselben homologen Körpern besonders auch Phenole (siehe Kreosot) vorhanden.

Im Holzeßsig kommen ausser Spuren der genannten Verbindungen auch vor: Aceton $CH^3.CO.CH^3$, Methylalcohol $CH^3.OH$, Pyrocatechin $C^6H^4(OH)^2$, Coerulignon $C^{16}H^{16}O^6$, Furfurol $C^5H^4O^2$ und Brenzschleimsäure $C^5H^4O^3$, hauptsächlich aber die untern Gliedern der Fettsäurereihe, von der Essigsäure bis etwa zur Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, doch so, dass die erstere bei weitem vorwiegt; immerhin liefert das Holz nur etwa

6 bis 7 pC Essigsäure $C^2H^4O^2$, d. h. ungefähr ein Drittel seines Gewichtes an rohem Holzessig.

Darstellung. Die trockne Destillation des Holzes wird mittelst cylindrischer eiserner Retorten ausgeführt; die flüchtigen Producte verdichtet man in einem Kühlapparate und lässt sie in Behälter fließen, aus denen die Holzessigsäure von dem Theer abgezogen wird.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig verdankt seinen besonderen Geruch, den man als empyreumatisch, brenzlich, bezeichnet, den angedeuteten zugleich mit ihm auftretenden Zersetzungsproducten der Cellulose. Er ist von brauner Farbe und soll zweckmässiger Weise so viel Essigsäure enthalten wie der reine Essig. Tropft man verdünnte Eisenchloridlösung zu Holzessig oder sättigt man ihn mit Ammoniak, so wird er dunkelbraun oder grün gefärbt. Die grüne Färbung ist hauptsächlich dem Pyrocatechin zuzuschreiben. Holzessig, welcher etwas erhebliche Mengen von Coerulignon enthält, wie z. B. derjenige aus Buchenholz, gibt mit gesättigter Auflösung von Kaliumbichromat einen braunen Niederschlag, der sich in Phenol löst. Durch Alcohol oder Aether werden aus dieser Auflösung blaue Nadeln von Coerulignon abgeschieden.

Die *Prüfung* des rohen Holzessigs ist zu vervollständigen durch Bestimmung des Rückstandes, welcher bei der Verdampfung des Essigs im Wasserbade bleibt; derselbe pflegt 6 bis 10 pC zu betragen.

Rectificirter Holzessig.

Von dem rohen Holzessig werden auf freiem Feuer aus der Retorte 80 pC abgezogen. Das Product darf nur wenig gefärbt sein; es dunkelt an der Luft etwas nach, besitzt noch den Geruch und Geschmack des rohen Holzessigs und gibt mit Eisenchlorid dieselben Reactionen.

Aus dem Holzessig gewinnt man fabrikmässig die reine Säure, indem man denselben mit Kalk sättigt und das scharf getrocknete Calciumacetat in derartigen gusseisernen mit Steinplatten ausgekleideten Kesseln, wie sie auch bei der Darstellung der Salpetersäure dienen, mittelst Salzsäure zersetzt. Die in einer kupfernen Schlange verdichtete Essigsäure, mit etwas Kalk wieder aus einer Kupferblase destillirt, geht frei von Salzsäure über und wird mit etwas Kaliumchromat und starker Schwefelsäure versetzt. Nachdem hierdurch im Laufe einer Woche die letzten Spuren von Theerstoffen zerstört worden,

rectificirt man die Essigsäure aus einer kupfernen Blase, die mit Helm und Kühlschlange aus Silber versehen ist.

Geschichte. Essig und einige seiner chemischen und arzneilichen Eigenschaften waren schon im Alterthum wohl bekannt, die Araber des VIII. bis XII. Jahrhunderts reinigten ihn durch Destillation. BASILIUS VALENTINUS, im XV. Jahrhundert, beobachtete bereits, dass hierbei die stärkere Säure nicht anfangs übergehe und STAHL rieth 1697 und 1702, schwachen Essig gefrieren zu lassen, um stärkere Säure zu erhalten, oder Acetate mit Vitriolöl zu zersetzen. 1723 nahm STAHL wahr, dass die aus Grünspan erhaltene Säure sich entzünden lasse und Graf LAURAGAIS beobachtete 1759 ihre Krystallisirbarkeit. LOWITZ gab 1790 das Verfahren zur Darstellung dieses „Eisessigs“ an.

Der Holzeßig war im XVII. Jahrhunderts wohl bekannt; dass er in der That nicht eine eigenthümliche Säure, „acide pyroligneux“, enthalte, wurde von FOURCROY und VAUQUELIN 1800 gezeigt. LAVOISIER erkannte 1786, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff zu Essig werde, BERZELIUS ermittelte 1814 die Zusammensetzung der Essigsäure und DOEBEREINER wies 1822 nach, dass bei der Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, die er zuerst mittelst Platinschwarz ausführte, keine Kohlensäure entstehe. Auf diese Thatsachen konnte dann 1823 durch SCHÜTZENBACH die p. 130 beschriebene Schnellseßigfabrikation gegründet werden.

§ 45. HOLZTHEER. PIX LIQUIDA.

Der Theer wird in grossem Masstabe nach § 44 gewonnen, in kleinerer Menge auch mittelst eines gusseisernen Kessels, welcher mit Holzstäben dicht gefüllt und durch einen Deckel gut geschlossen wird. Der Kessel wird in der Art auf ein gemauertes Gestell umgestürzt, dass er mit Ausnahme des Deckels von brennendem Holze umgeben werden kann. Der Deckel ist mit einem Loche versehen, durch welches die Gase entweichen und der Theer in eine Rinne tropft, die ihn nach einem beliebigen Gefässe führt. Derselbe ist eine schwarze Flüssigkeit, in Wasser untersinkende und damit nicht mischbare Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem starkem Geruche und Geschmacke; er wird in grösserer Menge wohl nur noch aus dem Holze der Abietineen oder der Buche dargestellt, ganz besonders in Norwegen. Mit der Zeit wird der Theer consistenter und krümelig; er zeigt alsdann in sehr dünner Schicht unter dem Microscop, zumal im polarisirten Lichte betrachtet, sehr zahlreiche farblose Krystalle, vermuthlich Pyro-

catechin. Durch anhängende Essigsäure besitzt der Theer auch saure Reaction.

THEERWASSER. AQUA PICIS.

Nach Vorschrift der Pharmacopöen wird Theer mit zehn Theilen heissem Wasser unter häufigem Schütteln zusammengestellt und nach zwei Tagen klar abgossen. Das Präparat ist schwach gelblich, von starkem Geruche und Geschmacke und saurer Reaction; verdünnt man es mit Wasser und tröpfelt eine sehr verdünnte Eisenchloridlösung dazu, so erhält man eine bald vorübergehende grüne Färbung, die auf Zusatz von Natron roth wird und ohne Zweifel von Pyrocatechin herrührt. Da sich letzteres in Lösung bald zersetzt, so empfiehlt sich die Aufbewahrung des Theerwassers nicht. Um dasselbe aber ohne Zeitverlust darzustellen, zerreibt man den Theer mit Bolus, Kieselguhr oder Bimstein zu trockenem Pulver, schüttelt dieses anhaltend mit Wasser und filtrirt. Bei der grossen Vermehrung der Berührungspunkte mit dem Theer erhält man so in kürzester Frist ein den obigen Anforderungen entsprechendes Theerwasser.

*Schiffspech, Schusterpech. Pix navalis, Pix nigra,
Pix solida.*

Der nach § 44 gewonnene Theer gibt bei der Destillation noch ansehnliche Mengen flüssiger saurer Producte und als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, grossmuschelrig brechende amorphe Masse, Pix navalis der Pharmacopöen. Dieses Pech erweicht beim Kneten in der Hand, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist in Weingeist, nicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Weingeist und Alkalien entwickelt es einen sehr übeln Geruch.

Aus diesem Pech lässt sich in geringer Menge das krystalinische, bei $98,5^{\circ}$ schmelzende, bei 390° siedende *Reten* $C^{18}H^{18}$ von 1,12 sp. G. erhalten; es löst sich in 3 Th. siedendem Alcohol von 95 pC, auch in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Petroleumäther. Vollkommen rein ist das Reten weiss und ohne Geruch und Geschmack.

Wacholderholztheer, Kadeöl.

Oleum Juniperi empyreumaticum, Oleum cadinum.

In der mittelalterlichen Pharmacie war es üblich, sehr viele organische Stoffe der trockenen Destillation zu unterwerfen, so

nach das Holz der Wacholderarten, sowohl des *Juniperus communis* L als auch dasjenige des *J. Oxycédrus* L (wohl mit Einschluss von *J. macrocarpa* Sibth.). Im Süden, wo der letztere einheimisch ist, führt derselbe den Namen *Cade* und der aus seinem Holze gewonnene Theer heisst in Frankreich *huile de Cade*. Ob dieser sich von dem entsprechenden Producte anderer Nadelhölzer (*Pix liquida*) und auch von dem des *Juniperis communis* wesentlich unterscheidet, steht nicht fest; im Handel kommt Wacholdertheer von *Juniperus Oxycédrus* veruthlich gar nicht mehr vor.

In Russland liefert die Birke einen unter dem Namen schwarzer Dägen, *Oleum Rusci*, bekannten Theer von dem besonderen Geruche, welchen das Juchtenleder eben diesem Theer verdankt.

§ 46. BALDRIANSÄURE. ACIDUM VALERIANICUM.

Vorkommen. Manche ätherische Oele enthalten Baldrian-ure-Ester, welche bei der Destillation zerfallen und Baldriansäure liefern. Dergleichen Ester sind vorhanden im Oele der Blüten von *Anthemis nobilis* L; ob auch in der Baldrianwurzel, in den Früchten von *Gingko biloba* L, in den Hopfen, in *Viburnum Opulus* L, in der Angelicawurzel, in der *Asa foetida*, welche sämmtlich bei der Destillation mit Wasser Baldriansäure geben, ist nicht erwiesen. Die Wurzel der nordafrikanischen Distel *Atractylis gummifera* L enthält eine Baldriansäure-Verbindung, insofern die darin in Form eines Calciumsalzes vorhandene Atractylsäure beim Kochen ihrer Lösung mit Kali Valerianat, Sulfat und Atractylin liefert.

Das in der Wurzel von *Peucedanum Oreoselinum* L vorkommende Athamantin lässt sich durch Salzsäure und durch Alkalien in Oreoselon und Baldriansäure spalten.

Das Fett der Delphine und anderer Seethiere enthält Baldriansäure-Glycerinester. Buttersäure und Baldriansäure treten auch in freiem Zustand in thierischen Secreten auf, z. B. im Schweisse; auch in den Pflanzen finden sich beide Säuren sehr gewöhnlich neben einander vor; doch liefert z. B. die Baldrianwurzel bei der Destillation mit Wasser neben Baldriansäure nur Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, aber nicht Buttersäure.

Bildung. Baldriansäure, gewöhnlich begleitet von Buttersäure, entsteht bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, z. B. des Käses, sowie bei der Oxydation von Proteinstoffen, Paraf-

finen, Fettsäuren, Fetten, vermittelt Chromsäure oder Salpetersäure, oder beim Schmelzen derselben mit Kali.

Darstellung. I. Aus *Baldrianwurzel*. 2 Theile derselben werden mit 10 Th. Wasser der Destillation unterworfen, bis 3 Th. übergegangen sind, hierauf noch zweimal je 3 Th. Wasser in die Blase gegeben und jedesmal wieder 3 Th. Destillat gewonnen. Sämmtliche 9 Th. Flüssigkeit werden, mittelst der Florentiner Flasche vom ätherischen Oele getrennt, mit Soda neutralisirt und zur Trockne gebracht. 5 Theile des trockenen Salzes werden alsdann mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man letztere mit 4 Th. Wasser verdünnt und nach dem Erkalten zu dem in 4 Th. Wasser gelösten Salze giesst und das Gemisch bis fast zur Trockne destillirt. Das Destillat ist eine wässerige Lösung von Baldriansäure, auf welcher eine ölige Schicht ihres Hydrats schwimmt.

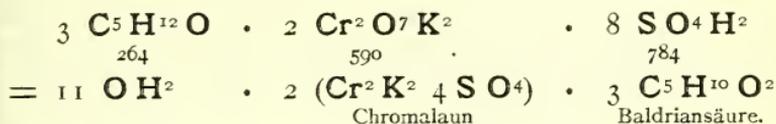
Diese wird abgehoben und der Destillation unterworfen, sobald die Tropfen vollkommen klar übergehen, ist das Destillat reines Säurehydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$, welche durch Schütteln mit Chlorcalcium und nochmalige Rectification das Wasser entzogen wird. Die Ausbeute an wasserfreier Säure, der im Wasser gelöste Antheil mitgerechnet, beträgt kaum 1 Th. auf 100 Th. der trockenen Wurzel.

II. Aus *Amylalcohol*. Die Baldriansäure entsteht zwar auch dem Amylalcohol $C^5H^{12}O$, ähnlich wie die Essigsäure aus dem Aethylalcohol, doch bedarf es dazu einer energischeren Form der Sauerstoffübertragung, wozu sich am besten ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat eignet. Man mischt allmählich 1 Th. Amylalcohol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und giesst die Flüssigkeit nach dem Erkalten nach und nach zu 3 Th. krystallisirtem Kaliumbichromat und 4 Th. Wasser, welche in einer Retorte enthalten sind. Die Einwirkung tritt von selbst ein und wird nur zuletzt durch Erwärmung unterstützt, bis man 4 Th. Destillat übergezogen hat. Alsdann lässt man fernere 4 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser in die Retorte fließen und destillirt noch 6 Th. ab. Aus dem Destillaten scheidet sich meistens während der Arbeit eine ölige Schicht, hauptthächlich aus Amylaldehyd $C^5H^{10}O$ und Baldriamyylester $C^5H^9(C^5H^{11})O^2$ bestehend, ab, welche zurückgegossen werden muss, um zu Baldriansäure oxydirt zu werden, was durch Zusatz von ferneren 2 Th. Kaliumbichromat beschleunigt wird.

Das gesammte Destillat sättigt man schliesslich mit Natriumcarbonat und behandelt es weiterhin wie in I. angegeben.

$C^5H^{12}O = 88$ Amylalcohol müssten liefern $C^5H^{10}O^2$ 102 Baldriansäure, aber die Ausbeute erreicht bei weitem nicht die theoretische Menge, da unter anderem nebenbei auch Essigsäure entsteht.

Von Nebenproducten abgesehen, verläuft die Zersetzung folgendermassen:



Aus der dunkel violetten Lösung schießt der Chromalaun mit 24 OH² in fast schwarzen Octaëdern oder in amorpher grüner Masse an, welche erst nach einiger Zeit Krystalle liefert. Dieselben lösen sich in 6 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man zu der Chromsäuremischung weniger Wasser nimmt und eine erhebliche Temperaturerhöhung vermeidet, so krystallisirt nach einigem Stehen der grösste Theil des Chromalauns heraus und über der Lösung schwimmt hauptsächlich Baldrianamylester, welcher mit Natron oder Kali zersetzt werden kann, was aber der heftigen Einwirkung wegen Vorsicht erfordert. Man erhält dann bei der Destillation wieder Amylalcohol und als Rückstand Baldriansäure-Salz, aus welchem die Baldriansäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird.

Mit Kalium und Natrium bildet die Baldriansäure krystallisirbare saure Salze, welche auf ungefähr 200° erhitzt reine Säure ausgeben, so dass dieselbe in gleicher Art erhalten werden kann, wie die Essigsäure (p. 126) aus Kaliumdiacetat. Dieses erhalten lässt sich zu weiterer Reinigung der nach obigen Methoden dargestellten Säure benutzen.

Zusammensetzung. wasserfrei			Hydrat		
5 C	60	58,8			
10 H	10	9,8	$C^5H^{10}O^2$	102	85
2 O	32	31,4	OH ²	18	15
<hr/>			<hr/>		
$H^3CH^3CHCH^2COOH$	102	100,0	$C^5H^{10}O^2 + OH^2$	120	100

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure zeigt 0,934 sp. Gew. bei 15° und ist noch nicht in feste Form gebracht worden. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch und stark sauren Geschmack; auf der Zunge bewirkt sie Entzündungen. Der Siedepunkt liegt bei 175°.

Die Säure ist mischbar mit alcoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, ätherischen Ölen und (wasserfrei) auch unbegrenzt löslich in Schwefelkohlenstoff; sie löst sich zwischen 0° und

15° in 25 Th. Wasser zu einer sauren Flüssigkeit von schwach süßlichem Nachgeschmacke, der an löslichen Baldriansäure salzen deutlicher hervortritt. Zum Kochen erhitzt lässt sich die Baldriansäure leicht entzünden und verbrennt mit hell leuchtender, nicht russender Flamme ohne Rückstand.

In der homologen Reihe der Fettsäuren steht somit die Baldriansäure an der Grenze der löslichen und vorzugsweise flüssigen Säuren; die nächstfolgenden Säuren, schon die normale Capronsäure $C^6H^{12}O^2$, lösen sich nicht in Wasser und sind leicht krystallisirbar.

Die Baldriansäure bildet das Hydrat $C^5H^{10}O^2 + OH^2$ oder $CH^3.CH^3.CH.OH.CH^2.C(OH)^3$, früher auch wohl Trihydrat genannt. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,945; es siedet bei niedrigerer Temperatur als die wasserfreie Säure und bedarf 25 Th. Wasser zur Lösung bei 12°. Mit viel Wasser kochende Baldriansäure geht fast ganz als Hydrat mit dem Wasserdämpfen über; das Destillat trennt sich in zwei Schichten. Das Hydrat nimmt in der Wärme noch beträchtliche Mengen Wasser auf, aber bei 0° trübt sich die klare Flüssigkeit.

Für die Baldriansäure ist die (bei Quecksilberoxyd erwähnte) Bildung eines Quecksilbersalzes von rother Farbe bezeichnend.

Prüfung. Ein höheres specifisches Gewicht als 0,950 und Löslichkeit in weniger als 25 Theile Wasser würde auf einen Gehalt an Wasser oder auch an Buttersäure und Essigsäure deuten. Die Löslichkeit in Wasser wird beurtheilt, indem man die Säure mit 25 Theilen Wasser heftig schüttelt und nach einiger Ruhe das Kölbchen auf einer schwarzen Unterlage beobachtet; nicht gelöste Säure zeigt sich dann an der Oberfläche in Form öligem Streifen. Amylalcohol (spec. Gew. 0,818), Amylaldehyd (0,805), Baldrianamylester (spec. Gew. 0,865) würden des specifische Gewicht der Säure und die Löslichkeit in Wasser verringern; die Gegenwart dieser letzteren Verbindungen ist auch daran zu erkennen, dass sie sich bei der Sättigung des Präparates mit Ammoniak als leichtere Schichten abscheiden oder doch Trübung veranlassen. Die genau neutralisirte Lösung des baldriansauren Ammoniaks gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung einen amorphen rothen Niederschlag von Eisenvalerianat; die überstehende Flüssigkeit ist fast ganz nicht, bei Gegenwart von Essigsäure aber tief roth gefärbt.

Buttersäure kann in Wasser übergeführt werden, wenn die zu prüfende Säure wiederholt mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wird. Sättigt man ein Gemenge von Baldriansäure und Buttersäure mit Natron, fügt noch gleich viel des Gemenges

b. und destillirt, so geht vorzugsweise Buttersäure über. Die Fettersäure wäre zu erkennen an ihrer Löslichkeit in weniger als 10 Th. Wasser, sowie an dem Metallgehalte ihrer Salze. Es Silber Salz z. B. würde beim Glühen 55,38 pC Metall hinterlassen, das Baryumsalz 63,3 pC Carbonat liefern, während Baldriansaures Silber nur 51,7 pC Metall, Baryumvalerianat 5,1 pC Carbonat gibt.

Weingeist ist durch Destillation aufzusuchen; eine weingehaltige Baldriansäure würde durch Erwärmen mit Salpetersäure (1,18 spec. Gew.) lebhaft angegriffen werden, was bei reiner Baldriansäure nicht der Fall ist.

Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure mischt sich die Baldriansäure in gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung; erst ungefähr bei 80° beginnt die Auflösung sich langsam und schwach zu bräunen. Durch Wasser wird ein Theil der Baldriansäure wieder abgeschieden. — Mineralsäuren und nichtflüchtige Beimengungen werden nach p. 132 erkannt.

Fernerer Aufschluss über die richtige Beschaffenheit der Baldriansäure gewährt die Bestimmung ihres Säuregehaltes durch Titriren; Buttersäure $C^4H^8O^2 = 88$ würde z. B. schon erheblich mehr Normal-Natronlösung beanspruchen, wenn sie in einiger Menge beigemischt wäre. Diese Prüfung ist jedoch nicht scharf, weil Lakmustinctur durch Baldriansäure, wie durch so viele organische Säuren nicht energisch genug getriebet wird.

Ph. Germanica gibt durch die Forderung eines specifischen Gewichtes von 0,940 bis 0,950 zu erkennen, dass sie das Hydrat, nicht die entwässerte Säure im Auge hat. Damit stimmt auch ziemlich die Angabe, dass sich die Säure nicht in weniger als 2 Theilen Wasser auflösen dürfe.

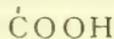
In Schwefelkohlenstoff löst sich das Hydrat nicht klar.

Theoretische Gesichtspunkte. Der oben erwähnte Amylalkohol, der Hauptbestandtheil des Fuselöles, welches bei der Zuckergährung entsteht, ist der erste primäre Isamylalcohol $(CH^3.CH^3.CH.CH^2.CH^2.OH)$.

Demselben entspricht die hier in Betracht kommende Baldriansäure, welche daher als *Isobaldriansäure* zu bezeichnen ist. Theoretisch sind ausserdem noch drei procentisch gleich zusammengesetzte Säuren $C^5H^{10}O^2$ möglich, nämlich 1) die normale Baldriansäure $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.COOH$, 2) die Methyl-Aethyl-Essigsäure $CH^3.CH^2.CH(CH^3).COOH$ und 3) die



Dimethyllessigsäure $CH^3 . \overset{\overset{CH^3}{|}}{C} . COOH$. Die Säure 2) ist noch



nicht bekannt, die beiden andern weichen in ihren Eigenschaften erheblich von der Isobaldriansäure ab, sind aber schwierig darzustellen, dass sie in practischer Hinsicht nicht Betracht kommen.

Zwischen der Säure aus der Valeriana und der durch Oxydation des gewöhnlichen Amylalcohols erhaltenen lässt sich kein Unterschied nachweisen.

Geschichte. CHEVREÜL entdeckte 1817 im Fette der Delphine, vorzüglich des *Delphinus globiceps* Cuvier und im Robbenthran eine Säure, die er als acide delphinique oder phocéénique bezeichnete. H. W. PENTZ, Pharmaceut in Pymouth hob 1829 den Säuregehalt des Baldrianwassers zuerst hervor und glaubte ihn durch Essigsäure bedingt. J. N. GROTTMANN, Pharmaceut in Verden, zeigte 1831, dass die Baldriansäure und ihre Salze sich bestimmt von Essigsäure und den entsprechenden Acetaten unterscheiden. WINCKLER erkannte 1842 die Säure durch Spaltung des von ihm entdeckten Athamantins entstehende Säure als Baldriansäure, deren Eigenschaften inzwischen besonders durch TROMMSDORFF festgestellt worden waren. DUMAS und STAS zeigten 1843, dass Baldriansäure entsteht, wenn man Amylalcohol mit fixen Alkalien auf 200° erhitzt. CAHOURS erhielt um dieselbe Zeit Baldriansäure, indem er Kartoffelfusel auf Platinschwarz tröpfeln liess, und DÖBEREINER fand sie 1844 in Essig auf, welcher aus fuselöhlhaltigem Essiggut dargesteht war. DUMAS bewies die Identität der CHEVREÜL'schen Phocéensäure und Delphinsäure mit der Säure des Baldrians und der aus Amylalcohol entstehenden. BALARD empfahl 1845 die praktische Darstellung der Säure aus letzterem mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure, doch fand dieses Verfahren erst seit 1853 Eingang.

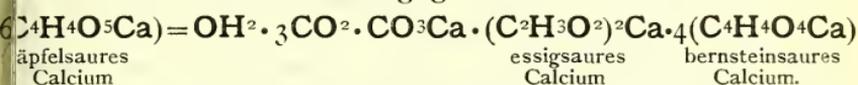
DESSAIGNES zuerst beobachtete 1851 Thatsachen, welche für die Existenz verschiedener Baldriansäuren sprechen.

§ 47. BERNSTEINSÄURE. — ACIDUM SUCCINICUM.

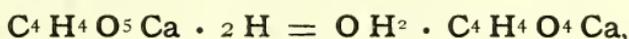
Vorkommen. Bernsteinsäure ist im Pflanzenreiche, auch in den Producten oder Resten der Flora früherer geologischer Zeiträume, z. B. im Bernsteine und in Braunkohlen, weit verbreitet. Flüssigkeiten thierischen Ursprunges enthalten ebenfalls häufig Bernsteinsäure. Dem Mangel einer recht bezeichnenden Reaction ist es wohl zuzuschreiben, dass sie nicht noch häufiger getroffen worden ist.

Bildung. Bernsteinsäure entsteht bei Gärungsprocessen so dass sich z. B. im Weine 1 bis 2 Tausendstel davon finden

und die Aepfelsäure der Vogelbeeren (von *Sorbus Aucuparia* L), sobald sie an Kalk gebunden ist, leicht in Bernsteinsäure und Essigsäure übergeführt werden kann. Das gewaschene neutrale äpfelsaure Calcium mit Wasser zum Brei angerührt, geht langsam in Bernsteinsäuresalz über, wird aber durch Zusatz von stark gefaultem Käse oder von Hefe rasch in Gärung versetzt. Ein Theil des Calciums bleibt in Form des unlöslichen schweren krystallinischen Bernsteinsäuresalzes in dem Absatze, während der übrige Theil als Acetat in Lösung geht:



Bei Überschreitung der günstigsten Temperatur, 30 bis 40°, entwickelt sich Wasserstoff, welcher zwar auch die Aepfelsäure reducirt:



aber gleichzeitig werden dann auch auf Kosten der Bernsteinsäure Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure gebildet. Noch manche andere Säuren, z. B. Aconitsäure, Asparaginsäure, Camarsäure, sind im Stande, in ähnlicher Weise Bernsteinsäure zu liefern. — Das bernsteinsäure Calcium wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, um die Bernsteinsäure zu gewinnen; zu 1 Theile derselben sind mindestens 3 Th. äpfelsaures Calcium erforderlich.

Asparagin, eine in vielen Pflanzen auftretende Amidverbindung der Aepfelsäure, gibt bei der Gärung bernsteinsäures Ammoniak.

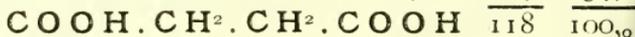
Bernsteinsäure wird ferner gebildet beim Schmelzen von Hummi, Milchzucker und manchen anderen Substanzen mit Kali und bei der Oxydation der verschiedensten Körper aus der Klasse der Fette, überhaupt der von den Ethanen abstammenden Verbindungen vermittelt Salpetersäure, Uebermangansäure und anderer Oxydationsmittel.

Darstellung. Von den sehr zahlreichen Reactionen, aus welchen Bernsteinsäure hervorgehen kann, wird keine practisch erwerthet und zu pharmaceutischen Zwecken auch nicht einmal der Vogelbeersaft verarbeitet. Davon abgesehen, dass selbst dieser nicht sehr ergiebig ist, schreiben die Pharmacopöen ausschliesslich die von brenzlichen Nebenproducten durchtränkte Säure vor, welche bei der trockenen Destillation des Bernsteins abblimirt. Durch Auskochen des Bernsteins mit Alkalien erhält man diese nicht und überdies einen werthlosen Rückstand, während die nach dem Schmelzen des Bernsteins zurückbleibende Masse, das Bernsteincolophonium, zur Anfertigung von Firniss

dient. In der That wird dieses Colophonium in Fabriken dargestellt und die Bernsteinsäure bildet ein untergeordnetes Nebenproduct.

Man benutzt zu diesen Präparaten Abfälle der Bernsteinindustrie, welche in einer gläsernen oder eisernen Retorte erhitzt werden, bis sie ruhig schmelzen und keine Säure mehr sublimirt. Diese legt sich grösstentheils in Krystallwarzen und Krusten im Retortenhalse an, während ein kleiner Theil mit dem brenzlichen Öle (vergl. Bernsteinöl § 115) übergeht und durch Eindampfen des wässerigen Theeres gewonnen werden kann. Man erhält in dieser Weise 3 bis 5 pC vom Gewichte des Bernsteins. Wenn das Bernsteinpulver mit etwas Schwefelsäure durchfeuchtet, dann scharf getrocknet und der Destillation unterworfen wird, so gewinnt man 3 bis 6 pC Säure, sie besitzt aber nicht die vorgeschriebenen Eigenschaften und der Rückstand ist unbrauchbar. Bis über 8 pC liefert der Bernstein, wenn er mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, wobei aber vollends die brenzlichen Stoffe zerstört werden. Auch die Aetzlauge zieht bis 8 pC Bernsteinsäure aus. Nur die aus dem unveränderten Bernstein sublimirte Säure entspricht jenen Anforderungen.

<i>Zusammensetzung</i> der reinen Säure.	4 C	48	40,17
	6 H	6	5,12
	4 O	64	54,72
		118	100,00



Eigenschaften. Unmittelbar aus dem Bernstein sublimirt. Krystalle, dem monoklinischen System angehörig, sind gelblich oder bräunlich, von 1,55 spec. Gew. und verdanken Geruch und Färbung geringen Mengen des bei ihrer Gewinnung auftretenden Theeres und Öles. Die Krystalle sind gewöhnlich zu dichten mürben Krusten verwachsen. Sie verlieren durch Kochen mit Salpetersäure und Umkrystallisiren Farbe und Geruch und werden dann von warmer concentrirter Schwefelsäure ohne Bräunung gelöst; erst bei längerer Erhitzung tritt diese ein. Die officinelle Bernsteinsäure veranlasst eine der ihr anhaftenden fremden Stoffen entsprechende dunkle Färbung der Schwefelsäure. Reine Bernsteinsäure löst sich bei 17° in 18 Th. Wasser, bei 100° in 0,8, auch in 10 Th. kalter und 1,5 Th. kochenden Weingeistes von 85 Gewichtsprocenten in 13 Th. absolutem Alcohol und 80 Th. reinem Aether, ist aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin und Terpenthinöl. Sie schmeckt nicht sehr anhaltend sauer und hinterlässt, selbst

enn sie ganz von empyreumatischen Stoffen frei ist, einen recht eben angenehmen Nachgeschmack.

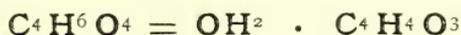
Bei 100° beginnt die Bernsteinsäure zu sublimiren, obgleich sie erst bei 180° schmilzt und bei 235°, unter Entwicklung scharfer weisser Dämpfe, zum Sieden gelangt.

Dabei zerfällt sie zum Theil unter Wasserabspaltung in *Dibernsteinsäure* und ein zweites *Anhydrid*:



Dibernsteinsäure

und

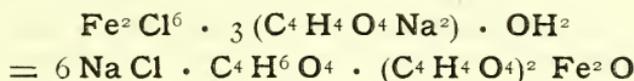


Bernsteinsäureanhydrid

Erst bei sehr oft wiederholter Sublimation gelingt es, alle Säure in Anhydrid überzuführen, rascher vermittelt Phosphorureanhydrid oder Phosphorchlorid P Cl_5 .

Neutralisirt man Bernsteinsäure in 30 Th. Wasser gelöst mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Chlorcalcium keine Fällung; durch Alcohol wird ein gallertartiger Niederschlag von Calciumsuccinat hervorgerufen, der sich in Salmiaklösung auflöst, aber auf erneuten Zusatz von Alcohol wieder entsteht, wenn nicht die Flüssigkeit zu verdünnt war; in diesem Falle scheidet sich erst nach einiger Zeit krystallinisches Calciumsalz ab.

Weingeistiges und wässriges bernsteinsaures Ammonium oder Natrium erzeugt in Eisenchlorid einen rothen Niederschlag von basischem Ferrisuccinat:



Ein Drittel der Bernsteinsäure wird hierbei in Freiheit gesetzt, das Eisen aber, sofern man es nicht an Bernsteinsäuresalzen lösen lässt, vollständig abgeschieden.

Durch Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nur wenig angegriffen; selbst kleine Mengen, die man mit ersterer Säure (spec. Gew.) auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt, werden erst nach mehreren Tagen vollständig in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure erhält man Wasserstoff, Aethylen $\text{C}^2 \text{H}^4$ und Kohlensäure; sie ist aufzufassen als

Aethyldicarbonsäure: $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}^2 \text{COOH} \end{array}$ Künstlich lässt sich eine

mit ihr isomere Säure von sehr abweichenden Eigenschaften erhalten, die *Isobernsteinsäure* oder *Aethylidendicarbonsäure*:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{cases}$ welche bei 150° in CO_2 und $\text{C}^2\text{H}_5\text{COOH}$, Propionsäure zerfällt.

Die Isobernsteinsäuresalze erzeugen in Eisenchlorid keine Fällung.

Prüfung. Die Bernsteinsäure darf bei der Auflösung in heissem Wasser oder in Ammoniak nur einen höchst geringen flockigen Rückstand hinterlassen, welcher von den in der officinellen Säure vorhandenen empyreumatischen Substanzen herrührt. Weinsäure würde bei nur theilweiser Sättigung der Bernsteinsäure mit Ammoniak als krystallinisches Mono-Ammoniumtartrat niederfallen. Wässerige Bernsteinsäure gibt bei Anwesenheit von Weinsäure auf Zusatz von Kaliumacetat einen Niederschlag von Weinstein. Oxalsäure ist durch Chlorcalcium und Gypslösung, Citronsäure durch Kalkwasser, Salpetersäure durch die Zerstörung des Indigos nachzuweisen; Ammoniaksalze geben beim Kochen mit Kalkhydrat Ammoniak aus und würden bei der Auflösung in kochendem Alcohol zurückbleiben. Zucker würde bei der Sublimation der Bernsteinsäure einen kohligen Rückstand hinterlassen.

Geschichte. AGRICOLA nahm 1550 das Auftreten eines krystallisirten Sublimates, eines „Salzes“ nach damaliger Ausdruckweise, bei der Destillation des Bernsteins wahr. LIBAVIUS beschrieb es 1595 als Flos succini und LÉMERY machte 1671 auf dessen saure Eigenschaften aufmerksam, welche er mit denen des „sel essentiel des plantes“ (Weinstein?) verglich.

Die Eigenthümlichkeit der Bernsteinsäure ging aus den Untersuchungen NEUMANN'S (1730), POTT'S (1753) und STOKAR'S (1760) hervor.

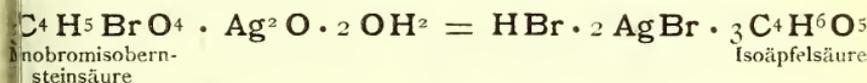
PIRIA'S Beobachtung (1848), dass aus Asparagin bernstein saures Ammoniak entsteht, veranlasste 1849 DESSAIGNES zu dem Versuche, äpfelsauren Kalk aus Vogelbeersaft ebenfalls durch Gärung zu unterwerfen. LIEBIG lehrte gleich darauf die praktische Gewinnung der Bernsteinsäure auf diesem Wege.

§ 48. ÄPFELSÄURE. — ACIDUM MALICUM.

Vorkommen. Äpfelsäure ist im Pflanzenreiche, und zwar oft in erheblicher Menge, besonders auch im Obst und anderen geniessbaren Vegetabilien, häufiger nachgewiesen worden als irgend eine andere Säure. Sie besitzt nicht eben sehr auffallende Eigenthümlichkeiten, so dass sie in vielen Fällen anfangs verkannt worden ist. Im nordamerikanischen Rosenkäfer, *Macrodactylus* (Melolontha) *subspinosus* Latr., kommen 7 pC freie

Apfelsäure vor. Im Tabak, in Beeren von *Rhus glabrum* und andern Rhusarten ist reichlich saures Calciummalat enthalten. Die Beeren von *Berberis vulgaris* geben 6 pC Äpfelsäure ohne alle Citronsäure, Weinsäure oder Gerbsäure.

Bildung. Die Äpfelsäure steht in nächster Beziehung zu den beiden andern fast eben so weit verbreiteten Pflanzensäuren, der Bernsteinsäure und Weinsäure; alle drei können künstlich ineinander übergeführt werden. Weinsäure in wässriger Lösung z. B. liefert mit Jod und Phosphor behandelt Äpfelsäure und Bernsteinsäure; die in § 47 genannte Isobernsteinsäure lässt sich leicht bromiren und durch Silberoxyd in *Isoäpfelsäure* überführen:



Darstellung. Am billigsten aus dem Vogelbeersafte, indem man ihn nicht ganz vollständig mit Kalk sättigt und einkocht. Der Niederschlag von neutralem Calciummalat, begleitet von etwas bernsteinsauerm und weinsauerm Calcium, welcher bei diesem Verfahren wenig gefärbt ausfällt, wird mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, wodurch Bernsteinsäure und Weinsäure in Lösung gehalten werden. Beim Erkalten schießt saures Äpfelsäuresalz $\text{Ca}_2(\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^5) + 8\text{OH}^2$, in schönen Krystallen an, welche in der Kälte in 50 Theilen, bei Siedhitze aber in weit weniger Wasser löslich sind. Die letztere Auflösung gibt mit Meizucker einen flockigen bald krystallisirenden Niederschlag von Bleimalat $\text{C}^4\text{H}^4\text{PbO}^5 + 3\text{OH}^2$, welchen man durch verdünnte Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Äpfelsäure krystallisirt erst nach starker Concentration des Ultrates langsam heraus.

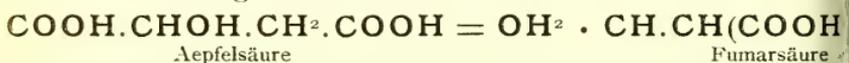
<i>Zusammensetzung.</i>	4 C	48	35,8
	6 H	6	4,5
	5 O	80	59,7
		134	100,0

Eigenschaften. Die Krystalle der Äpfelsäure pflegen wenig ausgebildet zu sein; sie zerfliessen an der Luft zu einem sehr schwer schmeckenden Syrup; auch von Weingeist und Holzgeist wird die Säure sehr reichlich aufgenommen. Die Lösungen gehen die Polorisationsebene nach links; die verdünnten Aufösungen bieten nicht eine entsprechende Abnahme der Drehkraft dar und manche Salze der Äpfelsäure drehen nach

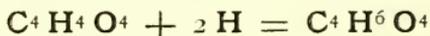
rechts. Künstlich dargestellte Säure ist in dieser Hinsicht un-
auch sonst physicalisch verschieden.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser bereite-
war, entsteht in der Auflösung von Äpfelsäure oder ihre
Salzen kein Niederschlag, durch Chlorcalcium nur in den letzte-
bei starker Concentration und Erwärmung. Das so erhalten
Calciummalat in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich an
Zusatz von überschüssigem Ammoniak wieder ab, nicht aber
wenn viel Salzsäure genommen worden war. Doch wird das
Calciumsalz gefällt, wenn man die heisse Lösung mit doppel-
so viel Alcohol verdünnt.

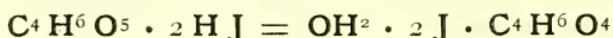
Getrocknete Äpfelsäure schmilzt im Wasserbade, verliert
jedoch erst bei 150° Wasser; das zurückbleibende (bei stärkerer
Erhitzung mit Kohle gemengte) Anhydrid ist die im Pflanzen-
reiche nicht selten vorkommende, erst in 300 Th. Wasser, aber
reichlich in Weingeist und Aether lösliche *Fumarsäure* C⁴H⁴O⁴



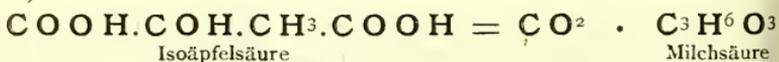
Doch geht die Fumarsäure hierbei sehr leicht in *Malein-
säure* über, welcher bei gleicher procentischer Zusammensetzung
sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Länger erhitzt
verwandelt sich dieselbe zum Theil wieder in Fumarsäure, zu
Theil in ein neues Anhydrid C⁴H²O³. Beide erstere Äpfel-
säure-Anhydride gehen mit Wasser und Natriumamalgam zu-
sammgebracht sehr rasch in Bernsteinsäure über:



Äpfelsäure selbst wird bei 130° durch Jodwasserstoff gleich-
falls in Bernsteinsäure verwandelt:



Durch erwärmte concentrirte Schwefelsäure wird die Äpfel-
säure geschwärzt; mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft
und weiter erhitzt, wenn der Siedepunkt 135° erreicht ist, zer-
setzt sich die Äpfelsäure in Kohlenoxyd, Kohlensäure und
Aldehyd. Die oben erwähnte Isoäpfelsäure hingegen zerfällt
beim Erhitzen in Kohlensäure und Milchsäure (Gärungsmilch-
säure):



Für die Pharmacie kommt nicht die reine Äpfelsäure
Betracht, sondern nur unreine Eisensalze derselben, welche
blos als braune amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lös-
liche Massen erhalten werden können. Man stellt die betreffen-
den Präparate dar, indem der Saft saurer Äpfel mit gepulverte

Eben oder besser mit frisch gefälltem Eisencarbonat oder Eisenoxydhydrat im Wasserbade zur steifen Extractconsistenz eingedampft wird. Dieses *Extractum ferri pomatum* verdankt einem Chalte an Gerbsäuresalz seine grünschwarze Farbe und enthält außer dem Malat auch Milchsäuresalz nebst dem Zucker der Äpfel. Es bei Anwendung metallischen Eisens anfangs gebildete Oxydulsalz (Ferosalz) geht im Laufe der weitem Verarbeitung grösstentheils in Oxydsalz über. Aus der Auflösung des Extractes wird das Eisenoxydhydrat durch Alkalien eben so wenig gefällt, wie bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure; der Bestimmung des Eisengehaltes muss Behandlung des Extractes mit Salzsäure und Kaliumchlorat bis zur Entfärbung vorausgehen.

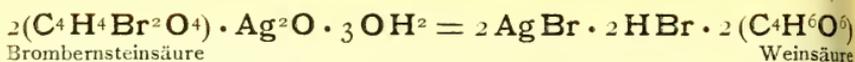
Die Verwendung des Vogelbeersaftes zu *Extractum ferri pomatum* ist verwerflich, weil derselbe ganz andere Substanzen als die Äpfel, darunter namentlich einen sehr scharfen Stoff enthält.

Geschichte. Der Saft saurer Äpfel wurde schon im XVI. Jahrhundert zu Eisenpräparaten verwendet, z. B. von LIBAVIUS, und äpfelsaures Natrium stellte man 1767 dar, aber erst SCHEELE erkannte 1785 in den Stachelbeeren neben Citronsäure eine besondere Säure, ausgezeichnet durch ihr reichlicher lösliches Calciumsalz. Beide Säuren wies er alsbald in vielen Pflanzen nach und nannte die letztere Äpfelsäure. Trotzdem ist ihre Eigenthümlichkeit noch 1807 bestritten worden. BRACONNOT zeigte 1818, dass die Säure der Vogelbeeren Äpfelsäure ist; die Abscheidung daraus wurde 1833 von LIEBIG gelehrt.

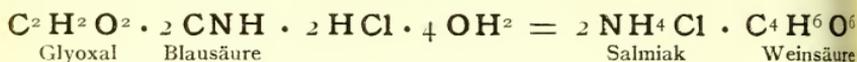
§ 49. WEINSÄURE. — ACIDUM TARTARICUM.

Vorkommen. Die Weinsäure ist eine der gewöhnlichsten Säuren des Pflanzenreiches und findet sich in einiger Menge z. B. in den Tamarinden und in den Weinbeeren.

Bildung. Bei der Oxydation der Kohlenhydrate, besonders des Milchzuckers und des Gummis mit starker Salpetersäure scheidet sich viel Schleimsäure ab und aus der Mutterlauge lässt sich gewöhnliche Weinsäure, meist begleitet von Traubensäure, gewinnen. Werden 4 Th. Bernsteinsäure mit 4 Th. Wasser und 11 Th. Brom auf 180° erhitzt, so krystallisiert Bibrombernsteinsäure $\text{COOH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, welche beim Kochen mit Silberoxyd Weinsäure (oder doch Traubensäure) gibt, die mit der in der Natur vorkommenden immer ist, aber durch Mangel des Rotationsvermögens davon abweicht:

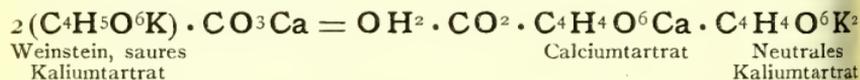


Durch Kochen des Oxalsäure-Aldehyds (Glyoxal) mit Cyanwasserstoff und Salzsäure bildet sich gleichfalls nicht drehende Weinsäure:



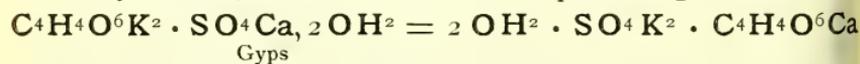
Darstellung. Im Traubensaft ist saures Kaliumtartrat gelöst, welches in weingeisthaltiger Flüssigkeit weniger löslich ist und beim Lagern des Weines als Weinstein, je nach der Art des Weines mehr oder weniger roth gefärbt oder weiss, in schweren harten Krusten auskrystallisirt. Aus diesem, nöthigenfalls umkrystallisirten Weinstein wird die Säure in folgender Weise gewonnen:

I. Die geklärte siedende Auflösung desselben in verdünnter Salzsäure sättigt man durch gepulverten kohlen sauren Kalk, meist geschlämte Kreide, nöthigenfalls unter schliesslichem Zuzate von etwas Aetzkalk. Man erhält einen Niederschlag von Calciumtartrat, welchem sich der geringe Überschuss von Calciumcarbonat beimengt, und eine Auflösung von neutralem Kaliumtartrat:

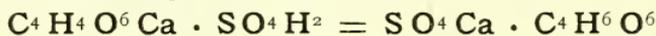


Enthielt der rohe Weinstein, wie es häufig vorkommt, auch Calciumtartrat, so wird die Säure desselben hierbei gleichfalls gewonnen.

II. In die klar abgegossene heisse Auflösung, mit welcher man die vom Niederschlage abfliessenden Waschwasser vereinigt, wird gemahlener Gyps eingerührt, wodurch sämtliche Weinsäure an Calcium gebunden niedergeschlagen und Kaliumsulfat gebildet wird, welches man, durch Abdampfen der Filtrate krystallisirt, als werthvolles Nebenproduct gewinnt:



III. Das selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat aus I. und II. wird gut ausgewaschen, in bleiernen Kesseln mit Wasser angerührt und durch Schwefelsäure zerlegt:



Der niederfallende Gyps dient wieder wie in II. angegeben und die Weinsäurelösung wird zunächst gereinigt. Der Weinstein nämlich enthält immer Eisen und bei den Processen I. und II. können die Gefässe leicht etwas Kupfer in die Wein-

säure abgeben. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff, das man meist durch Blutlaugensalz ausgefällt, die Lösung durch schwefelige Säure von Schwefelwasserstoff befreit, concentrirt und durch Thierkohle in bleierne Krystallisationskästen filtrirt; von dem schön rothen Farbstoffe des rohen Weinsteinbleies bleibt die letzte Spur leicht in der Kohle zurück.

Grosse klare und farblose Weinsäurekrystalle werden am besten erhalten, wenn die Auflösung Schwefelsäure enthält; überschreitet man aber die sehr geringe hierzu dienliche Menge, so veranlasst sie leicht eine Braunfärbung der Lösung. Dieser Uebelstand lässt sich besser vermeiden, wenn die Einimpfung in Vacuumpfannen aus dickem Bleiblech vorgenommen wird. Diese liefern sehr reine körnige Weinsäure, welche sich leicht in grössere Krystalle überführen lässt und die Mutterlauge kann noch zweimal zur Krystallisation gebracht werden. Wenn sie sich endlich färbt, so wird sie mit kohlen-säurem Calcium sättigt und das so erhaltene Calciumtartrat nach III. behandelt.

In ähnlicher Art wie der Weinstein lässt sich auch die Hefe benutzen, welche sich nach der Hauptgärung des Weines, oft bis 5 pC desselben betragend als „flüssiges Geger“ absetzt und reich an Tartraten des Calciums und Kaliums zu sein pflegt. Selbst die Verarbeitung von Weinstrestern auf Weinsäure ist noch gewinnbringend.

Die alljährlich dargestellte Menge Weinsäure erreicht verhältnissmässig nahezu 3 Mill. kg.

Zusammensetzung.

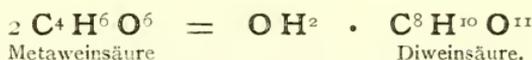
4 C	48	32
6 H	6	4
6 O	96	64
	<hr/>	<hr/>
	150	100

$\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$

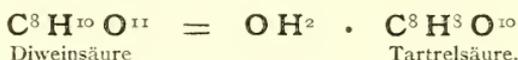
Eigenschaften. Die grossen luftbeständigen Krystalle der Weinsäure, von 1,76 spec. Gew., gehören dem monoklinischen System an. Sie schmecken stark sauer und werden bei 17° gelöst von 0,6 Wasser, 2 Weingeist von 85 Gewichtsprocenten, 5 absolutem Alcohol, 23 officinellern und 250 absolutem Aether, auch von Methylalcohol wird Weinsäure aufgenommen. Wird eine wässrige Weinsäurelösung mit überschüssigem Kalkwasser versetzt, so fällt flockiges weinsaures Calcium nieder, welches bald Krystallform annimmt.

Weinsäurelösung gibt mit neutralen Kaliumsalzen, am besten mit dem Acetat, einen krystallinischen Niederschlag von Bitartrat, der auch bei grosser Verdünnung noch entsteht, wenn man ätherhaltigen Alcohol zusetzt.

Vorsichtig erhitzt schmilzt die Weinsäure ohne sichtbare Veränderung bei 135° bis 140° zu einer nach dem Erkalten nicht krystallisirenden durchsichtigen, sehr zerfliesslichen Masse von *Metaweinsäure*. Diese schmilzt schon bei 120°, gibt bei 140° bis 150° ohne Aufschäumen 6 pC Wasser ab und ist nun in die unkrystallisirbare *Diweinsäure* (Ditartrylsäure) verwandelt:

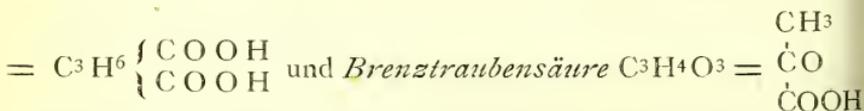


Gegen 180° tritt nochmals Wasserabspaltung ein, der bei sorgfältiger Arbeit kaum gefärbte Rückstand ist nicht geschmolzen, zeigt Neigung sich aufzublähnen und bildet nach dem Erkalten eine pulverige, in Wasser nicht lösliche, kaum noch sauer schmeckende Masse von *Tartrelsäure* (Weinsäure-Anhydrid):



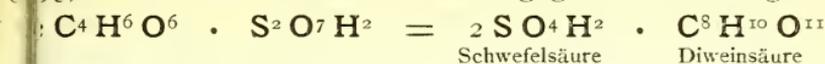
In Berührung mit Wasser gehen die drei durch Erhitzung aus der Weinsäure entstandenen Säuren, langsam in der Kälte, rasch in der Wärme, wieder in Weinsäure zurück.

Wird diese selbst oder die Tartrelsäure höherer Temperatur als 180° ausgesetzt, so tritt starke Braunfärbung und Entwicklung von Kohlensäure und Methan CH^4 (Sumpfgas) ein. In der Retorte bleibt lockere Kohle und in der Vorlage sammelt sich saurer Theer, welcher Ameisensäure, Essigsäure, Methylalcohol, Aldehyd, Aceton, *Brenzweinsäure* $\text{C}^5 \text{H}^8 \text{O}^4$



enthält. Diese Zersetzungen gehen unter geringerer Färbung vor sich, wenn die gut getrocknete Weinsäure mit fein gepulvertem Bimstein oder mit Platinschwamm der Destillation unterworfen wird. Bei der Verkohlung der Weinsäure macht sich derselbe Geruch bemerklich wie bei gleicher Behandlung des Zuckers. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, auch nur auf 80 bis 90° erwärmt, färbt sich die Weinsäure, im Gegensatze zur Citronsäure, bald schwarz, indem sich auch Caramelgeruch, aber selbst im Wasserbade noch keine schwefelige Säure bemerklich macht. Hierbei entstehen gleichfalls die durch Erhitzung der Weinsäure allein auftretenden Anhydrosäuren. In höherer Temperatur veranlasst die Schwefelsäure bald Entwicklung von schwefeliger Säure, Kohlenoxyd und

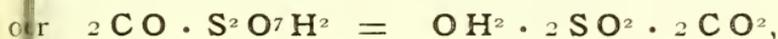
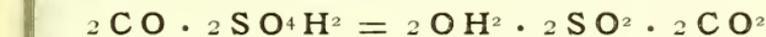
Kohlensäure. Rauchende Schwefelsäure (Pyroschwefelsäure § 93) und Weinsäure setzen sich hingegen um wie folgt:



und entwickeln alsbald Kohlenoxyd und schwefelige Säure:



Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefelsäure entsteht nebenbei auch Kohlensäure:



so dass die Weinsäure durch rauchende Schwefelsäure ohne erhebliche Schwärzung in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zerlegt wird.

§ 50.

Weinsäure in 5 Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, erstarrt auf Zusatz eines gleichen Volums Schwefelsäure zu *Nroweinsäure* $COOH \cdot (CHONO^2)^2 \cdot COOH$, welche aus Alkohol krystallisirt, sich aber in wässriger Lösung rasch zersetzt und dabei die gut krystallisirende sehr beständige *Tartrensäure* $C^3 H^4 O^5 = COOH \cdot CHOH \cdot COOH$ liefert.

In wässriger Lösung dreht die Weinsäure die Polarisationsene sehr stark nach rechts. Die gleiche Menge derselben in Alkohol gelöst wirkt weniger, in Methylalcohol gar nicht, während in Wasser aufgelöste Weinsäure-Salze verhältnissmässig sehr viel stärker drehen.

Citronsäure unterscheidet sich in ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und Salpetersäure, in ihrem optischen Verhalten, sowie in Betreff der Einwirkung höherer Temperatur sehr auffällig von der Weinsäure.

Erhält man 6 bis 7 Th. Weinsäure mit 1 Th. Wasser zwei Tage lang in geschlossenem Gefässe auf 175° , so bedarf sie nachher $5\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 20° zur Lösung und krystallisirt mit ganz veränderten Eigenschaften als *Traubensäure* $CH^6 O^6 + OH^2$ in grossen schiefen Säulen des triklinischen Systems heraus. Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze (Racemate) sind ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Wird 1 Th. dieser Säure mit Ammoniak und 1 Th. mit Natron gesättigt und beide Lösungen zusammen zur Krystallisation gebracht, so erhält man grosse Krystalle $C^4 H^4 Na (NH^4) O^6$. Sicht man die am besten ausgebildeten aus und prüft sie in Bezug auf die Anordnung gewisser hemiëdrischer Flächen, so

bemerkt man, dass diese letzteren bald links, bald rechts auftreten. Man kann die Krystalle auf diese Art in zwei gleiche Portionen theilen; indem man die auf der linken Seite abgestumpften Krystalle heraussucht, in Wasser löst, mit Bleinitrat fällt, das Bleitartrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft, erhält man Krystalle von *Linksweinsäure*. Das gleiche Verfahren ergibt bei der Verarbeitung des rechtsseitig hemiëdrischen Racemates gewöhnliche Weinsäure, *Rechtsweinsäure*. Durch Lösungen der Linksweinsäure und ihrer Salze wird die Polarisationssebene so viel nach links abgelenkt, wie durch die gewöhnliche Weinsäure und ihre Salze nach rechts.

Löst man 1 Th. Linksweinsäure und 1 Th. gewöhnliche (oder aus dem obigen Natrium-Ammonium-Salze gewonnene) Weinsäure in je 4 Th. Wasser, so krystallisirt unter starker Erwärmung Traubensäure.

Prüfung. Wenn die Lösung der Weinsäure in 2 Theilen Wasser durch Schwefelwasserstoff, salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak nicht verändert werden darf, wie Pharm. Germ. verlangt, so muss die Säure eigens gereinigt werden; Spuren der durch jene Reagentien nachzuweisenden Körper fehlen in der fabrikmässig dargestellten Weinsäure niemals. Die beim Verbrennen der Säure erhaltene Kohle darf nicht alkalisch reagiren.

Aus Weinsäurelösung wird durch überschüssiges Kalkwasser oder in neutralen Weinsäuresalzen durch Chlorcalcium krystallinisches unlösliches Calciumtartrat $\text{Ca C}^4\text{H}^4\text{O}^6 + 4\text{OH}^2$ gefällt, welches sich in Natronlauge löst, beim Kochen ausscheidet und in der Kälte wieder löst.

Wird Weinsäurelösung oder ein in Essigsäure gelöstes Tartrat mit essigsaurem Kali versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit hierauf mit doppelt so viel Alcohol verdünnt, so fällt alle Weinsäure als Bitartrat $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6\text{K}$ (Weinstein) nieder, sofern nicht etwa Borsäure zugegen ist. Das Filtrat gibt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Enthielt die Weinsäure andere Säuren, so würden die meisten nunmehr unlösliches Bleisalz liefern, so z. B. kann die Citronensäure auf diese Weise vollständig ausgefällt und alsdann durch Schwefelwasserstoff frei gemacht werden.

Löst man 1 Mol. Weinsäure = 150, in Gramm ausgedrückt, in Wasser zum Volumen von 1 Liter, so bedarf 1 ccm dieser Flüssigkeit zur Sättigung 2 ccm Normalalkalilösung, weil Weinsäure zweibasisch ist. 0,75 gr. Weinsäure müssen demnach mit 10 ccm eine neutrale Flüssigkeit liefern. Die Farben-

änderung der hierbei benutzten Lakmustinctur lässt sich scharf genug wahrnehmen (vergl. bei Citronensäure § 51).

Gypswasser erzeugt in Weinsäure keinen Niederschlag, wohl aber würde ein solcher hervorgerufen, wenn dieselbe Gallsäure oder Traubensäure enthielte. Traubensaures Calcium ist weit weniger löslich, als die entsprechenden Salze der Weinsäure und der Linksweinsäure.

Geschichte. Der Weinstein ist schon im Alterthum bemerkt und gelegentlich zur Darstellung von Pottasche verwendet worden. Statt *Faex vini* (*τοῦξ ὄινου*) wurde etwa seit dem XI. Jahrhundert für den Weinstein die angeblich arabische Bezeichnung *Tartarum* oder *Tartarus* üblich und allmählich zu einem allgemeineren Begriffe erhoben, indem vorzüglich eine Anzahl anderer aus demselben oder aus Pottasche zu gewinnender Salze „*Tartarus*“ genannt wurden. So z. B. *Tartarus violatus*, *Tartarus regeneratus*, *Sal tartari* (Kaliumcarbonat).

MARGGRAF zerlegte 1764 den Weinstein mittelst Kalk und wies nach, dass in ersterem Alkali enthalten sei.

SCHEELE zersetzte 1769 das Calciumtartrat mit Schwefelure, gab die Eigenschaften der Weinsäure an und fand sie in zahlreichen Pflanzen, z. B. in Tamarinden, obgleich er die Säure nicht zur Krystallisation brachte. Nach dem damaligen Sprachgebrauche hieß sie *Sal essentielle Tartari*, seit sie zuerst durch ETZLIUS (1770) krystallisirt erhalten worden war.

Im Weinstein findet sich bisweilen Traubensäure, was zuerst 1822 durch KESTNER in Thann im Ober-Elsass bemerkt wurde und 1830 BERZELIUS zur Einführung des Begriffes der Isomerie veranlasste.

PASTEUR entdeckte 1849, dass die Traubensäure in die oben erwähnten optisch entgegengesetzten Weinsäuren zerlegt werden kann. Durch Erhitzen von weinsaurem Cinchonin erhielt er 1853 traubensaures Cinchonin. CARLET stellte 1861 Traubensäure dar durch Behandlung von Mannit, Dulcitol und Schleimsäure mit Salpetersäure. JUNGFLEISCH zeigte 1872, dass befeuchtete Weinsäure bei 175° in Traubensäure übergeht und machte es 1877 höchst wahrscheinlich, dass letztere im Laufe der Weinsäurefabrikation durch den Einfluss von Wärme und Thonerde auf Weinsäure gebildet wird.

§ 51. CITRONSÄURE. — ACIDUM CITRICUM.

Vorkommen. Citronsäure und ihre Kalium- und Calciumsalze finden sich in sehr vielen Pflanzen in erheblicher Menge, namentlich auch in unreifen Früchten; sie ist häufig begleitet von Aepfelsäure oder Weinsäure. Fast nur Citronsäure ist enthalten in den Früchten von *Ribes rubrum*, *Vaccinium Vitis Idaea* und *V. Oxycoccos*, ganz besonders rein und reichlich in Citrus-Früchten, namentlich in denjenigen der Limone, *Citrus Limonum* RISSO.

Darstellung. Das Material zur Gewinnung der Citronsäure liefern in Sicilien und Calabrien die unreif abfallenden oder sonst nicht verkäuflichen Limonen, welche zuerst zur Darstellung des ätherischen Öles benutzt werden. 2800 Stück geben dann beim Pressen durchschnittlich 100 kg Saft, worin im November ungefähr 5,4 kg, im April jedoch nur 3,6 kg freier Citronsäure ($C^6H^8O^7, OH^2$) vorhanden sind. Nur eine kleine Menge, etwa 6 bis 9 Procent der Gesamtmenge der Säure, ist in Form von Salzen im Saft enthalten und von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, auch wohl Aconitsäure kommen noch weit geringere Mengen darin vor. Im Saft der besten völlig ausgebildeten Limonen steigt der Säuregehalt bis zu 9 pC, wobei die gebundene Säure zugleich abnimmt. Der Saft der Bergamotten und anderer Citrusfrüchte erreicht nie so hohen Säuregehalt.

Messina, einer der Hauptplätze für den Limonensaft, versendet davon jährlich über 1 Mill. kg. Man beschränkt sich in Süditalien darauf, den Saft bis zu ungefähr $\frac{1}{10}$, d. h. zum specifischen Gewicht 1,240, einzukochen und nach England und Frankreich auszuführen. Er wird dort erwärmt, mit Kreide und zuletzt mit Aetzkalk gesättigt, wodurch man das Salz ($C^6H^5O^7$)² Ca³ + 4 OH² als dichten krystallinischen Niederschlag erhält, der weniger in heissem als in kaltem Wasser löslich ist. Er wird mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Überschusse in der Wärme zersetzt, die Auflösung der Citronsäure auf freiem Feuer in bleiernen Gefässen bis zu 1,113 sp. G. concentrirt, mit Kohle entfärbt und hierauf im Wasserbade unter Beihülfe des luftverdünnten Raumes so weit verdampft, dass beim Erkalten Krystalle anschiessen.

Seit kurzem wird auch in San Francisco Limonensaft von den Sandwich-Inseln und den Gesellschaftsinseln auf Citronsäure verarbeitet.

Künstliche Darstellung dieser Säure ist noch nicht gelungen.

Zusammensetzung.

	a) wasserfrei		b) wasserhaltig			
	6 C	72	37,5			
	8 H	8	4,2	C ⁶ H ⁸ O ⁷	192 91,4	
	7 O	112	58,3	OH ²	18 8,6	
H ² COOH	} . .		192	100,0	210	100,0
(OH)COOH						
H ² COOH						

Eigenschaften. Die Säure bildet grosse Krystalle (b) des rhombischen Systems von 1,617 sp. G., welche in feuchter Atmosphäre oberflächlich zerfliessen, in warmer, trockener Luft Wasser verlieren und bei längerem Verweilen über Schwefelsäure unter Beibehaltung der Form alles Krystallwasser abgeben. Doch sind schon Krystalle der Citronsäure beobachtet worden, welchen bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelsäure kein Wasser entzogen werden konnte. Aus kochendem Wasser erhält man die Säure bei rascher Abkühlung wasserfrei. Mit 2 Th. Wasser bildet die Säure (a) bei gewöhnlicher Temperatur unter Kälteerzeugung eine syrupdicke, stark und rein sauer schmeckende Flüssigkeit; bei Verdünnung mit Wasser erfolgt eine geringe Zusammenziehung. Verdünnte Citronsäurelösung schimmelt leicht. Bei 100° wird die Säure von der Hälfte ihres Gewichtes Wasser aufgenommen und liefert dann bei Winterkälte wasserärmere kleine Krystalle (C⁶H⁸O⁷)²OH²; dieselben scheinen auch wohl zu entstehen, wenn die Säure kurze Zeit im Wasserbade einer beginnenden Schmelzung ausgesetzt wird.

Citronsäure löst sich in gleich viel Weingeist von 90 Volumprocenten, in 1,3 absolutem Alcohol, in 48 reinem Aether; die Auflösungen drehen die Polarisationssebene nicht. Bei 90° beginnt die Citronsäure in ihrem Krystallwasser zu schmelzen und verliert es durch längere Erwärmung, bei Versuchen mit kleinen Mengen ohne alle Färbung oder Geruchsentwicklung, vollständig; erst bei 165° erfolgt Zersetzung. Schmilzt man die Säure in geschlossenem Rohre bei 100° und kühlt rasch ab, so tritt Krystallisation nur nach einigen Stunden wieder ein.

Bei 90° löst sich die Citronsäure in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure auf; bei längerer Erwärmung wird sie gebräunt. In einem Gemenge von 5 Th. concentrirter Salpetersäure und ebenso viel Schwefelsäure löst sich die Citronsäure ohne Ausscheidung eines festen Productes (siehe bei Weinsäure § 50).

In Citronsäurelösung, welche durch Ammoniak neutralisirt ist, erzeugt essigsaurer Baryt einen amorphen Niederschlag, der bei längerer Erwärmung mit einem Ueberschusse des Fällungsmittels in schwere Krystallkörner $\text{Ba}^6(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^7)^4 + 7\text{O H}^2$ übergeht, worin sämmtliche Citronsäure enthalten ist.

Durch Kalkwasser, welches mit siedendem Wasser (siehe § 172) bereitet war, wird in der kalten Lösung von Citronsäure oder von Citraten kein Niederschlag erzeugt; bei grossem Ueberschusse von Kalkwasser scheidet sich nach sehr lange anhaltendem Kochen Calciumsalz aus, das beim Erkalten grösstentheils wieder verschwindet. Sättigt man Citronsäurelösung mit Ammoniak und fügt viel Chlorcalcium zu, so entsteht erst beim Kochen ein Niederschlag.

So beständig auch die Citronsäure für sich ist, so hält sie sich doch bei längerer Aufbewahrung der Limonen oder Citronen nicht und erleidet auch im ausgepressten Saft derselben allmählich Zersetzung.

Bei rascher Erhitzung an der Luft verkohlt die Citronsäure mit einem besonderen Geruche, welcher z. B. von dem bei Verkohlung der Weinsäure oder Aepfelsäure auftretenden Geruche abweicht.

Wird Citronsäure mit ungefähr dem dreifachen Gewichte officinellen Ammoniaks während eines halben Tages auf 120° bis 200° erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. In offener Schale nimmt dieselbe alsdann nach einigen Stunden, besonders im Lichte, schön grüne, dann grünblaue Farbe an und lässt dunkel grünliche Kryställchen von Wetzsteinform in geringer Menge fallen. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet die gefärbte Flüssigkeit bei 100° auf Glastafeln zu einem grünen schmierig bleibenden Firnisse ein. Der gefärbte Stoff ist in Wasser löslich, wenig in Alcohol, nicht in Aether und Benzol; er entsteht auch schon bei Anwendung weniger Centigramme Citronsäure, selbst dann, wenn weit grössere Mengen von Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure zugegen sind. Dieses Verhalten der Citronsäure kann zu ihrer Erkennung dienen, wenn sie in nicht allzu unreiner Form vorliegt; aus Fruchtsäften z. B. muss sie zuvor mittelst Bleiacetat abgeschieden werden, nachdem die Säfte mit absolutem Alcohol geklärt worden sind — Wenn man die Citronsäure mit dem Ammoniak in zuge-schmolzener Röhre während einiger Wochen auf dem Wasserbade liegen lässt, so wird die Flüssigkeit nachher bei langsamer Verdunstung aus offener Schale rein und stark blau.

§ 52.

Prüfung. Nach den Pharmacopöen darf die Auflösung der Citronsäure durch Schwefelwasserstoff, Baryumnitrat, Ammoniumoxalat, Kaliumacetat, Gypswasser nicht getrübt werden. Nur eine durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Säure kann so ganz vollständig von Blei, Schwefelsäure und Kalk frei sein, um die Prüfung durch die drei erstern Reagentien auszuhalten. Durch einen auf Zusatz von Weingeist und Kaliumacetat entstehenden Niederschlag würde Weinsäure, durch Gypslösung die giftige Oxalsäure angezeigt werden. Weinsäure würde in Auflösung ihr Vermögen äussern, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, während Citronensäurelösung in dieser Hinsicht unwirksam ist. Von einer Lösung, welche 210 g Citronsäure im Liter enthält, wird 1 cc getitrigt durch 3 cc Normalnatronlösung, da die Säure dreibasisch ist; 0,70 g Citronsäure verlangen also 10 cc Normalalkali. Wäre Weinsäure der Citronsäure beigemischt, so würden 0,70 g des Gemisches die 10 cc Normalalkali nicht zu neutralisiren vermögen, weil 0,70 g Weinsäure (siehe diese) nur 9,3 cc beanspruchen. Diese Unterschiede sind zu gering und auch die Farbenübergänge beim Titiren von Citronsäure, die z. B. mit Lakmus anfärbt ist, zu wenig scharf, als dass auf diesem Wege mit Sicherheit sichere Resultate zu erlangen wären.

Der Wassergehalt der Säure darf nicht in der Weise bestimmt werden, dass man sie sofort der Wasserbadtemperatur aussetzt, sondern erst bei gelinder Wärme ohne Schmelzung erwittern lässt und dann über Schwefelsäure oder im Wasserbade völlig austrocknet.

Theoretische Gesichtspunkte. In der Citronsäure sind 3 H durch Metalle vertretbar, das H des Hydroxyls nur durch gewisse einwerthige Atomgruppen, z. B. Acetyl C^2H^3O . Es gibt demnach drei Reihen von Citraten:

- 1) solche von der Formel $C^6H^5O^7 \begin{cases} M \\ H \\ H \end{cases}$
- 2) nach der Formel $C^6H^5O^7 \begin{cases} M \\ M \\ H \end{cases}$ gebildete
- 3) neutrale, von der Zusammensetzung $C^6H^5O^7 \begin{cases} M \\ M \\ M \end{cases}$

Mit Kali geschmolzen gibt die Citronsäure Oxalat und Acetat; ihre Formel lässt sich in der That in Oxalsäure und Essigsäure zerlegen, wenn Wasseraufnahme vorausgeht:



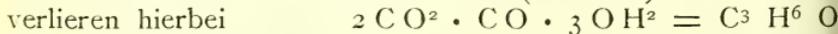
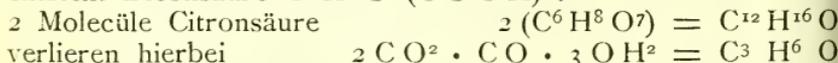
Die Citronensäure steht an der Spitze einer Gruppe von Säuren, deren Beziehungen durch folgende Formeln ersichtlich sind:

- a) $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7$ Citronensäure, dreibasisch = $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}(\text{COOH})^3$
 b) $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ Tricarballylsäure „ = $\text{C}^3\text{H}^5(\text{COOH})^3$
 c) $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ Aconitsäure „ = $\text{C}^3\text{H}^3(\text{COOH})^3$
 d) „
 e) $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Itaconsäure} \\ \text{Citraconsäure} \\ \text{Mesaconsäure} \end{array} \right\}$ zweibasisch = $\text{C}^3\text{H}^4(\text{COOH})^2$
 f) „

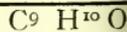
Tricarballylsäure $\text{CH}^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2(\text{COOH})^3$ ist ein Glycerinderivat; *Aconitsäure*, identisch mit der im Kraute von Aconitum und Adonis reichlich vorhandenen, entsteht bis zu etwa 30 pC, wenn entwässerte Citronensäure auf 175° erhitzt oder mit Bromwasserstoff anhaltend gekocht wird; sie ist im Gegensatz zur Citronensäure leicht löslich in Aether. Durch Natriumamalgam wird die Aconitsäure in Tricarballylsäure übergeführt.

Wird Citronensäure etwas höher erhitzt als zur Bildung von Aconitsäure erforderlich ist, so entstehen unter Verkohlungs- und Kohlensäureentwicklung Aceton, *Citraconsäure*, Citraconsäure-Anhydrid $\text{C}^5\text{H}^4\text{O}^3$ und Xeronsäure-Anhydrid $\text{C}^6\text{H}^{10}(\text{CO} \cdot \text{CO})$. Itaconsäure tritt vorzüglich auf, wenn Citronensäure anhaltend mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 180° erhitzt wird. Die erst bei 202° schmelzende *Mesaconsäure* wird die Citraconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure bei 100° oder durch rauchende Salzsäure bei 120° übergeführt. Mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht nehmen die Säuren d, e und f Wasserstoff auf und liefern Pyroweinsäure $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^4$ oder mit derselben wenigstens isomere Säuren.

Wird Citronensäure selbst mit Salzsäure auf 200° erhitzt, so entsteht Diconsäure $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^2(\text{COOH})^2$:



so dass Diconsäure



übrig bleibt.

Geschichte. HERMANN BOERHAAVE in Leiden scheint zuerst (vor 1732) die stark sauren Eigenschaften des Limonensaftes in seiner Wirkung auf Metalle näher beachtet zu haben. Die Eigenthümlichkeit der Citronensäure selbst wurde 1776 von RETZIUS nachgewiesen, doch stellte erst SCHEELE 1784 dieselbe krystallisirt dar. Durch DUMAS und LIEBIG wurde seit 1830 die Lehre von den mehrbasischen Säuren hauptsächlich auf die Citronensäure gestützt. Um die gleiche Zeit beschäftigte sich

KAUF mit den durch Wasserabspaltung und Kohlensäureaustritt aus der Citronensäure entstehenden oben genannten Säuren.

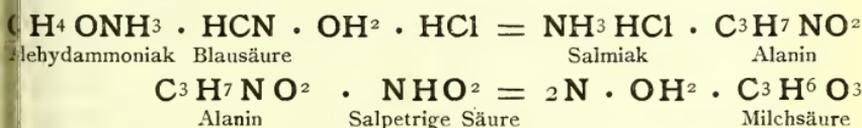
§ 53. MILCHSAEURE. — ACIDUM LACTICUM.

Vorkommen. Milchsäure und ihre Salze sind nicht un- zweifelhaft in lebenden Pflanzen aufgefunden worden, treten aber sehr häufig bei der Gärung und Fäulniss verschiedenartigster Stoffe vegetabilischen Ursprunges auf. So z. B. in Lohbrühe, Sauerkraut, eingemachten Früchten, in Opium, in Extracten, in saurem Kleister und verdorbenem Weine, im Spülicht, in Rückständen der Weingeistfabrikation. Die im thierischen Flüssigkeiten sehr verbreitete Milchsäure ist nicht identisch mit der aus dem Pflanzenreiche abstammenden gewöhnlichen Milchsäure.

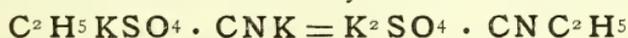
Bildung. Die Kohlehydrate, sowohl diejenigen der Gruppe $C^2H^{20}O^{10}$, wie Gummi und Stärke, als auch die der Formel $C^2H^{22}O^{11}$ angehörigen (Rohrzucker, Milchzucker), gehen leicht in Traubenzucker über, dessen Formel, $C^6H^{12}O^6$, procentisch der Zusammensetzung der Milchsäure entspricht. Durch Gärung, besonders bei Gegenwart von Basen, liefern alle eben genannten Stoffe in einer Wärme von 40 bis 50° leicht Milchsäure. Bei niedrigerer Temperatur entstehen mehr Alcohol, Essigsäure und Propionsäure, bei höherer dagegen leicht Bittersäure.

Milchsäure wird auch gebildet, wenn man Rohrzuckerlösung mit Baryumhydroxyd auf 150° erhitzt und durch Spaltung der Isoäpfelsäure (§ 48).

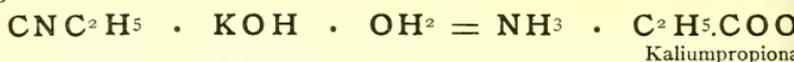
Das Alanin $CH^3.CH(NH^2).COOH$, die Amidosäure der Milchsäure, kann durch salpetrige Säure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden. Alanin erhält man in neutralen Crystallen, wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoff und Salzsäure eingedampft wird:



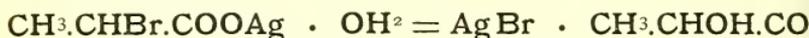
Von der Propionsäure $C^3H^6O^2$ unterscheidet sich die Milchsäure durch Mehrgehalt eines At. O und lässt sich von derselben in folgender Art ableiten. Bei der Destillation von Äthylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium entsteht Cyanäthyl:



Letzteres wird durch Kalilauge in Propionsäuresalz ügeführt:



Aus diesem wird die bei 139° siedende Propionsäure $\text{C}^2\text{H}^5.\text{COOH}$ abgeschieden und bromirt. Das Silbersalz der Brompropionsäure liefert mit Wasser gekocht gewöhnliche Milchsäure:



Hiernach stellt sich dieselbe als *Äthylidenmilchsäure*

Aus käuflichem Fleischextracte erhält man *Paramilchsäure* von gleicher Structur wie die obige gewöhnliche Milchsäure oder Gärungsmilchsäure; sie dreht aber die Polarisationselb nach rechts, die Lösungen ihrer Salze nach links, während gewöhnlichen Milchsäure das Drehungsvermögen abgeht.

Neben der Paramilchsäure kommt im Muskelfleische dritte Milchsäure (oft Fleischmilchsäure genannt) vor, welche als *Aethylenmilchsäure* $\text{OH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COOH}$ zu betrachten ist. Diese optisch unwirksame Säure lässt sich auch synthetisch erzeugen.

Darstellung. Die gewöhnliche Milchsäure (auch *Aethylenmilchsäure*, *Oxypropionsäure* genannt) gewinnt man durch die Gärung des Zuckers. Man vertheilt 100 g faulenden Käses mit 1200 g Zinkoxyd in 4 Litern saurer Milch und fügt 3 kg Rohrzucker oder Milchzucker, in 17 Litern heissem Wasser gelöst, bei. Nimmt man Rohrzucker, so setzt man noch 15 g Weinsäure zu, um denselben zu invertiren: $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6 \cdot \text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$

Die beiden Umwandlungsproducte des Rohrzuckers, Traubenzucker und Fruchtzucker, gehen leicht in Milchsäure über. Nach häufigem Umrühren des Gemisches verdickt es sich bei 40 bis 45° im Laufe einer Woche durch Bildung von milchsaurem Zink, begleitet von etwas Mannit. Man löst die Masse durch Aufkochen und erhält beim Erkalten des Filtrates klare Säulen des Zinksalzes. Dieselben geben nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Auflösung von Milchsäure, welche man eindampft, bis sie nach dem Erkalten durch Zugabe von Mannit breiartig wird. Die Milchsäure wird nun möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen, nochmals durch ein Wasserbade concentrirt, dann mit Aether geschüttelt, welcher die Milchsäure auflöst und nach der Verdampfung des Aethers zurücklässt. Die geringen Mengen Wasser, welche

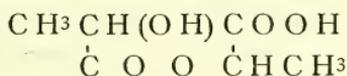
in noch in der Milchsäure enthalten sein können, lassen sich durch längeres Erwärmen derselben entfernen, wenn sie in dünner Schicht der Wasserbadtemperatur ausgesetzt wird. Es tritt aber sofort auch Anhydridbildung ein, so dass man schliesslich nicht reine Säure $C^3H^6O^3$, sondern Gemenge derselben mit der Anhydride $C^6H^{10}O^5$ und $C^6H^8O^4$ mit einem Hydrate ($H^6O^3 + OH^2$) erhält.

<i>Zusammensetzung</i> der Milchsäure.	3 C	36	40,0
	6 H	6	6,7
	3 O	48	53,3
		90	100,0

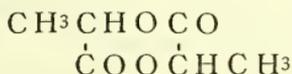


Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene Präparat ist ein farbloser, geruchloser, stark sauer schmeckender, aus der Luft Wasser anziehender Syrup von 1,22 spec. G., welcher sich nicht ohne Veränderung destilliren lässt, obwohl bei der Destillation von wässriger Milchsäure etwas der letztern eine Zersetzung mit übergeht und selbst bei längerem Verweilen von Milchsäure zwischen zwei Glasschalen im Wasserbade die obere sich mit sauren Tropfen beschlägt. Mit der wasserfreien Milchsäure sind Wasser, Alcohol, Aether, kalte concentrirte Schwefelsäure in allen Verhältnissen mischbar; letztere schwärzt die Milchsäure erst in der Wärme. In Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst sich dieselbe nicht. In offener Schale erhitzt, brennt die Säure mit blasser Flamme eine Zeit lang fort und hinterlässt zuletzt eine nicht sehr schwer verbrennliche Kohle.

Vorsichtig in der Retorte erhitzt, wird die Milchsäure dünnflüssig, gibt bei 130° Wasser ab, das ein wenig Säure mitführt, und lässt einen gelblichen, bitteren, amorphen Rückstand, *lactylsäure*, dessen Bildung aber schon wenige Grade über 100°, ja sogar in einer wasserentziehenden Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Dieser Körper $C^6H^{10}O^5$ entsteht aus zwei Mol. der Säure, welche nach Art der Esterbildung zu einem Milchsäure-Lactylester zusammentreten:



Dieser Vorgang setzt sich weiter fort; bei 150°, zumal in einem trocknen Luftstrom, sublimiren Kryställchen eines zweiten Anhydrids, das *Lactid*:



Aus heissem Weingeist schießt das Lactid in rhombische bei $124^{\circ}_{,5}$ schmelzenden Tafeln an. Diese beiden Anhydride sind in Wasser unlöslich und gehen in Berührung mit demselben nur langsam wieder in Milchsäure über, aber sehr rasch unter Mitwirkung der Alkalien. Die Anhydride der Aethylenmilchsäure liefern hierbei gewöhnliche Milchsäure. Rasch erhitzt zerfällt das Lactid hauptsächlich in Kohlenoxyd und Aldehyd: $C^6H^8O^4 = 2CO \cdot 2C^2H^4O$ Diese Zersetzung producte nebst Kohlensäure und braun gefärbten Stoffen („Lacton“) entstehen auch ausser den Anhydriden, wenn Milchsäure rasch erhitzt wird.

Mit mässig verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Milchsäure bei 130° langsam in Aldehyd und Ameisensäure: $C^3H^6O^3 = C^2H^4O \cdot CH^2O^2$ Durch Salpetersäure wird die Milchsäure zu Oxalsäure oxydirt, durch Chromsäure oder Übermangansäure zu Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Die Aethylenmilchsäure hingegen liefert durch Oxydation grosse Krystalle von Malonsäure.

Prüfung. Wassergehalt verräth sich durch zu niedrige spec. Gew. Bei der Milchsäure-Gärung treten ausser Mannit auch Essigsäure und Buttersäure auf; die beiden letztern lassen sich durch Reinigung des Zinklactates beseitigen, theilen sonst aber der Milchsäure einen besonders in der Wärme deutlichen Geruch mit. Mannit, Zucker, Glycerin, Weinsäure würden sich nicht klar mit Aether mischen, was aber auch bei wasserhaltiger Milchsäure der Fall wäre. Sehr geringe Mengen Weinsäure oder Traubenzucker sind an den bei diesen Substanzen angegebenen Reactionen zu erkennen.

Wenn der Gehalt des Präparates an Säure durch Sättigung bestimmt werden soll, so muss beachtet werden, dass die Anhydridbildung schon beim Eindampfen der Milchsäurelösung beginnt. Vor Beendigung des Titirens sind daher die Anhydride durch Kochen mit überschüssigem Normal-Alkali in Milchsäure zurückzuführen. Das Titiren lässt sich bei der Milchsäure nicht mit Schärfe erreichen und hat nur Werth im Vergleich mit Proben, deren Reinheit zuvor festgestellt war. Auf Kalk, Zink und Oxalsäure wird die Milchsäure nach den gewöhnlichen analytischen Methoden geprüft.

Geschichte. Die Säuerung der Milch wurde früher der Essigsäure zugeschrieben. Aus SCHEELE's Versuchen (1780) ging schon die Eigenthümlichkeit der Milchsäure hervor. VOGEL wies 1818 nach, dass die 1813 von BRACONNO

Reiswasser, Rübensaft u. s. w. beobachtete Säure mit derjenigen aus der Milch übereinstimme. Nach vielfachen Erörterungen wurde 1832 durch LIEBIG und durch MITSCHERLICH die Identität der Milchsäure, 1863 bis 1873 besonders durch WILICENUS ihre Constitution festgestellt.

BERZELIUS fand 1808 Milchsäure in der Flüssigkeit der Kalken und 1813 in andern thierischen Säften.

§ 54. SANTONIN.

Vorkommen. Das Santonin findet sich in jenen Blüten der Artemisia-Art der Kirgisensteppes, welche vor völliger Entwicklung gesammelt, unter dem Namen Wurmsamen in den Handel gelangen. Ob nach dem Aufblühen eine Veränderung im Gehalte eintritt, ob sich das Santonin auch in andern so sehr zahlreichen Artemisia-Arten bildet, ist nicht untersucht.

Die *Darstellung* des Santonins gründet sich auf die Löslichkeit seines Calciumsalzes in verdünntem Weingeist und Wasser. Man kocht 20 Theile Wurmsamen, zweckmässiger Weise zuerst von dem ätherischen Öle befreit, und 7 Th. Kalk, den man zuvor löscht, mit 40 Th. Weingeist (0,830 spec. Gew.) und 10 Th. Wasser aus und wiederholt diese Behandlung noch einmal, destillirt hierauf den Weingeist von den colorirten Flüssigkeiten ab und concentrirt sie auf 50 Th.

Bei allmählichem Zusatze von Salzsäure scheidet sich geringlich dunkel gefärbtes Harz aus, welches man abschöpft, auf das zuletzt schwach übersättigte Filtrat nach einigen Tagen in der Kälte Santonin auskrystallisiren lässt. Dasselbe wird mit warmem Wasser zerrieben, abfiltrirt, mit dem zehnfachen Gewichte Weingeistes und etwas Kohle digerirt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten abgessert das meiste Santonin, höchstens gegen 2 pC des Wurmsamens betragend, an.

<i>Zusammensetzung.</i>	15 C	180	73,2
	18 H	18	7,3
	3 O	48	19,5
	C¹⁵ H¹⁸ O₃	246	100,0

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, bitter neckende, dem rhombischen System angehörige, meist recht-

winkelige Tafeln von $1,247$ sp. G., welche bei 170° schmelzen und alsbald, bei kleinen Mengen ohne Zersetzung, zu sublimieren beginnen. Geschmolzenes Santonin erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, welche bei leisester Berührung mit Flüssigkeiten, welche Santonin unverändert und etwas reichlich zu lösen vermögen, wieder krystallisirt; auch längere Erwärmung auf 50° leitet die Krystallisation wieder ein.

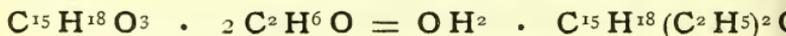
Bei gewöhnlicher Temperatur lösen erst 5000 Th. Wasser 1 Th. Santonin auf, bei 100° genügen dazu 250 Th. Wasser. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 40 Th. kaltem Wasser, 8 Th. kochenden Weingeistes ($0,830$ sp. Gew.), 160 kaltem Wasser, 42 Th. kochenden Äthers, 4 Th. Chloroform. Aetherische Öle, auch concentrirte Säuren, selbst Essigsäure, lösen Santonin auf. Die anfangs farblose Auflösung in Schwefelkohlenstoff wird bald gelb, dann roth und endlich braun.

Weingeistige Lösung des Santonins ist ohne Wirkung auf Lakmus, schmeckt stark bitter und dreht die Polarisationselinie nach links; die Drehung ist stärker, wenn dieselbe Menge Santonin, im gleichen Volum mit Wasser verdünnten Weingeistes verglichen wird; in Chloroform gelöst, dreht das Santonin weniger als in Weingeist.

Trocken, befeuchtet oder in Lösung dem Lichte ausgesetzt, nimmt das Santonin allmählich gelbe Farbe an; rascher geschieht dies bisweilen unter deutlichem Zerspringen der trockenen Krystalle im Sonnenlichte.

Das gelbe Santonin löst sich in Alcohol und Chloroform zu blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten farblose Krystalle Santonin zurücklassen. Gelbe Krystalle bleiben bei trockener Aufbewahrung oder unter Wasser gelb. Farbloses Santonin gibt mit weingeistigem Natron oder Kali schön carminrothe Lösungen, welche allmählich rothgelb werden und zuletzt farblos werden. Gelbes Santonin löst sich in weingeistigem Natron oder Kali sogleich mit gelbrother Farbe. Weingeistiges Santonin löst farbloses Santonin ohne Färbung auf, gelbes Santonin löst gelblicher Farbe. Verdünnter Weingeist von $0,890$ sp. G., in welchem man mit Santonin und gepulvertem Natriumcarbonat (Santonin) anhaltend kocht, färbt sich schön carminroth, zuletzt gelb. Gelbes Santonin gibt auch hier eine gelbe Lösung; wässrige Sodalösung ruft keine Färbung hervor.

Santonin, das in 50 Th. Weingeist von ungefähr $0,903$ sp. G. wochenlang dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, liefert Krystalle von Diäthylsantoninester:



Wird der Aether durch Alkali zersetzt, so erhält man *Photosantonsäure* $C^{15}H^{20}O^4 + O H^2$, welche leichter entsteht, wenn man Santonin in 15 Th. Essigsäure von 80 pC der Sonne darstellt, nach 30 bis 40 Tagen die Flüssigkeit mit der sechsten Menge Wasser verdünnt und die Photosantonsäure aus alkoholhaltigem Aether umkrystallisirt. Entwässerte Säure schmilzt bei 153° und krystallisirt aus wasserfreiem Alcohol, Aether oder aus Chloroform; an der Luft nimmt sie wieder $O H^2$ auf. Die Photosantonsäure ist zweibasisch und liefert mit Baryum, Calcium, Silber, nicht mit den Alkalimetallen, krystallisirbare Salze.

Das Santonin dürfte wohl in Beziehung stehen zu dem in der Alantwurzel vorkommenden Alantsäure-Anhydrid $C^{15}H^{20}O^2$, welches in Berührung mit wässerigen Alkalien in Alantsäure $C^{15}H^{22}O^3$ übergeht, aber aus den Salzen abgeschieden wieder leicht $O H^2$ verliert.

Unter den bei grössern Gaben gefährlichen Wirkungen des Santonins ist besonders das schon bei Genuss von nur Decigrammen eintretende Gelbsehen auffallend; es wird auch durch das santoninsäure Natrium hervorgerufen.

Prüfung. Die Auflösungen des Santonins in wässrigem Ammoniak, Kali oder Natron lassen auf Zusatz von Säuren das Santonin fallen; ebenso scheidet es sich aus der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert aus, wenn sie gleich mit Wasser verdünnt wird. Diese vom Santonin abgessene Flüssigkeit eignet sich zu der *unerlässlichen* Prüfung auf *Strychnin*, besonders wenn möglichst wenig Schwefelsäure angewendet und nach und nach Wasser zugegeben wurde, bis alles Santonin niedergeschlagen ist. Setzt man dann dem filtrirten Kaliumbichromat zu, so wird bei Gegenwart des Alkalies das unlösliche Strychnin-Chromat in Kryställchen gefällt, welche, an der Luft leicht getrocknet, mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zerrieben, die für das Strychnin so charakteristische violette Färbung geben. Die verdünnte Schwefelsäurelösung des Strychnins würde sich übrigens auch schon durch ihre starke Bitterkeit verrathen; Santonin ertheilt vermuthlich in wässriger Säure keinen Geschmack. Endlich mag auch die verdünnte Schwefelsäurelösung mit Jodkalium-Jodquecksilber auf Alkaloide überhaupt geprüft werden.

Geschichte. Bei der Bereitung des 1830 von JEHN zuerst angegebenen ätherischen Wurmsamenextractes erhielt der Apotheker KAHLER in Düsseldorf schon im April des gleichen Jah-

res Krystalle, denen er den Namen Santonin (Wurmsamen hier früher auch Semen *santonicum*) beilegte; er nahm auch bereits ihre Veränderung im Sonnenlichte wahr. Ohne um diese Entdeckung zu wissen, erhielt AUGUST ALMS, Cand. pharm., Penzlin, Mecklenburg-Schwerin, im Sommer desselben Jahres ebenfalls Krystalle des Santonins und hob den bitteren Geschmack seiner alcoholischen Lösung hervor. Apotheker OBERTHÜR DÖRFFER in Hamburg bemerkte, ebenfalls 1830, die lösende Wirkung der Alkalien auf das Santonin, dessen Säurenatur 1831 durch HERMANN TROMMSDORFF behauptet und 1873 durch HESLER erwiesen wurde, insofern letzterer zeigte, dass es durch Aufnahme von $O H^2$ zur Säure wird.

§ 55. SANTONINSAURES NATRIUM. NATRIUM SANTONINICUM.

Bildung. Die Auflösung des Santonins in Kali oder Natrium erfolgt unter Eintritt von $O H^2$; bei Übersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure scheidet sich *Santoninsäure* $C^{15} H^{20} O^4$ ab und kann durch Aether aufgenommen werden. Man erhält nach dem Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alcohol lichtbeständige, Lakmus röthende, in Wasser wenig lösliche Krystalle, welche bei 120° Wasser abgeben und Santonin zurücklassen.

Santoninsäure, welche man nach ihrer Abscheidung nicht sofort mit Aether ausschüttelt, geht sehr rasch wieder in Santonin über, besonders in Berührung mit Mineralsäuren. Zweckmässiger erhält man sie, indem man santoninsaurer Natrium in Wasser löst und mit Bleizuckerlösung fällt. Das krystallinische Bleisalz wird mit kaltem Wasser vollkommen gewaschen, getrocknet, mit Aether zerrieben und unter Aether durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Bei genügender Menge Aether bleibt die Santoninsäure gelöst und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in Formen des rhombischen Systems heraus.

Das Santonin ist das Anhydrid der Santoninsäure; mit alcoholischem Kali oder Natron färben sich beide, die Säure allerdings mehr gelb als roth. Bei der Digestion von wässrigen ätzenden Alkalien mit Santonin oder von dessen weingeistiger Lösung mit alkalischen Carbonaten entsteht Santoninsäure-Salz; wenn aber Alkalien anhaltend einwirken, so wird O

mit Santonin kräftiger gebunden. Wird z. B. Santonin einige Stunden mit Natronlauge gekocht und die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, so erhält man *Santonsäure* von derselben Zusammensetzung wie die Santoninsäure. Sie kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden und ist selbst bei 160° unveränderlich, nicht wieder in Santonin übergehend und in alkoholischem Kali ohne Färbung löslich. Mit Essigsäurehydrat liefert die Santonsäure die Verbindung $C^{15}H^{19}O^4Na$.

Santonsäure bildet sich auch, wenn Santonin vorsichtig gelimirt, die amorphe Masse in Alcohol gelöst und in Wasser gossen wird. Die hierbei auftretenden Öltropfen krystallisiren nach einigen Tagen zu Santonsäure, nicht Santoninsäure. Die Flüssigkeit enthält gleichzeitig etwas Ameisensäure.

Lässt man Natriumamalgam auf Natriumsantonat einwirken, entsteht *Hydrosantonsäure* $C^{15}H^{22}O^4$.

Darstellung. 5 Th. Santonin werden mit 4 Th. fein zerriebenem Natriumcarbonat (Soda), 60 Theilen Weingeist von 80 spec. Gew. und 20 Wasser einen Tag lang oder so lange gekocht, bis die anfangs abwechselnd schön rothe oder gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Weingeistes durch Zusatz von viel Wasser nicht getrübt wird. Nach dem Filtriren liefert die Auflösung beim Erkalten, nöthigenfalls weiter concentrirt, Krystalle des Santoninsäuresalzes. Man überzeugt sich durch Kochen des zurück gebliebenen Natriumcarbonates mit etwas absolutem Alcohol, dass demselben kein Santonin mehr beigemischt ist.

Wenn man 5 Th. Santonin mit 3 Th. Natronlauge von 1.33 spec. Gew. und 5 Wasser bei 75° digerirt, so entsteht ebenfalls santoninsaures Natrium, zugleich aber auch leicht etwas Santonsäure-Salz.

Zusammensetzung.

bei 100° getrocknet

aus Wasser krystallisirt

15 C 180

19 H 19

4 O 64

Na 23

$2 C^{15}H^{19}O^4Na$ 572 81,95

$7 OH^2$ 126 18,105

$C^{15}H^{19}O^4Na$ 286 $(C^{15}H^{19}O^4Na)^2 + 7 OH^2$ 698 100,00

Eigenschaften. Das officinelle Salz $2(C^{15}H^{19}O^4Na) + 7OH^2$ bildet grosse Krystalle des rhombischen Systems, welche durch das Licht nicht verändert werden. Sie lösen sich in

3 Th. kaltem und $\frac{1}{2}$ Th. kochendem Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden, ziemlich bitter, nachträglich fast süß schmeckenden Flüssigkeit. Die Krystalle lösen sich auch in 12 Th. Weingeist von $0,834$ spec. Gew.; beim Erwärmen mit Kali färbt sich diese Auflösung nicht roth. Aus der concentrirten warmen wässerigen Lösung wird durch Weingeist das Salz $C^{15}H^{19}O^4Na + 2OH^2$ gefällt, ebenso durch Aether aus einer weingeistigen Lösung des gewöhnlichen Salzes.

Das Krystallwasser des santoninsauren Natriums entweicht bei 100° vollständig, und in trockener Luft verwittert das Salz an der Oberfläche. Bei 100° getrocknet zieht es an der Luft das Wasser wieder langsam an.

Die wässerige und alcoholische Auflösung des santoninsauren Natriums drehen die Polarisationsebene gleich viel, aber schwach nach links; weit stärker dreht letztere Lösung, wenn sie angesäuert wird, weil Santonin sowohl als Santoninsäure bedeutend stärkeres Rotationsvermögen besitzen.

Am Lichte verändert sich das santoninsaure Natrium nur äusserst langsam; entwässertes Salz färbt sich bei 132° gelb, bei 142° unter Schmelzung schön roth, doch löst es sich dann in Wasser ohne Färbung und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen wieder santoninsaures Natrium.

Die entsprechenden Salze des Ammoniums und Kaliums krystallisiren nicht, wohl aber das Quecksilberoxydulsalz.

Prüfung. Die Bestimmung des Wassergehaltes gewährt schon einen Anhaltspunkt in Betreff der richtigen Beschaffenheit des santoninsauren Natriums. Löst man es in gleich viel warmem Wasser und fällt durch verdünnte Salpetersäure die Santoninsäure aus, so verwandelt sie sich auf dem Filtrum in Santonin, welches $70,48$ pC des mit $7OH^2$ krystallisirten Salzes beträgt und nach § 54 weiter zu untersuchen ist. Die ablaufende Flüssigkeit darf weder Salzsäure noch Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Santoninsaures Natrium ist schon 1847 durch HELDT dargestellt worden, fand jedoch erst seit 1854 medicinische Verwendung,

VIII. FETT. SEIFE. WACHS.

§. 56. FETTE.

Die Fette sind neutrale Glycerylester gewisser Säuren, welche eben deswegen als Fettsäuren im weitesten Sinne zusammengefasst werden. Das Glycerin $C^3 H^5 (OH)^3$ besitzt drei aliphatische Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff in den Fetten durch Säurereste vertreten ist. Immer sind alle drei Wasserstoffatome ausgetauscht, und zwar stets durch den Rest einer und derselben Fettsäure. Es ist kein Fall bekannt, wo es anders wäre. Dagegen scheint in der Natur niemals ein Ester allein vorzukommen. Von dem Japantalg (Japanwachs, siehe hernach) wird zwar angenommen, es bestehe nur aus Palmitinester $C^3 H^5 (O \cdot C^{16} H^{31} O)^3$; leicht möglich, dass genauere Prüfung daneben noch andere Ester kennen lehren würde, so gut wie im Ricinusöl, welches auch neben dem Ricinölester nur geringe Mengen anderer Ester enthält.

Die Fettsäuren gehören hauptsächlich vier verschiedenen Reihen an. In den flüssigen Pflanzenfetten ist der Ester der *Ölsäure* oder Oleinsäure vorhanden, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-2} O^2$ entspricht. Dieser Reihe der Ölsäure gehören auch Säuren an, welche nicht aus Fetten gewonnen werden können. Der Formel $C^n H^{2n} O^2$ entspricht die Zusammensetzung der *Fettsäuren* im engeren Sinne; darunter hauptsächlich Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, auch wohl Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure, deren Glycerylester in den Fetten am meisten verbreitet sind. Drittens entspricht die *Leinölsäure* der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-6} O^2$ und viertens endlich die nur im Ricinusöle vorkommende *Ricinölsäure* der Formel $C^n H^{2n-2} O^3$.

Alle diese Ester sind farblos, manche nehmen aber aus dem Gewebe der Pflanze oder des Thieres geringe Mengen anderer oder gefärbter Stoffe auf. So sind manche Öle aus dem Pflanzreiche durch Chlorophyll grün oder gelblich, der Fischthran durch nicht näher gekannte Stoffe braun gefärbt. Ein nicht seltener, obwohl in nur sehr geringer Menge darin auftretender Begleiter der Öle ist das *Cholesterin* $C^{26} H^{44} O + O H^2$, dessen farblose Krystalle bei 145° schmelzen. Es kommt reichlicher in der Galle, im Blut, im Eigelb, im Wollfett, in Ebsen, Mais u. s. w. vor.

Wenn man ein cholesterinhaltiges Öl verseift und die Seife eintrocknet, so kann das Cholesterin, welches durch Aetzlauge nicht verändert wird, vermittelst Chloroform aus der Seife aufgenommen werden; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure färbt sich das cholesterinhaltige Chloroform carminroth.

Vorkommen. Hauptquelle für Pflanzenfette sind die Samen der verschiedensten Pflanzen; nicht selten beträgt deren Menge die Hälfte des Gewichtes der Samen. Olivenöl, Palmöl, Japantalg hingegen werden aus dem Fruchtfleische gewonnen. Im Thierreiche sind die Lebern der Dorsche und Stockfische hauptsächlich reich an Öl und ganz gewaltige Fettablagerungen bieten z. B. die Wale dar.

Darstellung. Vermittelst der Presse erhält man nicht ohne weiteres die ganze Menge des Fettes, namentlich nicht, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Man nimmt alsdann erwärmte Pressplatten zu Hülfe, rührt die Rückstände von der ersten Pressung mit heissem Wasser an oder kocht das ölgebende Material geradezu mit Wasser aus, schöpft das Fett ab und unterwirft die breiige Masse nochmals der Presse. Da die in der Natur vorkommenden Fette Gemenge mehrerer Ester sind, so hängen die Eigenschaften der verschiedenen Fettsorten wesentlich von dem Verfahren bei ihrer Gewinnung ab. Die erste Anwendung der Presse in der Kälte wird den flüssigen Antheil des Fettes vorzugsweise und unverändert liefern; tritt Erwärmung ein, so werden feste Antheile gewonnen, welche schon nicht mehr genau die ursprünglichen Eigenschaften darbieten. Noch tiefere Veränderungen ist das Fett ausgesetzt, wenn es mit siedendem Wasser behandelt wird; leicht tritt schon ein Beginn der Spaltung ein, wodurch die Fettsäuren in Freiheit gesetzt werden. Besonders wenn hierbei auch jene niedrigeren Glieder der Fettsäurereihe auftreten, welche mit Geruch ausgestattet sind, werden so veränderte Fette als *ranzig* bezeichnet.

Ausserdem bringt jenes Auskochen auch die ansehnlichsten Mengen anderer Stoffe in das Fett, färbt dasselbe und ertheilt ihm auch wohl Geruch und Geschmack, die ihm eigentlich nicht oder in geringem Grade zukommen.

Die Gesamtmenge des Fettes kann dem gehörig zerkleinerten Material vermittelst Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Aus dem Öle wird der letztere vermittelst Wasserdampf abdestillirt und ebenso der entfettete Rückstand von Schwefelkohlenstoff befreit. Bei diesem noch nicht allgemeiner verbreiteten Verfahren kommt sehr viel darauf an, das ölgebende

aterial zuvor möglichst aufzulockern und fest in die Extractionsfässer einzufüllen, aber doch nicht allzu dicht aufzuschichten, sonst würde es zuletzt für den Wasserdampf unzugänglich sein.

Bei quantitativen Bestimmungen des Fettgehaltes, wobei ebenfalls eine möglichst völlige Zerreissung der zu untersuchenden Stoffe nöthig ist, bedient man sich am besten des Aethers oder eines bei derselben Temperatur siedenden Petroleumäthers.

Eigenschaften. Die reinen Fette sind farblos. Lauroearin, der neutrale Ester der Laurinsäure, schmilzt bei 44° , die entsprechenden Verbindungen der zehn Glieder der Fettsäurereihe von geringerem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Glycerylester der Ameisensäure bis Caprinsäure, sind mindestens bei Sommertemperatur, so weit bekannt, flüssig, die Ester der Säuren, welche höher in der Reihe stehen als die Laurinsäure, hingegen fest. Jene flüssigen Ester sind zwar für einzelne Fette, z. B. ganz besonders für die Butter, bezeichnend, in der Regel kommen sie jedoch nur in untergeordneten Mengen vor, so dass man als vorzugsweise verbreitete fettbildende Säuren einerseits die festen Säuren: Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, andererseits Oleinsäure und Leinölsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, hervorheben kann. Die Consistenz eines Fettes hängt daher von dem Verhältnisse, in welchem die einzelnen Ester gemischt sind; dieses Verhältniss ist kein ganz feststehendes, so dass Schmelzpunkt und Erstarrungspunct eines und desselben Fettes je nach den Lebensbedingungen der betreffenden Pflanzen oder Thiere wechseln.

Alle Fette, die man in fester Form beobachtet hat, sind krystallisirbar, ebenso die Fettsäuren.

Das specifische Gewicht der Fette ist niedriger, als das des Wassers, doch scheinen wenigstens einige der neutralen Glycerylester der untern Glieder der eigentlichen Fettsäurereihe etwas schwerer zu sein. Von den Durchschnittszahlen $0,92$ bis $0,93$, zwischen welche das specifische Gewicht der meisten Öle bei 0° fällt, entfernen sich erheblich das feinste Mandelöl ($0,950$) und das Ricinusöl ($0,963$).

Die Fette, wenigstens die den eben hervorgehobenen sechs Säuren entsprechenden, sind geruchlos, aber manche flüssige Fette besitzen einen bestimmten Geruch. Die zehn niedrigsten Glieder der Fettsäurereihe bis einschliesslich der Caprinsäure sind mit Geruch ausgestattet; es ist zu vermuthen, dass auch den neutralen Glycerylestern ein Geruch nicht ganz abgeht.

Diese *riechenden* Säuren stehen auch dadurch in einem gewissen Gegensatze zu den kohlenstoffreichern Säuren, dass

sie viel leichter destillirbar sind, daher gewöhnlich als im engeren Sinne *flüchtige Fettsäuren* bezeichnet werden. Möglich, dass auch ihre Glycerylester, welche noch wenig gekannt sind, sich ohne Zersetzung destilliren lassen. Bei den eigentlichen Fetten hingegen ist dieses nicht möglich, sie zerfallen in Säure, Acrolein und zahlreiche andere Producte, wenn man sie stark erhitzt.

Die Fette röthen das Lakmuspapier nicht, sofern sie nicht ranzig geworden sind, wozu die Ester der riechenden Säure besonders zu neigen scheinen.

Die Fette und Fettsäuren sind nicht mischbar mit Wasser und wässrigen Flüssigkeiten, wohl aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether, Chloroform, weniger in absolutem Alcohol und in der Kälte fast gar nicht in Weingeist von 0,8 sp. G.; eine Ausnahme zeigt jedoch in dieser Hinsicht das Ricinusöl.

Die fetten Öle nehmen langsam Sauerstoff auf und verdicken sich allmählich, indem die meisten sich in steife schmierige Massen verwandeln, andere zu einem elastischen Firnis eintrocknen. Schon von vornherein sind einzelne Öle durch geringe Beweglichkeit auffallend, wie z. B. das Ricinusöl, andere dagegen, z. B. das Mandelöl, sehr dünnflüssig. Es fehlt noch an genauerem Kenntniss über die Vorgänge bei der langsamen Oxydation der Öle, wobei sich trotz der Abgabe von Kohlenensäure eine Gewichtszunahme herausstellt. Olivenöl, welches monatelang dem Sonnenlichte dargeboten wird, zeigt sich nicht mehr fähig, durch den Einfluss von salpetriger Säure Elaidin zu liefern.

Geschichte. Der Vorgang der Verseifung wurde von 1811 an durch CHEVREUL aufgeklärt; 1816 stellte er fest, dass die Fette hierbei ausser dem schon bekannten Glycerin feste Säuren „acide margarique“ und flüssige Säure „acide oléique“ liefern. 1817 unterschied er die Delphinsäure (Baldriansäure) als flüchtige Fettsäure. 1823 fasste CHEVREUL seine Arbeiten zusammen als „Recherches sur les corps gras d'origine animale“. Zur weitern Kenntniss der Fette trugen dann namentlich HEINTZ (1851 bis 1855) und BERTHELOT (1853 bis 1855) viel bei.

§ 57. MANDELÖL. — OLEUM AMYGDALARUM.

Aus den Kernen (Cotyledonen) der süssen Mandeln gewinnt man durch die Presse gegen 50 pC; durch Auskochen mit Aether oder Petroleumäther (§ 24) erhält man bis 55 pC. Ö. Bittere Mandeln geben im grossen nicht über 44 pC eine

les, das mit demjenigen der süßen Mandeln übereinstimmt. Das Öl der Aprikosenkerne und Pfirsichkerne ist nicht wesentlich abweichend und kommt auch unter dem Namen Mandelöl Handel vor.

Das Mandelöl ist dünnflüssig und verdickt sich erst bei einer Kälte von -10° bis -20° , wobei aber doch noch der meiste Theil flüssig bleibt. Das specifische Gewicht beträgt $0,914$ bei 22° . Frisches Mandelöl wird bei kurzem Schütteln mit gleich viel Salpetersäure von $1,18$ spec. Gew. selbst bei 60° nicht gefärbt; altes Mandelöl so wie das Öl der Aprikosen und Pfirsiche wird dabei roth.

Reibt man 1 Th. Salpetersäure mit 3 Th. Amylum und 10 Th. Mandelöl zusammen und erwärmt die Mischung schwach Wasserbade, so liefert sie nach 2 Tagen eine halb feste, wenig gefärbte Masse von *Elaidin*.

Das Mandelöl besteht fast ganz aus *Oleïn* (*Trioleïn*) $C^{18}H^{33}O^2$, dem neutralen Glycerinester der Elainure, Oleinsäure oder Ölsäure $C^{18}H^{34}O^2$. Dieser Ester ist jedoch nicht in feste Form gebracht worden; er lässt sich im luftleeren Raum destilliren. Die meisten der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fette scheinen dieses Oleïn zu enthalten und selbst aus dem Talge verschiedensten Ursprunges lässt sich ein allerdings oft geringer flüssig bleibender Antheil abpressen oder ausziehen, welcher der Hauptsache nach Oleïn ist. Jedoch ist der Hauptbestandtheil des Leinöles, Mohnöles und vermuthlich noch anderer Öle, der Ester einer andern Säure, der Linoleinsäure (vergl. bei Leinöl).

Nur ein sehr geringer Antheil des Mandelöles ist aus dem Stern der gewöhnlichen Fettsäuren $C^nH^{2n}O^2$ gebildet; mit Bestimmtheit sind dieselben noch nicht erkannt. Das Mandelöl eignet sich daher am besten zur Gewinnung reiner Ölsäure, zu welchem Zwecke man es verseift, aus der Seife mittelst verdünnter Salzsäure die Ölsäure abscheidet und sie mit frisch gelbem Bleihydroxyd digerirt. Das trockene Bleisalz unterscheidet sich von den entsprechenden Salzen der Fettsäuren $C^nH^{2n}O^2$ durch seine Löslichkeit in kaltem Aether. Wird die ätherische Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt, so erhält man Ölsäure; durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes wird sie weiter gereinigt.

Vollkommen rein stellt die Ölsäure in der Kälte weisse Flocken dar, welche bei 14° schmelzen und etwas über 0° wieder erstarren; sie röthen mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier nicht. Die Säure zieht begierig Sauerstoff an, färbt sich, reagirt sauer und verliert die Fähigkeit zu krystallisiren, so dass sie selbst tief unter 0° nicht mehr erstarrt. Nur wenig

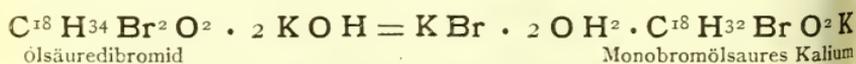
über 100° erwärmt, bräunt sich die Ölsäure stark und liefert in höherer Temperatur unter andern Produkten auch *Fettsäure* (*Sebacinsäure*) $C^{10}H^{18}O^4 = C^8H^{16}(COOH)^2$, deren in kochendem Wasser lösliche Krystalle erst bei 126° schmelzen. Mit Kali geschmolzen zerfällt die Ölsäure in Wasserstoff, Essigsäure und Palmitinsäure



Die Ölsäure gehört in die Reihe einbasischer, nach der Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ zusammengesetzter Säuren, von denen folgende genauer untersucht sind:

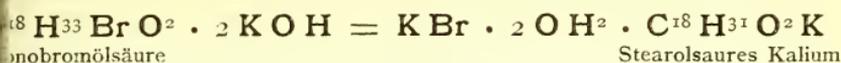
- 1) Acrylsäure . . . $C^3H^4O^2$ vergl. bei Glycerin,
- 2) Crotonsäure . . . $C^4H^6O^2$ vergl. Crotonöl,
- 3) Angelicasäure . . . $C^5H^8O^2$ vergl. § 67
- 4) Pyroterebinsäure . $C^6H^{10}O^2$ durch Destillation der Terebinsäure $C^7H^{10}O^4$, welche aus Terpenthinöl mittelst Salpetersäure erhalten wird,
- 5) Cimicinsäure . . . $C^{15}H^{28}O^2$ in der von Blattwanzen, *Rhaphigaster*, ausgespritzten Flüssigkeit.
- 6) Hypogaeasäure . . $C^{16}H^{30}O^2$ im Fette der Erdnuss *Arachis hypogaea*, und im Walratöle,
- 7) Ölsäure $C^{18}H^{34}O^2$
- 8) Döglingsäure . . $C^{19}H^{36}O^2$ im Thrane des Döglingswales, *Balaena rostrata*
- 9) Erucasäure . . . $C^{22}H^{42}O^2$ im Öle des schwarzen und weissen Senfs und der Traubenkerne.

Durch Schütteln von allmählig zuzusetzendem Brom mit kalt gehaltener Ölsäure erhält man das flüssig bleibende Ölsäuredibromid, welches sich mit wässrigem Kali ohne weiteres verbindet, aber mit alcoholischem Kali Monobromölsäuresalz liefert:



Wird Monobromölsäure (oder auch das Dibromid) längere

Zt mit alcoholischem Kali auf 100° erhitzt, so entsteht Stearinsäuresalz:



Die *Stearolsäure* $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^2$ krystallisirt sehr gut, schmilzt bei 48° und lässt sich bei 260° destilliren. In ähnlicher Weise kann aus Erucasäure die Behenolsäure $\text{C}^{22}\text{H}^{40}\text{O}^2$ erhalten werden.

Nach kurzer Berührung mit salpetriger Säure NO^2H oder Chlorsalpetersäure N^2O^4 verwandelt sich das Olein ohne Veränderung seiner Zusammensetzung in krystallinisches bei 34° schmelzendes *Elaidin*, welches durch Verseifung in Glycerin und Elaïdinsäure zerlegt wird. Der letztern kommt die Zusammensetzung der Ölsäure zu, aber sie krystallisirt leicht, schmilzt bei 44°, lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren und reagirt in alcoholischer Lösung stark sauer. Elaïdinsäure kann wie die Ölsäure in Stearolsäure übergeführt werden.

Bei der fabrikmässigen Darstellung der Stearinsäure zur Aertigung von Stearinlichtern wird als Nebenprodukt *rohe Ölsäure* erhalten. Das Fett, meist thierischer Talg oder Palmöl, wird mit Kalk verseift, die Seife mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt und eine aufschwimmende Schicht von Stearinsäure und Ölsäure erhalten, welche in der Kälte so fest wird, dass sich die Ölsäure abpressen lässt. Die nebenbei entstandenen braunen Verunreinigungen gehen in die Ölsäure über, welche auch ihrerseits durch Oxydation sehr rasch dunkler gefärbt wird, was jedoch ihre Brauchbarkeit z. B. zur Bereitung von Heftpflaster nicht beeinträchtigt.

Obschon das Olein so leicht in Elaïdin übergeführt und daraus die feste Elaïdinsäure gewonnen werden kann, ist letztere doch nicht zur Darstellung von Seife oder von Kerzen benutzt worden.

§ 58. OLIVENÖL. — OLEUM OLIVARUM.

Die Beeren des Ölbaumes *Olea europaea* L. sind anfangs reich an Mannit und arm an fettem Öle. Bei der Reife hingegen beträgt das Öl bis über $\frac{1}{3}$ des Gewichtes der ganzen getrockneten Früchte, während der Mannit nunmehr fehlt. Der dickschalige Steinkern der Olive schliesst nur einen sehr kleinen Kern ein; das darin enthaltene Öl beträgt weniger als 1 pC der Frucht und kommt daher nicht in Betracht, selbst wenn es vollständig mit ausgepresst würde.

In den Mittelmeerländern beginnt die Reife der Oliven im November, die Früchte werden im Laufe des Winters auf Mühlsteinen zerquetscht, mässig stark ausgepresst und liefern so feinstes, vorzugsweise geniessbares Öl, Jungfernöl. Wenn die Presskuchen mit heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst werden, so lässt sich ein weniger feines, etwas mehr gefärbtes, obwohl immer noch als Speiseöl verwendbares Produkt abschöpfen. Schlechtere Früchte oder Rückstände, welche bei langem Liegen in starke Gärung gerathen sind, geben unangenehm riechendes grünes oder bräunliches Öl (Huile fermentée) und noch geringere Sorten (Huile d'enfer, huile tournante; olio lavato) werden mit Wasser aus Pressrückständen ausgekocht. Zum innerlichen Gebrauche dienen nur die feinen Öle, während sich selbst die geringsten Sorten noch sehr wohl zu technischen Zwecken eignen. Die Darstellung des Olivenöles wird überall nur in kleinen Mühlen von einfachster Einrichtung vorgenommen, wo eben Wasser zur Hand ist, um den Reibstein in Bewegung zu setzen.

Frisches feinstes Olivenöl, Provenceröl, ist gelblich mit einem Stich in grünlich, von eigenthümlichem, angenehmem obgleich nur schwachem Geruche. Das Öl der ausgesuchtesten Früchte, unmittelbar nach dem Auspressen gekostet, zeigt einen deutlichen, obwohl schwachen kratzenden Geschmack, welcher sich mit der Zeit mehr entwickelt. Die Ausscheidung flockigkrystallinischen Palmitins beginnt mitunter schon bei 10° und nimmt nach dem Gefrierpunkt hin so zu, dass das Öl erstarrt. Die geringern Sorten verdicken sich früher und vollständiger und pflegen stark ranzig zu sein. Das specifische Gewicht ist bei dem feinen Öle am niedrigsten, nämlich $0,916$ bei 17° .

Die feinen Sorten Olivenöl bestehen vorwiegend aus Olein, begleitet hauptsächlich von Palmitin. Daneben kommt auch *Arachin*, der Glycerinester der Arachinsäure $C^{20}H^{40}O^2$, vor. Stearin scheint dem Olivenöle zu fehlen. In den geringern Sorten sind Palmitin und Arachin reichlicher vorhanden. Die grünliche Farbe verdankt das Olivenöl einer Spur Chlorophyll, welches im Fruchtfleische vorhanden ist; durch wiederholtes Schütteln mit geringen Mengen Eisessig kann dem Öle etwas Cholesterin (§ 56) entzogen werden.

Prüfung. Bei den feinen Sorten wird der Geschmack und Geruch einen erheblichen Zusatz von andern Ölen verrathen. Bleibt derselbe geringer, so kann das Verhalten zu einer abgekühlten Mischung von gleich viel concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure noch Aufschluss gewähren. 1 Theil feinen Olivenöles mit 1 Theil Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit

theilen des Säuregemisches einen Augenblick geschüttelt, setzt sich in der Ruhe kaum verändert, während manche andere Öle eine grüne oder rothe Zone darbieten. Die Elaïdinprobe (§ 57) ist nicht geeignet, geringere Beimengung trocknender Öle zu verrathen. Es gibt überhaupt kein Mittel, mit Sicherheit etwa 10 bis 5 pC fremden Fettes in Olivenöl nachzuweisen, namentlich nicht in den geringern Sorten; am gerathensten ist es, ein anerkannt gutes Öl mit einem Muster der zu prüfenden Ware zu vergleichen.

Die jährlich in Italien und Südfrankreich erzeugte Menge Olivenöl pflegt im Durchschnitte einen Werth von über 160 Millionen Mark zu erreichen; es gibt aber sehr viele Fehljahre. Unzweifelhaft finden Zusätze von Sesamöl, Baumwollsamölen, Erdnussöl und andern Samenölen in grossem Umfange statt.

Geschichte. Das Olivenöl ist eines der am frühesten gebrauchten Fette des Pflanzenreiches; auf dem Weltmarkte kamen ihm wohl nur die ausschliesslich zu technischen Zwecken dienenden Palmöle, dann Erdnussöl und Sesamöl an Bedeutung gleich.

§ 59.

SCHWEINESCHMALZ. — ADEPS SUILLUS.

Zum pharmaceutischen Gebrauche dient das in den innern Theilen des Schweines, vorzüglich im Netze (omentum), an den Rippen und den Nieren abgelagerte Fett, welches etwas consistenter ist, als dasjenige, das unmittelbar unter der Haut liegenden Speckschicht. Das zerkleinerte Fettgewebe (die Fliessen) wird mit Wasser durchgeknetet, in gelinder Wärme geschmolzen, vom Gewebe durch Coliren getrennt und während des Erkaltes so weit gerührt, dass eine Trennung in einen flüssigen und einen festen Antheil (Oleïn) und festes Fett nach völligem Erkalten nicht mehr eintritt. In Cincinnati, dem Centralpunkte der grossartigsten Schweinezucht, wird im Gegentheil der flüssige Antheil, Lard-oil, mehr als die Hälfte betragend, von dem festen Fette, Lard, gesondert und beide für sich in den Handel gebracht.

In angedeuteter Weise sorgfältig dargestelltes Schmalz ist ein ziemlich haltbares Fett ohne besondern Geruch und Geschmack, etwas unter 30° schmelzend. Es besteht aus Palmitin, Stearin und Oleïn in sehr wechselnden Verhältnissen; das Fett eines und desselben Thieres ist nicht nur je nach den Körpertheilen, sondern auch je nach der Jahreszeit verschieden. Specifisches Gewicht bei 15° durchschnittlich = 0,938.

Wenn Stückchen von Benzoëharz mit dem Schmalze digerirt werden, so wird dessen Haltbarkeit wesentlich erhöht; in

ähnlicher Weise verdankt wohl auch das Cacaofett seine geringe Neigung zum Ranzigwerden dem ihm anhaftenden Aroma.

Prüfung. Schon der Preisverhältnisse wegen eignen sich wenige Fette als Zusatz zum Schweineschmalz; Stearinsäure oder Harz würden beim Schütteln des geschmolzenen Fettes mit heissem Weingeist in denselben übergehen und nach dem Erkalten gelöst bleiben. Lakmuspapier würde durch diese Flüssigkeit geröthet werden und Wasser darin eine Trübung hervorrufen.

TALG. — SEBUM.

Das namentlich in der Bauchhöhle des Schafes und der Rinde vorkommende Fett, *Unschlitt* oder Hammelstalg und Ochsentalg, wird durch Ausschmelzen von dem Zellgewebe getrennt und bei fabrikmässiger Arbeit durch Zusatz von 1 p. Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt, eine vollständige Zerstörung der Gewebereste erreicht. Je besser diese Reinigung durchgeführt wird, desto grösser ist die Haltbarkeit des Talges. Er besteht in wechselnden Verhältnissen aus Palmitin, Stearin, geringen Mengen von Glycerylestern der riechenden Fettsäuren, Olein und dem Ester einer zweiten flüchtigen Fettsäure, welche möglicherweise auch der Ölsäurereihe angehört. Das Baryumsalz dieser noch nicht genauer bekannten Säure wird von Aether leichter gelöst als ölsaures Baryum. Im Fette der Ochsen scheint Palmitin vorzuherrschen, im Hammelstalg das Stearin, doch werden diese Mischungsverhältnisse durch die Ernährungsweise der Thiere sehr beeinflusst. Zur pharmaceutischen Gebrauche eignet sich am besten der Talg von ungefähr 47° Schmelzpunkt; derselbe pflegt beim Rindentalg etwas tiefer zu liegen, als bei dem des Schafes. Der Talg darf nicht ranzig sein, mit Weingeist befeuchtetes Lakmuspapier nicht röthen und soll sich bei gewöhnlicher Temperatur, zwar langsam, im doppelten Gewichte Petroleumbenzin zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, aus welcher beim Stehen in verschlossenen Gefässe bald Stearin und Palmitin anzuschliessen beginnt.

§ 60. CACAOTALG. — OLEUM CACAO.

Die Cotyledonen der Cacaosamen enthalten gegen die Hälfte ihres Gewichtes eines durchschnittlich bei 30° schmelzenden Fettes, welches aus den entschälten in der Wärme zerriebenen Samen warm gepresst und durch Filtration gereinigt wird. Es ist nicht völlig rein weiss, besitzt den Geruch und in geringem Grade auch den Geschmack des Cacaos. Unter dem Han-

er springt es bei 10 bis 15°; in Wasser, dessen specifisches Gewicht durch Weingeistzusatz auf 0,932 gebracht worden, sinkt bei 20° das Cacaofett zum Theil unter, zum grössern Theil aber bleibt es darin schwebend, nachdem die Luftblasen beseitigt sind. 5 Th. desselben werden von 100 Th. siedenden absoluten Alcohols gelöst; nach dem Erkalten hält letzterer nur noch 1 Theil zurück. 2 Theile Petroleumbenzin verringern in der Kälte bei anhaltendem Schütteln 1 Th. Cacaofett aufzunehmen, aber beim Stehen krystallisirt dasselbe bald wieder grossentheils heraus. Die Cacaobutter ist haltbarer, als viele andere Fette, was wohl damit zusammenhängt, dass sie frei von Estern der riechenden Fettsäuren ist. Sie scheint unter anderem Ester der Laurinsäure und einer Säure von sehr hohem Kohlenstoffgehalte ($C^{64}H^{128}O^2$? „*Theobromasäure*“) zu enthalten; vermuthlich kommt auch Arachin darin vor. Der in kaltem Alcohol lösliche Antheil besteht aus Olein.

Prüfung. Geruch und Geschmack des Cacaofettes würden durch Zusatz anderer Fette sehr bald beeinträchtigt werden; die meisten andern Talgarten machen das Cacaofett weicher und auch wohl leichter. Zusatz von Wachs würde leicht Erhöhung des Schmelzpunktes zur Folge haben. Stearinsäure geht reichlich in heissen Alcohol über und ertheilt ihm saure Reaction.

Geschichte. Die Cacaobutter ist 1695 von HOMBERG in Paris dargestellt und beschrieben und seit 1719 arzneilich gebraucht worden; zuerst, wie es scheint, in Paris.

§ 61. COCOTALG. — OLEUM COCOIS.

Die Kerne der durch die Küstenländer der Tropen verarbeiteten Cocospalme, *Cocos nucifera* L., auch wohl der südamerikanischen *Cocos butyracea* L., werden entweder an Ort und Stelle ausgepresst oder, z. B. aus Indien unter dem Namen Copra, nach Europa verschifft und hier erst gepresst. Das Fett ist weiss, schon bei 15° weich wie Butter, bei 23° bis 30° flüssig, in frischem Zustande von schwachem angenehmen Geruche. Bei etwas längerer Aufbewahrung wird die Cocosbutter sehr leicht ranzig, so dass sie gewöhnlich freie Fettsäuren enthält.

Sie besteht vorwiegend aus *Laurostearin*, dem Glycerylester der Laurinsäure, begleitet von Estern der Palmitinsäure, Myristinsäure und Caprinsäure. In geringer Menge finden sich auch von den leichter flüchtigen riechenden Fettsäuren Caprylsäure, bei 234° siedend, und Capronsäure (aus Cocotalg)

wenige Grade über 200° siedend. Neben diesen Gliedern der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren, oder vielmehr ihren Glycerinestern, kommt Olein im Cocosfette nicht vor; es ist, wie scheint, hier vertreten durch die bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssigen oder doch sehr weichen Glycerinester der zuletzt genannten Säuren, wenn nicht durch diese selbst. Caprinsäure aus Cocotalg ist unter 0° noch flüssig, Caprylsäure schmilzt bei 15°, Caprinsäure bei 27°.

Unter dem Namen *Palmöl* wird nicht der Cocotalg, sondern das weiche, angenehm aromatisch riechende Fett der Frucht und des Samenkernes von *Elaeis guineensis* JACQ. verstanden. Es enthält neben den Glycerinestern auch freie Palmitinsäure und Ölsäure und freies Glycerin. Der gelbliche Farbstoff des Palmöles wird durch Erhitzung des letzteren auf 200° zerstört.

Geschichte. Cocosnüsse gelangten unter dem Namen Nucifera indicae schon im Mittelalter nach Europa; Cocosfett wurde im vorigen Jahrhundert bereits in deutschen Apotheken gehalten. Die Einfuhr des Palmöles von der afrikanischen Westküste nach Europa hat 1807 begonnen und nimmt, besonders vom Niger Delta und von Zanzibar aus, von Jahr zu Jahr grössern Umfang an. An Ort und Stelle wird vorzugsweise nur das Fruchtfleisch verarbeitet, die Kerne erst in Europa.

§ 62. JAPANTALG. — JAPANESISCHES WACHS.

Der japanische Wachsbaum, *Rhus succedanea* L., der Vogelbeerbaume nicht unähnlich, wächst in Menge, zum Theil als Einfriedigung der Felder gezogen, an Gebirgshängen von Kiusiu, der grossen Südinsel Japans, wo er Hadschi-moki heisst. Seine harte Beere wird bei der Reife zerschlagen, das fettreiche grünliche Fruchtfleisch zerquetscht, ausgekocht und warm gepresst. Das ausgeschmolzene bläulich grüne Wachs reinigt man mit schwacher Lauge, worauf es an der Sonne gebleicht, nochmals mit Wasser umgeschmolzen und dadurch endlich pulverförmig erhalten wird. Zuletzt giesst man es in Gefässe oder Rahmen, um kreisrunde planconvexe, etwas gerippte Kuchen von 12 cm Durchmesser oder jetzt gewöhnlicher ziegelsteinförmige Tafeln zu gewinnen. Die Beeren liefern 14 pC Wachs und können jahrelang aufbewahrt werden. Von *Rhus chinensis* MILLER scheint in China ein gleicher Talg gewonnen zu werden.

Das Japanwachs ist hart, unter dem Hammer leicht springend, innen weiss, aussen gelblich, doch weiss bestäubt, in dünnen Splittern mit Weingeist befeuchtet unter dem Microscop deutlich krystallinisch. Es besitzt einen schwächeren, wenig

genehmen Geruch als das Bienenwachs, schmilzt bei 52° bis 55° , erstarrt bei ruhigem Stehen sehr langsam und nimmt nur allmählich wieder die frühere Festigkeit an. Sp. G. $0,97$ bis $0,98$; durch Aetzlauge wird es schon im Wasserbade vollständig und rasch verseift und selbst durch gesättigte Sodalösung oder Boraxlösung, womit man es während einiger Stunden im Wasserbade unter Umrühren erwärmt, schon in eine gallertartige Masse verwandelt, welche an Wasser ziemlich viel Seife abgibt. Wenn man die Gallerte mit warmem Wasser verdünnt und nach dem Erkalten auf das Filtrum bringt, so trübt sich das Filtrat auf Zusatz von Säuren sehr stark.

Das Japanwachs ist richtiger als Talg zu bezeichnen, da es aus Palmitin - Glycerinester, Tripalmitin $C^3 H^5 (C^{16} H^{31} O^2)^3$ besteht. Künstlich dargestelltes Tripalmitin schmolz bei 60° und erstarrte wieder bei 45° .

Der Japantalg war schon zu SLOANE's Zeit, Anfangs des VII. Jahrhunderts, in England bekannt, wird aber dort erst seit 1859, allerdings jetzt in grosser Menge, eingeführt.

Chinesisches Wachs, Pe-la, wird durch die Thätigkeit des *Coccus Pe-la* WESTWOOD abgesondert; man hängt die Eier dieser Schildlaus, welche z. B. in Yünnan, der Südprovinz Chinas, einen bedeutenden Handelsartikel bilden, an die jungen Triebe von *Fraxinus chinensis* ROXBURGH, welche nach dem Auschlüpfen des Insectes bald ganz von dem schneeweissen Wachs umgehüllt werden. Es sieht dem Walrat ähnlich, schmilzt bei 72° und lässt sich durch Schmelzen mit Kali, nicht auf nassem Wege, zerlegen in Cerotinalcohol (Cerotin) $C^{27} H^{56} O$ und Cerotinsäure $C^{27} H^{54} O^2$. Glycerinester sind nicht vorhanden; der Cerotinalcohol ist einsäuerig, sein Cerotinester, welcher eben in dem Pela-Wachse vorliegt, daher = $\left. \begin{array}{l} C^{27} H^{53} O \\ C^{27} H^{55} \end{array} \right\} O$

Cerotinalcohol und Cerotinsäure krystallisiren gut und ebenso das Ceroten $C^{27} H^{54}$, welches durch Erhitzen des erstern erhalten wird. Mit einem Gemenge von Kalk und Kali erhitzt, verwandelt sich das chinesische Wachs ganz in Cerotinsäure. Im europäischen Handel erscheint dieses Wachs nur ganz ausnahmsweise.

§ 63. LEBERTHRAN. OLEUM JECORIS ASELLI.

Unter den durch sehr grosse fette Lebern ausgezeichneten Fischen liefert hauptsächlich der *Dorsch* (Torsk in Scandinavien, Dorse englisch) den officinellen Thran. Dieser Fisch, der als *Gadus Callarias* L. zu einer eigenen Art erhoben wor-

den war, ist die jugendliche, nicht wesentlich verschiedene Form von *Gadus Morrhua L.*, dem Kabliau, dessen Thran gleichwertig ist, aber jetzt weniger gewonnen wird, wahrscheinlich, weil es sich besser lohnt, diesen bedeutend grössern Fisch getrocknet, als Stockfisch, in den Handel zu bringen.

Der Dorsch bewohnt in ungeheurer Zahl gesellschaftlich die Tiefen der nordischen Meere und besucht zur Laichzeit, wenn er am fettesten ist, alle andern Fische verdrängend, die Küste. Er erscheint im Januar und Februar bei Bergen und Aalesund in Romsdalen (63° N. Br.), im März mehr an den Lofoteninseln (67 bis 69°), in der ersten Hälfte des April hauptsächlich an den Küsten Finnmarkens, 70° . In diesen Strichen werden in jener kurzen Zeit 20 bis 40 Millionen Fische gefangen.

Centralpunct des Geschäftes ist Bergen, von wo jährlich 50 000 bis 70 000 Fässer Thran, Tonnen zu ungefähr 100 verschifft werden. Hamburg führt jährlich 60 000 bis 80 000 Tonnen Fischthran ein. Eben so viel, wenn nicht mehr, trägt die Ausfuhr von New-Foundland, wohin sich die Dorschswärme im April nach dem Laichen wenden; doch schon an der Bank von New-Foundland der Cabliau, Cod-fish der Engländer, Morue der Franzosen, vorzuherrschen.

Zur Gewinnung des vorzüglichsten Thranes dienen hellen, vollen und runden Lebern, welche gut abgewaschen zerquetscht und so frisch als möglich in doppelwandigen Fässen mittelst Wasserdampf auf etwa 50° erwärmt werden. Nachdem der blassgelbliche „hellblanke“, klare Thran abgefressen ist, erhält man durch stufenweise Erhöhung der Temperatur Umrühren und Pressen etwas dunklere, „braunblanke“, zuletzt trübe, dunkelbraune, übelriechende und scharf ranzige Galle. Noch geringere, fast schwarze Sorten gehen aus der Verarbeitung der dunkeln, nicht gesund entwickelten ungereinigten Lebern hervor, besonders, wenn sie nicht frisch verwendet, sondern fauliger Gährung überlassen und über freiem Feuer angebraten werden. Die Beschaffenheit des Thranes wird fern auch beeinflusst durch die Herbeziehung anderer Fische. Grösse der Lebern wechselt von Jahr zu Jahr so bedeutend, dass zur Gewinnung einer Tonne Thran im günstigsten Falle 250 Stück derselben hinreichen, oft aber bis 560 Stück erforderlich sind.

Der norwegische Handel bietet demgemäss 4 Sorten Fischthran dar, von denen nur die beiden ersten zu medicinischen Gebrauche genommen werden, während die übrigen, selbst unansehnlichsten, besonders in der Säemischgerberei und Fabrication der Schmierseifen nützliche Verwendung finden.

Der beste Thran wird durch Absitzenlassen weiter geklärt und von einem Theile seines Palmitins und Stearins durch Auskristallisiren in der Kälte befreit. Es versteht sich, dass durch mildes Pressen frischer gesunder Lebern auch ohne Erwärmung ein eben so guter Thran erlangt werden kann.

Eigenschaften, Zusammensetzung. Vorwiegende Bestandteile des officinellen Thranes sind Olein (ungefähr 70 pC) und Palmitin (über 25 pC) nebst etwas Stearin, so dass sein spezifisches Gewicht sich nicht über 0,926 bei 17° C. zu erheben und er sich bei 0° noch nicht zu trüben pflegt. In ranzig geordenem Thrane machen sich auch flüchtige Fettsäuren, besonders Essigsäure, Buttersäure, Caprinsäure bemerklich; die entsprechenden Glycerinester betragen, namentlich in den hellgelblichen Sorten, nur Bruchtheile eines Procentes. In der bei Mandelöl angegebenen Art behandelt, geht der Thran auffallenderweise nicht in Elaïdin über.

Eine geringe Menge freier Säuren scheint auch in sorgfältig bereitetem frischem Thrane vorzukommen; er reagirt schwach sauer und tritt an weingeistiges Ammoniak, womit man ihn sorgfältig beinahe neutralisirt, vorzüglich Oleïnsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure ab.

Wird 1 Tropfen Leberthran in 20 Tr. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Tr. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich das ganze Gemisch, aber nur sehr vorübergehend schön violett, was man auf Rechnung von Gallenstoffen schreiben geneigt sein könnte. Dass dergleichen im Thran wirklich vorhanden sind, wie man früher allgemein glaubte, ist nicht erwiesen und namentlich gibt weder Cholesterin noch alle (d. h. Ochsen-galle) jene Färbung unter gleichen Umständen.

Im Fischthran kommen ferner, in Form einer organischen Verbindung, einige wenige Zehntausendstel Jod vor; um dasselbe nachzuweisen, muss der Thran mit Natron verseift, die Seife verkohlt und mit absolutem Alcohol ausgezogen werden, wodurch man Jodnatrium in Lösung erhält. In noch geringerer Menge enthält der Thran auch Chlor, Brom und Phosphor.

Unterwirft man den Thran bei der Verseifung gleichzeitig der Destillation, so gehen Ammoniak und Spuren von Triethylamin über.

Gadinsäure und *Gaduin*, welche als Bestandtheile des Thranes aufgeführt werden, sind zweifelhafte Körper.

Prüfung. Geruch und Geschmack der besten Sorten des Leberthranes sind so eigenthümlich, dass schon dadurch Fälschungen sehr erschwert werden, auch sind die meisten dazu

etwa geeigneten Öle theurer als der Thran. Der Nach kleineren Mengen von Leinöl oder Rüböl würde allerdings mit Sicherheit zu leisten sein. Stark saurer Thran ist zu werfen.

Geschichte. Die Namen Asellus und Callarias kommen schon bei PLINIUS vor. Leberthran stand in den Küstenländern des Nordens vermuthlich seit sehr langer Zeit als Heilmittel besonders gegen Rheumatismus, im Ansehen. Die wissenschaftliche Medicin scheint ihn 1782 zuerst in England beachtet zu haben. In Deutschland wurde er durch Dr. SCHENK in Siegen seit 1822 eingeführt und kam erst seit 1841 in England durch J. H. BENNETT in allgemeine Aufnahme; man gebrauchte zuerst nur Thran aus New-Foundland. Dr. KOPP und der Apotheker HOPFER DE L'ORME, beide in Hanau, erkannten den Jodgehalt des Leberthranes.

§ 64.

MUSCATBUTTER. OLEUM MYRISTICAE s. NUCISTA

Die Samenkerne der *Myristica fragrans* HOUTTUYN, sogenannten Muscatnüsse, geben durch Pressung ungefähr 20% Fett, welches sich bei 45° verflüssigt. Es wird auf den Banda-Inseln aus den bei der Ernte der Muscatnüsse abfallenden verkäuflichen Kernen in einiger Menge dargestellt und in rechteckigen Tafeln, in Palmblätter oder Pisangblätter eingeschlagen in den Handel gebracht. Diese Waare unterscheidet sich von der im pharmaceutischen Laboratorium aus besten Nüssen zu gewinnenden Muscatbutter.

Sie ist rothbraun, besitzt den Geruch und Geschmack des Muscatnuss und besteht aus Glycerinestern der Myristinsäure vermuthlich der Palmitinsäure und Ölsäure; Myristinsäure-Ester *Myristin*, für sich bei 31° schmelzend, scheint nicht vorzukommen. Myristinsäure $C^{14}H^{28}O^2$, in der Muscatbutter zuerstmals aufgefunden, kommt auch in manchen andern Fetten vor, z. B. in Leinöl, Mohnöl, Cocostalg, in der Kuhbutter, im Walrusfett.

Das Aroma der Muscatbutter ist durch darin aufgelöstes ätherisches Öl (siehe bei Macisöl) bedingt, welches bis 1% beträgt; der braune Farbstoff löst sich zum Theil in Petroleumbenzin, besser in Weingeist. Die letztere Auflösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid kaum etwas dunkler braun gefärbt, durch Ammoniak nicht verändert. In der Masse des Fettes ist der Farbstoff nicht gleichmässig vertheilt, daher das gefleckte Aussehen der Muscatbutter.

Die Kerne von *Myristica fatua* HOUTT, die langen Muskatnüsse, liefern ein gleiches Fett.

Prüfung. Manche fremde Stoffe, mit denen der Muscatbutter nachgeholfen werden könnte, lassen sich durch das Microscop erkennen, bleiben beim Auflösen derselben in 4 Th. Aether oder in 2 Th. Schwefelkohlenstoff oder Benzin zurück und verrathen sich durch weingeistiges Eisenchlorid oder Ammoniak, wodurch das reine Muscatfett nicht verändert wird.

Geschichte. Muscatbutter wurde im XVII. Jahrhundert in den deutschen Apotheken dargestellt. Die Myristinsäure ist 1841 von PLAYFAIR in LIEBIG'S Laboratorium entdeckt worden.

LORBEERÖL. — OLEUM LAURI.

Die Früchte des *Laurus nobilis* L. bestehen aus einer Hülle, zerbrechlichen, doch nicht aufspringenden Steinschale und zwei grossen Samenlappen. Die erstere enthält Chlorophyll, Gerbstoff, Harz, ätherisches Öl, die Samenlappen dagegen Amylum, 30 pC Fett und etwas Laurin.

Das durch Pressen der erwärmten Früchte in ziemlicher Menge vom Garda-See, aus Griechenland, sowie von Creta in den Handel gebrachte Öl ist grün, körnig, von weicher Consistenz und stark aromatischem Geruche; es ist ein Gemenge der genannten Stoffe, Amylum ausgenommen. Hauptbestandtheil ist der Ester der *Laurinsäure*, Laurostearinsäure, als *Laurostearin*, $C^{22}H^{30}O^3$ ($C^{12}H^{23}O^2$)³, welches bei 45° schmilzt. Die Laurinsäure lässt sich auch noch aus manchen andern Früchten erhalten; ob das Lorbeerfett auch Olein enthält, ist nicht erwiesen.

Das in nur sehr geringer Menge (ungefähr $\frac{1}{3}$ pC) daraus destillirende ätherische Öl dreht links und entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$; mit demselben geht aber leicht etwas Laurinsäure über, welche beim Kochen mit Wasser leicht zu verflüchtigen ist. Dieses Öl enthält nicht (wie bisweilen behauptet wird) Eugenol.

Das *Laurin* $C^{22}H^{30}O^3$, höchstens 1 pC des rohen Fettes entragend, kann demselben, nachdem das Chlorophyll durch Bleichen zerstört ist, oder besser den entschälten Samenkernen, mittelst kochenden Weingeistes entzogen werden; es scheint zur Classe der Stearoptene zu gehören.

Das Lorbeeröl dient im höchsten Norden, z. B. den Lappen und Samojuden, als Genussmittel.

Prüfung. Statt des echten Lorbeeröles trifft man bisweilen künstlich gefärbtes Fett, welchem meist das richtige Aroma abgeht. Die Färbung kann wohl mittelst Chlorophyll täuschend nachgeahmt werden; wird dazu aber Curcuma und

Indigo genommen, so ist der Nachweis leicht möglich. Löst das Fett in Chloroform, wobei Indigo und Curcuma zurückbleiben, filtrirt ab, verdünnt mit Weingeist und destillirt Chloroform unter weiterem Zusatz von Weingeist ab. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Laurostearin und eine schön gelbe fluorescirende Lösung von Curcumin bleibt zurück. Lässt man sie auf Filtrirpapier trocknen, welches mit Borsäurelösung getränkt und getrocknet war, so nimmt das Papier schön rothe Farbe an und wird beim Besprengen mit Schwefelammonium oder Ammoniak vorübergehend blauviolett. Sollte gleichzeitig Chlorophyll vorhanden sein, würde es durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure zu der vom Laurostearin abgegossenen Flüssigkeit soweit entfernt werden, dass die Curcuminreaction nicht verhindert wird.

Geschichte. Das Lorbeeröl wurde schon im Alterthum, doch nur äusserlich, angewendet, wie z. B. DIOSCORIDES ausführlich erzählt.

Die Laurinsäure ist 1842 in LIEBIG'S Laboratorium von THEODOR FRIED. MARSSON, nachmals Apotheker in Wolgast, entdeckt worden. Das 1842 von BONASTRE wahrgenommene Laurin wurde 1853 von DELFFS analysirt.

§ 65. LEINÖL. — OLEUM LINI.

Der Leinsamen enthält gegen 30 pC Öl; bei der Darstellung im grossen werden je nach der Beschaffenheit des in mehreren Sorten vorkommenden Samens 20 bis 26 pC gepresst. In den grössten Mengen Leinöl liefert England, vorzüglich Hull.

Kalt gepresstes frisches Leinöl ist heller, obwohl nicht so niessbar, doch von milderem Geschmacke und geringerem Geruch, als in der Wärme gewonnenes, welches unangenehm riecht und scharf schmeckt. Das specifische Gewicht des Leinöles = 0,94 bei 15°, ist etwas höher als das der meisten fetten Öle; es bleibt noch bei — 20° flüssig. In dünner Schicht ausgebreitet verwandelt sich das Leinöl in wenigen Wochen unter Vermehrung seines Gewichtes bis um 12% (obwohl dabei das Glycein zerstört wird) doch ohne Veränderung, in eine klare elastische klebende Masse, *Lino*, $C^{32}H^{54}O^{11}$ (?), welches sich, sehr im Gegensatze zum ursprünglichen Öle, nicht mehr in Äther, Benzin, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff löst, sondern nur in warmem Eisessig und nach längerer Zeit zum Theil daraus krystallisirt.

Nur wenige Öle zeigen jene Erscheinung in gleich hoher Grade; sie werden als *trocknende Öle* unterschieden. Die

gehören neben Leinöl vorzüglich noch das Mohnöl, Walnussöl, Anisöl; im höchsten Grade jedoch, selbst weit mehr als beim Leinöl, ist diese rasche Verdickungsfähigkeit ausgeprägt bei dem Öle des Leinung-Baumes, *Aleurites cordata* MÜLLER ARG. (*Elaeococca verrucosa* JUSSIEU), einer Euphorbiacee Chinas und Japans. Sonnenblumenöl von (*Helianthus annuus*) Traubenkernöl und andre trocknen weit langsamer und unvollständiger als Leinöl; Ricinusöl, Sesamöl, Fischthran, so wenig und so langsam, dass sie sich als Uebergangsstufe zu den *nicht trocknenden Ölen*, z. B. im Mandelöl, Olivenöl, Baumwollsamensöl, Erdnussöl (*Arachis hypogaea*), darstellen. Das Trocknen der Öle wird sehr beschleunigt und vervollständigt, wenn sie mit Bleioxyd angerieben in der Luft dargeboten werden; das Leinöl wird in dieser Weise im grössten Masstabe zu Anstrichen verwendet.

Ungefähr 80 pC des Leinöles bestehen aus dem neutralen Glycerinester der Linoleinsäure, dem *Linolein* $C^3 H^5 (C^{16} H^{25} O^2)^3$, der Rest aus Olein, Palmitin und Myristin. In Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure verdickt es sich zwar etwas, geht aber nicht in Elaïdin über (§ 57). Mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit Schwefelsäure geschüttelt (wie Eberthran p. 185), nimmt das Leinöl nicht schön violette, sondern nur braune Farbe an.

Wenn das Leinöl mit Natron verseift und die durch wiederholtes Aussalzen gereinigte Seife in viel Wasser gelöst durch Chlorcalcium zersetzt wird, so erhält man linoleinsaures Calcium, welches man presst, trocknet und in ätherischer Lösung mit Salzsäure zerlegt, um *Linoleinsäure* abzuscheiden. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers ein wenig gefärbtes, dünnflüssiges, selbst bei -18° nicht erstarrendes Öl vor. Ihre Zusammensetzung $C^{16} H^{26} O^2$ entspricht der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-6} O^2$, von welcher keine andere Säure bekannt ist. Sie reagirt sauer, wird durch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure nicht fest und gibt bei der trockenen Destillation nicht Sebacinsäure (p. 176). Linoleinsäure nimmt begierig Sauerstoff auf; wird ihr Bleisalz in Äther gelöst in dünner Schicht der Verdunstung überlassen, wieder mit Alcohol übergossen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich farblose flüchtige *Oxylinoleinsäure*, Linoxysäure, $C^{16} H^{26} O^5$ (?) ab, welche bei 100° besonders bei Gegenwart von Alkalien blutroth wird. Für sich der Luft ausgesetzte Oxylinoleinsäure geht in Linoxyn über; auch durch Erhitzen des Leinöles beinahe bis zur Entzündung erhält man eine zähflüssige, klebende, zu Buchdrucker-schwärze dienende, bei längerer Erhitzung dem Linoxyn ähnliche Masse.

Heisses Leinöl vermag Spuren von Bleioxyd, Zinko, Manganoxyd, borsaurem oder essigsauerm Manganoxydul zunehmen und wird dadurch zu noch schnellerem Trock befähigt. Derartiges *gekochtes Leinöl*, *Leinölfirniß*, dient den verschiedensten Farben, namentlich mit Bleiweiss und Z oxyd angerieben, als Grundlage der Anstrichfarben.

Der bei gewöhnlicher Temperatur und selbst im Was bade in Leinöl unlösliche Schwefel löst sich bei stärkerer wärmung allmählich, zuletzt allerdings unter einiger Entwi lung von Schwefelwasserstoff, bis zu 25 pC darin auf und det eine braunrothe, nach dem Erkalten sehr zähe, elastis in Terpenthinöl lösliche Masse. Auflösungen von Schwefe Leinöl waren in der Pharmacie des XVII. Jahrhunderts *Balsamum sulfuris* bekannt.

Das entsprechende *Oleum Lini sulfuratum* der Phar copöen wird dargestellt durch allmähliges Eintragen von 1 Schwefelblumen in 6 Th. Leinöl, welches nicht höher er wird, als zur Auflösung eben nöthig ist. Hierbei erleidet Mischung einen Gewichtsverlust von nur 3 bis 4 pC und dickflüssige Präparat ist noch in Terpenthinöl löslich.

Wird Leinöl sehr vorsichtig mit nach und nach beizufü dem Schwefel der Destillation unterworfen, so lässt sich farbloses, bei 71 ° siedendes Öl, *Odmyl*, (C⁸H¹⁸S² oder leicht C⁴H¹⁰S — Butylmercaptan?) erhalten. Seine weingeis Lösung gibt mit weingeistigem Sublimat einen krystallisirb Niederschlag.

Geschichte. Die trocknenden Öle mit Einschluss des cinusöles, vorzugsweise aber wohl das Leinöl, wurden anfa nachweislich z. B. im IV. Jahrhundert unserer Zeitrechnung Bindemittel für die Malerei geschickt gemacht, indem man der Sonne aussetzte. Vom X. Jahrhundert an kochte man Öl mittelst Kalk und Bleiweiss zu Firniß, oder löste d Sandarak, Fichtenharz oder Mastix auf, um es zu verdicke

MOHNÖL. — OLEUM PAPAVERIS.

Die Mohnsamen enthalten bis 50 pC Öl, welches beson in Nordfrankreich in grosser Menge gepresst wird. Es blass gelb, von mildem Geschmacke und sehr wohl geniess Das specifische Gewicht, höchstens 0,924 bei mittlerer Ter ratur, bleibt unter dem des Leinöles.

Mohnöl trocknet ebenso gut wie das Leinöl und s demselben auch in chemischer Hinsicht sehr nahe. Doch hält das Mohnöl ausserdem etwas Laurostearin (p. 187). sich erhitzt verdickt es sich noch leichter als das Leinöl, d

lpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht fest. ohnöl gibt eine feste, Leinöl eine weiche Natronseife.

§ 66. RICINUSÖL. — OLEUM RICINI.

Die Ricinussamen liefern gegen $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes sehr weicher Kerne, woraus ungefähr 50 pC Öl gepresst werden können. Die grösste Menge wird in Bengalen dargestellt und per Calcutta verschifft; indische Samen werden auch in America, England und Italien verarbeitet; Italien selbst erzeugt ebenfalls etwas Samen.

Aus reinen Kernen in der Kälte gepresstes frisches Öl ist sehr blass gelblich und schmeckt nur schwach kratzend. Das Öl des Grosshandels ist meist deutlich, obwohl schwach gelblich, sehr dickflüssig, von besonderem Geruche und Geschmacke, schmeckt sauer; sein specifisches Gewicht = $0,962$ bei 21° , ist weit höher als das irgend eines andern der auf dem Weltmarkte vorkommenden fetten Öle.

In der Kälte trübt sich das Ricinusöl durch Abscheidung krystallinischer, sich nicht leicht absetzender Flocken, aber erst bei etwa -18° erstarrt es butterartig. Dünne Schichten des Öles trocknen langsam ein.

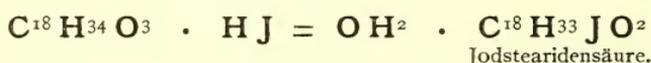
Dem Ricinusöle kommt je nach der Sorte mehr oder weniger starkes Rotationsvermögen zu; es ist von allen Ölen durch vollkommene Mischbarkeit mit Eisessig und absolutem Alcohol abweichend. Bei 25° mischt es sich sogar ohne Trübung mit dem doppelten Gewichte Weingeist von $0,838$ sp. G. Durch salpetrige Säure und Untersalpetersäure wird es langsam und nicht leicht krystallisirendem *Ricinelaidin* verdickt.

Das Ricinusöl besteht aus dem neutralen Glycerinester der Ricinolsäure, dem *Ricinolein* $C_{31}H_{52}O_6$ ($C^{18}H^{33}O^3$) $_3$, dessen feste Form das gleich zusammengesetzte Ricinelaidin darstellt. Das Ricinolein ist von geringen Mengen der entsprechenden Verbindungen gewöhnlicher Fettsäuren, wie es scheint ausschliesslich der Palmitinsäure und Stearinsäure, begleitet. Letztere krystallisiren bei -10° aus dem mit $\frac{1}{3}$ Weingeist verdünnten öligen Gemische der aus Ricinusölseife mittelst Salzsäure abzuscheidenden Fettsäuren heraus. Die abgegossene Ricinoleure wird an Bleioxyd gebunden, das Salz getrocknet, mit Aether ausgezogen und durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zerlegt. Weitere Reinigung beruht auf der Darstellung des Ammoniaksalzes, aus dessen wässriger Lösung man Ricinolsaures Baryum fällt, die ersten Antheile desselben beseitigt, das rein weisse Salz sammelt, wiederholt aus Alcohol umkrystallisirt und endlich mit Salzsäure zerlegt.

Rascher kommt man zum Ziele, wenn man das Ricin mit Natron verseift und 100 Theile der ausgesalzenen und so gepressten Seife in 600 Theilen Wasser aufgelöst mit 5 Th Chlorcalcium, gelöst in 20 Theilen Wasser, fällt. Der Niederschlag, grösstentheils aus den Calciumsalzen der Säuren bestehend, welche die Ricinusölsäure begleiten, wird beseitigt, das Filtrat vollständig mit Chlorcalciumlösung gefällt. Das erhaltene ricinölsäure Calcium wird nach wiederholtem krystallisiren aus heissem Weingeist mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Ricinolsäure mittelst Aether aufgenommen, welcher sie beinahe farblos liefert.

Die *Ricinolsäure* $C^{18}H^{34}O^3$, ein dickflüssiges unterkörnig erstarrendes Öl von $d_{15}^{20} = 0,94$ sp. G. bei 15° , röthet Lakmuspapier sehr scharf und anhaltend kratzend und wirkt ätzend. Sie ist in freiem Zustande sowohl als in ihren Verbindungen weit beständiger als die ihr vielleicht nahe stehende muthmassliche Crotonolsäure. Die Öle der Samen einiger anderer mit Croton Tiglium und mit Ricinus zunächst verwandter Euphorbiaceen scheinen ebenfalls Ricinolsäure zu enthalten.

Trägt man unter Umschütteln in ein auf dem Wasserbad zu erwärmendes Gemisch von Ricinolsäure mit Wasser, etwas Phosphor und Jod ein, so wirkt der hierbei entstehende Jodwasserstoff auf die Säure und bildet Jodstearidensäure:



Wird diese letztere, bräunlich gefärbte, ölige Säure mit Zink und Salzsäure gekocht, so nimmt sie 3 H auf und übergeht in Stearinsäure über.

In Berührung mit salpetriger Säure verwandelt sich die Ricinolsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in *Ricinelaidsäure*, welche sich ebenso gut durch Verseifung in Ricinelaiddins erhalten lässt. Sie krystallisirt sehr schön in Nadelbüscheln, die bei 50° schmelzen und stark sauer reagiren.

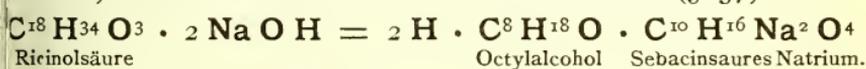
Es ist zu vermuthen, dass die Crotonolsäure mit der Ricinolsäure homolog, also nach der Formel $C^n H^{2n-2} O^3$ zusammengesetzt sei. Der letztern entsprechen auch die Crotonvulinolsäure $C^{13}H^{24}O^3$ und die Jalapinolsäure (Orizabinolsäure) $C^{16}H^{30}O^3$, Abkömmlinge des Jalapenharzes und des Orizabinharzes.

Erhitzt man Ricinusöl in dem am besten mittelst einer Wasserluftpumpe herzustellenden luftverdünnten Raume, so geht es ungefähr 40° desselben über, während der Rückstand nach dem Erkalten blasig erstarrt. In der Vorlage findet sich unter einer dünnen wässerigen Schicht eine ölige Flüssigkeit, nahezu

hälfte bestehend aus *Heptylaldehyd* (*Oenanthol*) $C^7H^{14}O$, welches durch Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt wird.

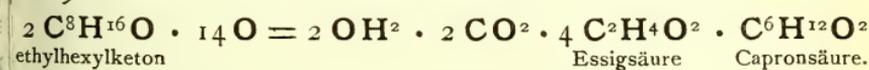
Es ist dünnflüssig, von $0,827$ sp. G. bei 17° , bei 154° siedend, von nicht eben unangenehmem Geruche. Mit den Bisulfiten der Alkalimetalte tritt es zu krystallisirenden Verbindungen zusammen und wird durch Salpetersäure zu *Oeananthylsäure* $C^7H^{14}O^2$, einer der Heptylsäuren, oxydirt. Eine geringe Menge derselben geht schon bei der Destillation des Ricinusöles selbst mit dem Aldehyd über; wie auch bei Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure auf Ricinusöl (oder Paraffin) *Oeananthylsäure* gebildet wird. Sie ist ein schwach riechendes Öl von $0,934$ sp. G., das erst bei -10° krystallisirt.

Neutrales ricinolsaures Natrium liefert bei vorsichtiger Erhitzung vorzüglich *Oeanthol*; bei Ueberschuss von Natron und ascher Destillation geht nur wenig *Oeanthol* und *Heptyl*-alcohol $C^7H^{16}O$ über und als Hauptproducte entstehen unter Wasserstoffentwicklung secundärer *Octylalcohol* (Hexylmethylarbinol) $C^6H^{13}.CHOH.CH^3$ und *Sebacinsäure* (§ 57):



Die Ricinusölseife wird nur so lange in einem eisernen Gefäße erhitzt, als sich *Octylalcohol* entwickelt; wenn man hierauf die Masse sogleich in Wasser schüttet, die Lösung erwärmt und mit Salzsäure zersetzt, so krystallisirt beim Erkalten *Sebacinsäure*.

Der *Octylalcohol* riecht eigenthümlich aromatisch, so dass ein Auftreten zur Nachweisung von Ricinusöl benutzt werden kann. Er ist ölig, von $0,823$ sp. G. bei 23° und siedet bei 81° . Durch Chromsäure vorsichtig oxydirt, liefert er *Methylhexylketon* $CO \begin{cases} C^6H^{13} \\ C^6H^{13} \end{cases}$, bei energischer Einwirkung weiterhin die Hauptsache nach *Essigsäure* und *Hexylsäure* (*Capronsäure*):



Die *Sebacinsäure*, *Sebacylsäure* oder *Fettsäure* $C^{10}H^{18}O^4$ oder $C^8H^{16} \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ bildet bei 128° schmelzende sublimirbare Krystallblätter, die sich reichlich in kochendem, wenig in altem Wasser, leicht in Weingeist lösen und stark sauer reagieren. Die *Jalapenharze* und ihre Abkömmlinge liefern beim Kochen mit Salpetersäure neben *Oxalsäure* *Ipomsäure*, welche mit *Sebacinsäure* identisch zu sein scheint.

Die Sebacinsäure gehört in die homologe Reihe von Formel $C^n H^{2n-2} O_4$, woraus folgende Glieder bekannt sind:

$C^2 H^2 O_4$	Oxalsäure,	
$C^3 H^4 O_4$	Malonsäure, unter anderem durch Digestion	
	Aepfelsäure mit Kaliumdichromat zu gewinnen,	
$C^4 H^6 O_4$	Bernsteinsäure, vergl. § 47.	
$C^5 H^8 O_4$	Brenzweinsäure, vergl. p. 152.	
$C^6 H^{10} O_4$	Adipinsäure	} durch Oxydation Fette, auch des Ricinus- öles selbst, mit Salpeter- säure entstehend,
$C^7 H^{12} O_4$	Pimelinsäure	
$C^8 H^{14} O_4$	Korksäure (Suberinsäure)	
$C^9 H^{16} O_4$	Azelaänsäure	
$C^{10} H^{18} O_4$	Sebacinsäure,	
$C^{11} H^{20} O_4$	Brassylsäure, künstlich aus Erucasäure (p. 176).	
$C^{17} H^{32} O_4$	Roccellasäure, in den Farbflechten vorkommend	

Alle diese Säuren sind zweibasisch und mit Ausnahme der ersten und letzten, sowie der Bernsteinsäure, nicht in der Natur vorhanden.

Prüfung. Das Ricinusöl verträgt ansehnliche Zusätze anderer Öle, ohne seine Mischbarkeit mit Eisessig oder Weingeist einzubüssen. Bei beträchtlicheren Mengen jedoch entstehen nicht mehr klare Mischungen mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 0,838 sp. G. bei 25°, auch wird das spezifische Gewicht herabgedrückt. Auf Sesamöl wird es nach p. 66 geprüft.

Geschichte. Der Ricinusbaum war unter dem Namen *Ficus* und *Kroton* im griechischen Alterthum wohl bekannt und sein Öl medicinisch verwendet. Im XVI. Jahrhundert wurde es in Europa gelegentlich zu Einreibungen benutzt (*Oleum kikinum*, *Oleum de Cherua*), aber als Purgans erst zu Ende des vorigen Jahrhunderts herbeigezogen und beträchtliche Einfuhren aus Indien nach England begannen nicht vor 1813.

§ 67. CROTONÖL. — OLEUM TIGLIU, OLEUM CROTONIS

Die entschälten Samenkerne von *Croton Tiglium L.*, etwa 68 pC betragend, enthalten 50 bis 60 pC Öl, welches mittelst Äther oder Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig gewonnen wird. Durch die Presse erhält man die Hälfte weniger; in jedem Falle ist das Öl dunkelbraun, dickflüssig, von eigenthümlichem Geruche, äusserst kratzendem Geschmacke und saurer Reaction. Es dreht die Polarisationssebene nach links, wenigstens nach der Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff.

urch salpetrige Säure oder Untersalpetersäure wird es nicht verdickt und löst sich nicht erheblich in Eisessig. Je nach der Darstellungsweise und dem Alter des Öles ist es mehr oder weniger in Weingeist löslich. Auf der Haut ruft das Crotonöl Entzündung hervor und entfernt sich auch durch seine äusserst heftig drastische Wirkung von den geniessbaren Ölen.

Das Crotonöl enthält Glycerinester mehrerer Glieder der gewöhnlichen Fettsäurereihe, namentlich auch der Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Baldriansäure und der bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren, begleitet von Ölsäure und leicht flüchtigen Säuren der Ölsäurereihe (oder ihren Estern?). Vermuthlich kommt ferner der Glycerinester einer besonderen Säure, der *Crotonolsäure*, im Crotonöle vor. Zum Theil sind diese Säuren schon in freiem Zustande vorhanden.

Ferner lässt sich aus dem Öle eine zweite eigenthümliche Säure, *Tiglinsäure* $C^5H^8O^2$, isomer mit Angelicasäure (§ 57), gewinnen. In sehr geringer Menge kommt auch Cholesterin (S. 56) darin vor. Eine Säure von der Formel $C^4H^6O^2$, welche als Crotonsäure bezeichnet worden war, ist in dem Öle ebenfalls wenig vorhanden als Angelicasäure. Auch die Existenz des *Crotonols*, welchem die hautröthenden Wirkungen zugeschrieben wurden, hat sich nicht bestätigt.

Wenn Crotonöl mit Weingeist von $0,877$ spec. Gew. (68 Gewichtsprocenten Alcohol) geschüttelt und mit soviel weingeistigem Ammoniak versetzt wird, dass das Gemenge noch sehr schwach sauer reagirt, so bildet sich in der Ruhe eine obere klare Schicht A, worin Ammoniaksalze der gewöhnlichen Fettsäuren, der Oleinsäure und der muthmasslichen *Crotonolsäure* gelöst sind.

Die klar abgehobene mit etwas Wasser verdünnte Schicht wird mit Chlorbaryumlösung gefällt, der Niederschlag getrocknet und mit Äther ausgezogen, von welchem nur die Baryumsalze der Oleinsäure und der Crotonolsäure aufgenommen werden. Man zersetzt letztere mittelst Salzsäure, bindet die mit Äther aufgenommenen Säuren, nachdem der Äther abdestillirt und durch Weingeist ersetzt ist, an Ammoniak und fällt portionenweise mit Chlorbaryum. In den ersten Antheilen des Niederschlags ist vorzugsweise oleinsaures Baryum, in den letzten das Salz der „Crotonolsäure“ enthalten. Letztere wird mittelst verdünnter Salzsäure frei gemacht, wieder an Ammoniak gebunden und die Salzlösung portionenweise noch mehrmals mit Chlorbaryum gefällt. Zuletzt wird eine ölige Säure erhalten, welcher in freiem Zustande die hautentzündende und die drastische Wirkung des Crotonöles entschieden zukommen;

ihre Ester hingegen sind unwirksam. Diese Crotonolsäure konnte ihrer grossen Veränderlichkeit wegen noch nicht analysirt werden. Namentlich wird sie auch sogar durch wässrige weingeistige Aetzlauge sehr dunkel gefärbt. Dabei entwickelt sich ein durchdringender, sehr beständiger Wanzengeruch, die etwas verdünnte Flüssigkeit zeigt sehr auffallende Fluorescenz, welche an dem unveränderten Öle selbst auch schon wahrgenommen werden kann.

Durch Schmelzung mit Kali wird die Crotonolsäure in eine Säuregemenge gespalten, in welchem Sebacinsäure zu fehlen scheint; Ricinolsäure liefert dieselbe bei gleicher Behandlung.

Der bei dem obigen Verfahren nach dem Abgiessen der weingeistigen Schicht A zurückbleibende Antheil B des Crotonöles, nochmals bis zur völligen Neutralisation mit etwas weingeistigem Ammoniak geschüttelt, schmeckt nicht scharf und besitzt nicht mehr die hautröthende, sondern nur noch die kühlende Wirkung. Wird jedoch B mit einer unzureichenden Menge weingeistiger Aetzlauge gelinde gekocht und der schwarze dunkle Seifenschleim mit Schwefelsäure zersetzt, so erweist sich die in Freiheit gesetzte Crotonolsäure (welche bei weitem nicht vollständig in A enthalten war) wieder nach jenen beiden Richtungen hin wirksam. Bei anhaltendem Kochen mit der Lauge wird sie aber in harzartige unwirksame Producte zersetzt.

Die im freien Zustande vorhandene Crotonolsäure wäre hienach nach der Körper, welcher die Eigenartigkeit des Crotonöls bedingt. In der Kälte setzt besonders das mit Lösungsmittel ausgezogene Öl reichlich Stearin und andere feste Glycerester ab; ein flüssig bleibendes, das heisst, das gepresste Öl muss mit Rücksicht auf die Crotonölsäure vorgezogen werden.

Die *Tiglinsäure* bleibt in der schwarzen Unterlage, wenn Crotonöl mit starker wässriger Natronlauge gekocht und die Seife durch einen *grossen Überschuss* von Kochsalz besetzt wird. Die Flüssigkeit unterwirft man mit Schwefelsäure schwach übersättigt der Destillation, neutralisirt das Destillat mit Soda und zersetzt die Salzmasse mit Schwefelsäure. Die aufschwimmende braune Schicht liefert bei der Rectification zuerst Essigsäure, Buttersäure und vorzüglich Baldriansäure, dann zwischen 190° und 205° Tiglinsäure, welche in der Kälte krystallisirt, bei 65° schmilzt und bei 198°,₅ siedet. (Die Gelicinsäure schmilzt bei 45° und siedet bei 190°.) Tiglinsäure riecht gewürzhaft und schmeckt sauer; ihr Baryumsalz krystallisirt leicht aus Wasser. Tiglinsäure ist als Methacrylonsäure aufzufassen und lässt sich auch künstlich darstellen.

Die *Prüfung* eines Öles von so verwickelter Mischung ist nicht befriedigend durchzuführen, so dass es sich sehr empfiehlt, selbst zu pressen; im Hinblick auf die heftigen Wirkungen des Öles ist hierbei Vorsicht geboten.

Geschichte. Das Öl der schon im XVII. Jahrhundert in Deutschland gebrauchten Tigliumsamen ist erst 1821, zuerst in England, zu medicinischer Verwendung gelangt und wurde Anfangs, häufig verfälscht, aus Indien eingeführt.

§ 68. SEIFE.

Die in § 56 erwähnte Reihe homologer Fettsäuren von der allgemeinen Formel $C^n H^{2n} O^2$ oder $C^m H^{2m+1} COOH$ hat bis jetzt folgende Glieder aufzuweisen, abgesehen von den isomeren Säuren, welche bei den unter 4 bis 8 genannten Säuren schon bekannt und für die höhern möglich sind:

1) Ameisensäure	$C^1 H^2 O^2$	} riechende, flüchtige Fettsäuren,
2) Essigsäure	$C^2 H^4 O^2$	
3) Propionsäure	$C^3 H^6 O^2$	
4) Buttersäure	$C^4 H^8 O^2$	
5) Baldriansäure	$C^5 H^{10} O^2$	
6) Capronsäure	$C^6 H^{12} O^2$	
7) Oenanthsäure	$C^7 H^{14} O^2$	
8) Caprylsäure	$C^8 H^{16} O^2$	
9) Pelargonsäure	$C^9 H^{18} O^2$	} eigentlich seifenbildende, nicht riechende Säuren, unter 40° fest,
10) Caprinsäure	$C^{10} H^{20} O^2$	
11) Laurinsäure	$C^{12} H^{24} O^2$	
12) Myristinsäure	$C^{14} H^{28} O^2$	
13) Palmitinsäure	$C^{16} H^{32} O^2$	
14) Margarinsäure	$C^{17} H^{34} O^2$	} weniger verbreitete feste seifenbildende Säuren,
15) Stearinsäure	$C^{18} H^{36} O^2$	
16) Arachinsäure	$C^{20} H^{40} O^2$	
17) Behensäure	$C^{22} H^{44} O^2$	} Wachssäuren.
18) Hyänasäure	$C^{25} H^{50} O^2$	
19) Cerotinsäure	$C^{27} H^{54} O^2$	
20) Melissinsäure	$C^{30} H^{60} O^2$	

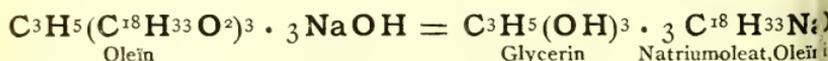
Eine zweite Reihe fetter Säuren, die der Acrylsäure, § 57 erwähnt worden; auch die vereinzelt dastehende Inoleinsäure und die Ricinolsäure, sowie die Ricinelaïdinsäure können Seifen liefern.

In den Fetten der Pflanzen und der Thiere kommen zahlreiche Säuren jener beiden Reihen vor; aus der Acrylsäurereihe die 4 letztgenannten, aus der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren vorzüglich die meisten der von 4 bis 16 aufgezählten. Die Natriumsalze und Kaliumsalze dieser Säuren beider Reihen werden unter dem Namen Seife verstanden, hauptsächlich aber sind es die Salze der Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Oleinsäure, welche die Seifen darstellen. In verschiedenen Wachsarten werden zur Bereitung der Seifen nicht herbeigezogen, weil sie durch wässrige Alkalien nicht leicht genug angegriffen werden und das Wachs überhaupt besser andern Zwecken dient.

Die allgemeinen Eigenschaften der Salze der eben hergehobenen beschränkten Anzahl Fettsäuren, welche man die „Seifensäuren“ bezeichnen kann, sind so sehr übereinstimmend, dass die Auswahl der Säuren, welche in die Zusammensetzung der Seifen einzugehen haben, weniger in Betracht kommt. Doch liefern die kohlenstoffreicheren Säuren festere Seifen, die niedrigeren Glieder derselben Reihe, die Ölsäure hingegen gibt sehr weiche Seifen. Von grösstem Einflusse aber ist die Natur der Basis. Hier zeigt das Natrium in hohem Grade die Neigung, härtere, leichter krystallisirende Salze zu bilden als das Kalium. Die Natriumseifen sind durchweg fester und trocken an der Luft aus; die Kaliumseifen, besonders das ölsäure Kalium, sind schmierig und ziehen Wasser an. Jedoch sind die Natriumsalze, so gut sie für sich aus Alcohol krystallisiren, in den Seifen keineswegs auskrystallisirt vorhanden.

Die Darstellung der Natronseifen wird häufig mit der Destillation des Glycerins (§ 40) verbunden oder sofort mittelst Natronlauge durchgeführt, so dass die Glycerinesäure in Fettsäure und Alcohol zerlegt, Natriumsalze, d. h. Seife, und Glycerin liefern.

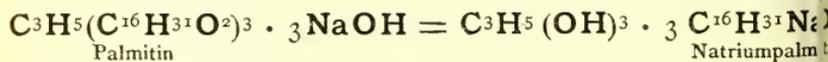
Ein z. B. aus Oleïn und Palmitin bestehendes Fett unterliegt folgenden Reactionen:



Oleïn

Glycerin

Natriumoleat, Oleïnseife



Palmitin

Natriumpalmitat

Palmitinseife

Das Moleculargewicht des Palmitins ist 806, das des palmitinsäuren Natriums = 278; 806 Th. Palmitin liefern $3 \times 278 = 834$ Th. Seife oder 100 Th. Palmitin geben $103,4$ Seife. Aus 884 Olein entstehen 912 Seife, oder aus 100 Theilen $103,1$.

Die Natronseifen sind ausgezeichnet durch das Vermögen, sehr grosse Mengen Wasser, zwar nicht etwa als Krystallwasser aufzunehmen, aber doch so einzulagern, dass sie trotzdem eine gewisse Festigkeit behalten; Seifen mit 60 pC Wasser sind sehr gewöhnlich und der Seifensieder versteht es sogar, aus 100 Th. Fett bis 300 Th. Seife zu gewinnen.

Geschichte. Die Wahrnehmung, dass der mit Fett gekochten Aschenlauge ähnliche Eigenschaften zukommen, wie den Abkochungen gewisser saponinhaltiger Pflanzen mochte wohl schon in sehr alter Zeit zur Herstellung von Seife geführt haben. Der früheste Berichtsteller, PLINIUS, schreibt diese Erfindung den Galliern zu; dass die in Bibelübersetzungen genannte Seife wirklich dieses Präparat betreffe, ist nicht zu erweisen. PLINIUS hingegen erwähnt, dass Seife am besten aus Buchenasche und Bockstalg bereitet werde und dass bei den Germanen harte und flüssige Seife (letztere vielleicht Kaliseife?) im Gebrauche sei. Im II. Jahrhundert nach Chr. wird von GALENUS bestätigt, dass die Seife, vorzüglich deutsche, zum Reinigen diene. Doch hat Pompeji den Beweis geliefert, dass die Seifensiederei auch von den Römern betrieben wurde. Im Mittelalter war dieser, wie so mancher andere Zweig chemischer Industrie, besonders in Venedig einheimisch.

Auch die Bereitung des Bleipflasters und des Bleiweisspflasters war schon im Alterthum sehr wohl bekannt.

§ 69. MEDICINISCHE SEIFE. — SAPO MEDICATUS.

Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte officinelle Seife ist eine trockene Natronseife, welche aus Olivenöl dargestellt wird. Für dieses lässt sich nicht ein genaues Moleculargewicht angeben; es darf angenommen werden, dass es im Durchschnitte aus 2 Th. Olein und 1 Th. fester Fette, hauptsächlich Palmitin bestehe. Das Moleculargewicht des Oleins ist 884, das des Palmitins 806. $2 \times 884 + 806 = 2574$, wonach für Olivenöl $\frac{2574}{3} = 858$ gesetzt werden mag. $\text{NaOH} = 40$ und

da zur Verseifung eines Glycerinesters immer 3 Mol. Basis erforderlich sind, so müssen $3 \times 40 = 120$ Th. NaOH genommen werden. Von officineller Lauge mit 31 pC NaOH sind daher 387 Th. erforderlich. Da $858 : 387 = 100 : 45$, so

bedürfen, nach obiger Auseinandersetzung, 100 Th. Olivenöl
45 Th. Lauge.

Sollte aber in dem Öle das Palmitin oder Fette mit noch
niedrigerem Moleculargewichte vorherrschen, so würden 45 Th.
Lauge nicht genügen. Schon deshalb ist es rathlich, mehr
Natron anzuwenden; ein Ueberschuss daran wird ohnehin
die Verseifung sehr wesentlich beschleunigen. Daher schreibe
die Praxis mit Recht 60 Th. Lauge auf 100 Th. Olivenöl
vor. Unter beständigem Rühren geht im Wasserbade, oder
noch rascher auf freiem Feuer die Seifenbildung vor sich, deren
Beendigung leicht am Verschwinden der Öltropfen und der
Erhärtung der erkalteten Masse erkannt wird. Lässt man die
30 bis 40 Th. Wasser verdünnte Lauge über freiem Feuer
kochen und gießt nach und nach das Öl zu, so geht der Pro-
cess am besten von Statten.

Die Auflösungen vieler Salze sind unfähig Seife aufzuneh-
men, was zur Abscheidung der Seifen benutzt wird. Löst man
die aus den obigen Quantitäten Lauge und Öl erhaltene Seife
in 300 Wasser auf und setzt eine Auflösung von 25 Theilen
Kochsalz in 75 Wasser zu, so erhebt sich die Seife beim
Kochen als zusammenhängende, nach dem Erkalten feste Schicht,
sie ist „ausgesalzen“. Aus der Kochsalzlösung können Calcium
und Magnesium zuvor nöthigenfalls durch etwas Soda entfernt
werden.

Die Seife wird abgehoben, durch wiederholtes Waschen mit
wenig destillirtem Wasser und Pressen von Unterlauge befreit
und durch Erwärmen mit 60 Th. Wasser so weit verflüssigt,
dass sie in Formen ausgegossen werden kann. Nach dem Er-
kalten wird sie in Stücke geschnitten, welche man austrocknet
und pulvert.

Wären in dem zur Verseifung gewonnenen Öle auch Essenzen
der nicht Seife bildenden Fettsäuren, also namentlich der
ersten aus der (§ 68) genannten Reihe, vorhanden gewesen,
so würden sich nunmehr in der Unterlauge ihre leicht löslichen
Natriumsalze neben Glycerin vorfinden.

Die medicinische Seife ist ein weisses, geruchloses Pulver,
das sich in Weingeist und in heissem Wasser ohne Rückstand
löst. Hängt man ein Stück Seife in kaltes Wasser, so ent-
steht allerdings eine klare Lösung, aber ein grosser Theil bleibt
hartnäckig ungelöst und bildet mit mehr Wasser nur eine trübe
Flüssigkeit, indem das neutrale Alkalisalz in einen leicht löslichen
lichen natronreichern und einen wegen überschüssiger Säure
unlöslichen Antheil zerlegt wird. Stearinsäures Kalium wird z.
B. durch 5000 Wasser in ungelöstes saures Stearat und freies
Kali verwandelt.

Prüfung. Eine eingehendere Prüfung der Seife überhaupt kann zunächst die Vollständigkeit der Verseifung betreffen. Unverseiftes Fett würde von Wasser nicht aufgelöst werden, sondern mit der Seifenlösung eine trübe Flüssigkeit bilden. Schwefelkohlenstoff, Benzin oder Aether lösen dagegen unverseiftes Fett auf, nicht aber die Seife. Zweitens kommt der Wassergehalt in Betracht, der indessen schon durch die Mangelhaftigkeit zu fordernde Pulverform der Seife auf ein geringes Mass beschränkt ist. Ueber die Menge der vorhandenen Seife gibt die Abscheidung und Wägung der Fettsäuren Aufschluss, wenn man den Versuch gleichzeitig mit einer vorschriftsmässigen Seife anführt. Die zum Zwecke der Wägung wünschbare Festigkeit lässt sich den Fettsäuren geben, wenn man sie mit einer gegebenen Menge Paraffin zusammenschmilzt.

Seifenlösung gibt mit Quecksilberchloridlösung einen nicht farbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd, enthält aber die Seife freies Alkali oder Carbonat, so werden braune Quecksilberoxychloride oder gelbes Oxyd gefällt. Calomelverweil, welches auf befeuchtete Seife gestreut wird, färbt sich schwarz, wenn in der Seife überschüssiges Alkali oder Carbonat zurückgeblieben ist.

Wenn die Seife in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden sind, so muss die filtrirte Flüssigkeit farblos sein und keine andern Basen als Natron enthalten; in der medicinischen Seife darf auch Glycerin nicht vorkommen.

Fichtenharz und Colophonium geben mit Natron und Kalisalze der Abietinsäure oder Pimarsäure, welche mit Seife gereinigt als *Harzseifen* in den Handel kommen. Werden aus jeder solchen Waare die Säuren abgeschieden und getrocknet, so lässt sich die Harzsäure mit Eisessig ausziehen, worin die Harz- und Fettsäuren fast gar nicht löslich sind. Auch in erwärmtem, verdünntem Weingeist von nur 60 Gewichtsprocenten löst sich die Harzsäure reichlicher als die Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der Harzsäure (Abietsäure) liegt bei ungefähr 100°, d. h. über 60° höher als irgend eine der hier in Betracht zu bringenden Fettsäuren. Ferner wäre zu erinnern, dass die Abietinsäure z. B. mit Rotationsvermögen ausgestattet ist, die Fettsäuren aber nicht, und endlich, dass die Magnesiumsalze der Harzsäuren in Weingeist löslich sind, weit weniger oder gar nicht aber die der Fettsäuren. Man hat also das Gemenge der Säuren beider Classen in Weingeist aufzulösen und kochend mit weingeistigem Chlormagnesium unter Zusatz von etwas Ammoniak zu versetzen; die Salze der Fettsäuren werden nieder-

fallen und diejenigen der Harzsäuren nach dem Erkalten in Lösung bleiben.

§ 70.

ÖLSEIFE. — SAPO OLEACEUS.

Da die Pharmacopöen diese Seife auch als Sapo *hispanicus* und Sapo *venetus* bezeichnen, so ist darunter Ölseife zu verstehen. Sie muss hart, weiss, ohne ranzigen Geruch sein, an der Luft nicht feucht werden und in Wasser Weingeist löslich sein, im wesentlichen also mit der medizinischen Seife übereinstimmen. Sie wird sich von derselben so fern unterscheiden, als sowohl in den ölerzeugenden Ländern selbst, wie auch im Norden, nicht feine Olivenölsorten zur fabrikmässigen Verseifung genommen werden, sondern geringere Olein ärmere, was aber allen practischen Zwecken eben so entspricht, da die Leistung der Oleinsäure-Salze und der Palm dieselbe ist.

Die Darstellung dieser Seifen geschieht aber heutzutage nicht mehr mit der Sorgfalt, wie sie für die medicinische Seife erforderlich ist. Eine zum „Kern“ gesottene, d. h. mit Kaliumsalz abgeschiedene Seife, *Kernseife*, pflegt nicht mehr dargestellt zu werden, sondern man lässt die Mischung mit sehr schwacher Lauge oder mit Wasser sieden, bis sie sich damit zu einer nach dem Erkalten mehr oder weniger erhärtenden Masse einigt. Diese *geschliffene Seife* wird aber weiterhin noch gewöhnlich ersetzt durch die *gefüllte Seife*. Man führt nach dem Aussalzen nicht ganz durch, so dass sich die Lauge unvollständig von der Seife scheidet und letztere nach dem Erkalten, obwohl sie mehr oder weniger fest wird, bedeutend Mengen Wasser, bis zum doppelten ihres eigentlichen Gewichtes zurückhält. Das Cocosnussöl besitzt im höchsten Grade eine wasserbindende Kraft. Gute Kernseife enthält bis 80 pC Wasser und ungefähr 10 pC Säuren und geschliffene Seife oft bis 50 pC Säuren bei 40 pC Wasser.

Wo also ein Interesse zu genauerer Prüfung dieser Seifen vorliegt, müssten besonders der Wassergehalt und die Mengen der Fettsäuren verglichen werden.

In früheren Zeiten war die *venetianische Seife* mit Kaliumberühmt; seit langem jedoch pflegt unter diesem Namen eine geringere, oft sogar kreidehaltige Waare vorzukommen.

HAUSSEIFE. — SAPO DOMESTICUS.

Die an Olein reichen Oele liefern eine weniger harte Seife als die hauptsächlich aus Palmitin und Stearin

itete; ihre Lösung in 8 Th. heissen Weingeistes wird beim Erkalten eine nicht ganz weiche, durchscheinende Masse bilden, was bei einer aus Olein bereiteten Seife bei weitem weniger der Fall ist.

Derartige weingeistige, gallertige, etwas opalescirende Seifenlösungen sind unter dem Namen *Opodeldok* oder *Lini-entum saponatum* officinell. Da manche Natriumsalze der Fettsäuren gut krystallisiren, so schiessen dergleichen nicht selten im Opodeldok sternförmig an.

Ausser den in § 69 für die Prüfung der Seife hervorgehobenen Gesichtspunkten könnte hier höchstens noch untersucht werden, ob Talgseife und nicht Oelseife vorliege. Beide geben bei der in § 57 angedeuteten Behandlung ölsaures Blei an den Aether ab, die erstere aber sehr viel weniger; um über die Frage ein Urtheil zu gewinnen, müssten gleichzeitig Gegenversuche angestellt werden.

§ 71. KALISEIFE. — SAPO KALINUS.

Die den Natronseifen entsprechenden Kaliverbindungen, besonders die aus Olein oder oleinreichen Fetten dargestellten, geben auch bei vollständiger Austrocknung nicht harte, luftbeständige Massen, sondern nur „*Schmierseifen*“, und namentlich ist dieses der Fall bei den unreinen Präparaten, welche zwar den medicinischen und technischen Anforderungen vollkommen genügen.

Ihre Darstellung wird so ausgeführt, dass Kalilauge mit einem Fette zu einem gleichmässigen Seifenleime von entsprechender Consistenz gekocht wird, welcher ausser den Kalisalzen der Fettsäuren überschüssiges caustisches oder kohlen-saures Kali nebst Glycerin enthält, sofern nicht nur rohe Ölsäure verarbeitet wurde.

Von Aussalzen kann nicht die Rede sein, indem Kochsalz und oleinsaures oder palmitinsaures Kalium ihre Basen auswaschen würden.

Zur Darstellung der Schmierseife nahm man früher das durch Chlorophyll grün gefärbte Hanföl und erhielt ein grünes Product, *Sapo viridis*; als geringe Thranarten herbeigezogen wurden, fiel die Schmierseife sehr dunkelbraun und übelriechend aus und wurde, bisweilen auch noch durch gerbsaures Eisen gefärbt, als *Sapo niger* bezeichnet. Jetzt werden sehr häufig rothe Ölsäure, Leinöl, Baumwollsamöhl, Rüböl oder verschieden-

artige Fettrückstände dazu verwendet und eine mehr braung durchsichtige, nicht eigentlich übelriechende Waare erhalten. geringer Theil der zur Verseifung benöthigten Kalilauge pflegt durch das billigere Aetznatron ersetzt zu werden, wodurch Fabrikant ausserdem den Vortheil erlangt, der Seife noch grosse Mengen Wasser einverleiben zu können. Eine derartig gemischte Kali-Natron-Seife vermag über 50 pC Wasser binden, ohne die richtige Consistenz zu verlieren.

Die Eigenschaften der Kaliseife dürfen daher bis zu einem gewissen Grade allerdings ohne Schaden schwanken; sie wäseln aber thatsächlich innerhalb ausserordentlich weiter Grenzen. Dazu kommt noch, dass ihr oft mancherlei Zusätze gegeben werden, wie z. B. unverseifte Fette, Harz, Stärkemehl, Wasserglas, mit Kalk neutralisirte Indigolösung, um die gelbe Farbe in grün umzuwandeln.

Die Pharmacopöen müssten eine Vorschrift zur Darstellung dieser Seife geben, da sie sich so leicht bereiten lässt. Je falls wären für die Prüfung bestimmte Grenzzahlen aufzustellen. Gute Schmierseife muss sich beispielsweise in 5 Theile warmen Wassers ziemlich klar lösen und darf beim Erwärmen mit 1 Theil Weingeist nicht über 2 pC Rückstand hinterlassen. Dampft man unter Umrühren eine kleine Menge Schmierseife, welche die mittlere Beschaffenheit der Waare genau darstellt, mit einer gewogenen Menge Bimsteinpulver im Wasserbade ab, bis sich keine weitere Gewichtsabnahme mehr zeigt, so muss der Rückstand mindestens 55 pC betragen; er darf an Schwefelkohlenstoff nicht unverseiftes Fett oder Harz abgeben. Als genauesten Massstab zur Vergleichung gibt die Wägung der Fettsäuren; man löst 10 bis 15 g der Seife im doppelten Volumen warmen Weingeistes ($d_{4,30}$ spec. Gew.) auf, filtrirt in ein Wasserglas, Kieselsäure, Stärkemehl und andern etwaigen Zusätzen ab und verdünnt mit warmem Wasser, wodurch unverseiftes Fett und Harz abgeschieden werden. Hierauf versetzt man den Alkohol und zersetzt die Seife mittelst Salzsäure. Die in Freiheit gesetzten Fettsäuren schwimmen meist nach dem Erkalten als ölige Schicht an der Oberfläche; wenn man eine angemessene gewogene Menge Paraffin zugibt und wieder erwärmt, so vereinigt sich letzteres mit den Säuren zu einem nach dem Erkalten festen Kuchen, welcher bequem gewogen werden kann. Die Fettsäuren betragen in tadelloser Schmierseife bis 45 pC.

Um auch auf Harz zu prüfen, schüttelt man in der Kälte das durch Salzsäure abgeschiedene Gemenge von Fettsäuren und Harzsäuren wiederholt mit kleinen Mengen Petroleumäther (Siedepunkt 50° bis 60°), so lange derselbe noch Fettsäure

mt. Die ungelöst zurückbleibenden Harzsäuren werden geknetet und gewogen.

Bei einem Gehalte von 4 pC Harzsäure kann die Schmierseife von sehr guter Beschaffenheit sein; sie verträgt selbst 60C. Bei einer mit Wasserglas und Stärke verfälschten Waare kann der Harzzusatz noch höher getrieben werden, so dass die Seife 10 pC Harzsäure liefert.

Freies Alkali wird bestimmt, indem man die Seife mit einem, weder Calcium noch Magnesium enthaltenden Chloridnatrium aussalzt, mit gesättigter Kochsalzlösung abwascht und die gesammten Flüssigkeit das caustische Alkali und Carbonat getirt.

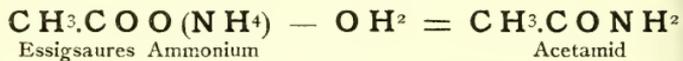
Von wesentlichem Interesse ist auch die Bestimmung des Ntrongehaltes. Zu diesem Zwecke zersetzt man die Lösung der Seife in 5 Th. warmen Wassers mit etwas überschüssiger Weinsäure, kocht auf, nimmt nach dem Erkalten die Fettsäureabsicht weg, spült sie ab und versetzt die auf 3 Th. eingedampfte Flüssigkeit mit gleichviel absolutem Alcohol. Nach einiger Ruhe findet sich das Kali als Bitartrat auskrystallisirt und das Natron in der Flüssigkeit. Bei richtiger Beschaffenheit der Seife müsste letztere beim Abdampfen und Glühen des Rückstandes keinen erheblichen Rückstand hinterlassen. Wenn Schwefelsäure in der Seife vorhanden ist, so muss letztere mit verdünnter Salzsäure zur Trockne abgedampft werden, worauf man den Rückstand mit Wasser auszieht, das Filtrat wenn nöthig durch Baryt von Schwefelsäure befreit, eindampft und die Salzmasse glüht. In derselben wird nach den Regeln der analytischen Chemie das Chlornatrium aufgesucht und bestimmt. Der Gehalt an Natriumoxyd kann in einer richtig bestellten Schmierseife 2 bis 3 pC nicht übersteigen; verwendet der Fabrikant mehr Natronlauge, so zeigt sich die Waare in der Kälte schon so sehr krystallinisch, dass sie nicht mehr als Schmierseife gelten kann.

Geschichte. Die Schmierseife findet seit 1830 ausgedehnte Anwendung gegen Krätze.

§ 72. LINIMENT.

Das Ammoniak wird von den Fettsäuren im allgemeinen nicht fest gebunden, namentlich verlieren die Ammoniaksalze der Seifensäuren (§ 68) an der Luft schon Ammoniak und noch leichter beim Kochen ihrer Auflösungen. Es kann daher von Ammoniakseife nicht die Rede sein, obwohl das Ammoniak sich auf fette Öle einwirkt, ohne sie jedoch vollkommen zu zersetzen.

Es besitzt nämlich wie die Kalilauge und Natronlauge Vermögen, selbst in kleiner Menge schon das Öl zu emulgieren. Derartige Gemenge von Ammoniak und Öl heißen *Ammoniacal Linimente*; z. B. 4 Th. Olivenöl mit 1 Th. Ammoniak. Nachher bildet sich etwas Ammoniaksalz und das Gemenge wird merklich dickflüssiger. Die Ammoniaksalze mancher organischen Säuren sind geneigt, unter Abgabe von Wasser in die beständigern Amide überzugehen. So liefert das essigsaure Ammoniak bei der Destillation Acetamid:



Die Amidbildung findet auch statt bei längerem Zusammenstehen von Ammoniak und fettem Öle; mit weingeistigen Ammoniak liefern die Öle rascher und reichlicher die Amide der entsprechenden Säuren.

Das officinelle Ammoniakliniment ist fein milchartig getheilt, emulgirtes Öl; nach einigem Stehen enthält es auch Ammoniaksalze und Amide.

Leinöl und Mohnöl geben bei gleichen Verhältnissen etwas dickere Linimente; zu sehr verdickte Präparate werden durch Weingeist dünner gemacht.

Die Emulgirung der Öle wird auch durch Kalilauge und Natronlauge herbeigeführt, wenn sie so verdünnt sind, dass sie nicht sofort verseifend einwirken; Kalkwasser enthält immer so wenig Kalk, dass es ohne weiteres sehr wohl zu Öl-Emulsionen benutzt werden kann. Alle diese alkalischen Öl-Emulsionen trennen sich nach längerer Zeit wieder, indem sich eine trübe Ölschicht an die Oberfläche erhebt, welche allmählich wieder klar wird.

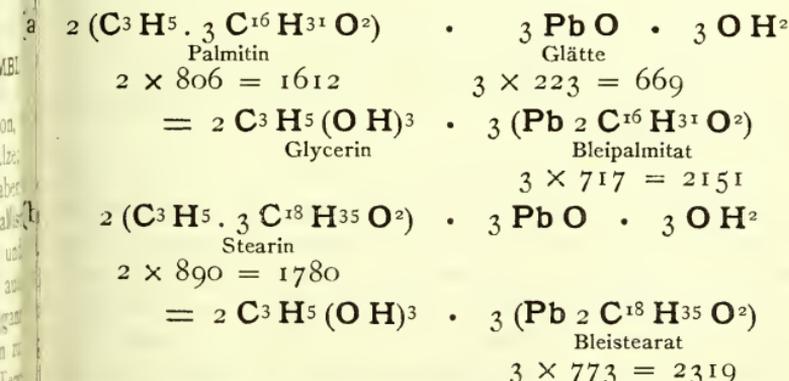
§ 73. BLEIPFLASTER. — EMPLASTRUM PLUMBI.

Die Seifensäuren (§ 68) bilden mit Kali, Natron, und zum Theil mit Ammoniak lösliche krystallisirbare Salze; diejenigen der Erdmetalle sind nicht in Wasser, manche aber noch in kochendem Weingeist löslich und daraus krystallisirbar. Die Salze der Schwermetalle sind vorwiegend amorph und, mit Ausnahme der Ölsäuresalze und Ricinölsäuresalze, auch in kochendem Weingeist nur sehr wenig löslich. Eine ganz besondere Stelle kommt den Bleisalzen der Seifensäuren zu; sie bilden amorphe undurchsichtige Massen, welche bei Temperaturen zwischen 80° und 125° ohne Zersetzung zur klaren Flüssigkeit schmelzen, wenn sie ganz rein sind. Nach

tarren in der Kälte werden sie zwar so fest, dass sie unter Hammer springen, bleiben aber doch in der Hand knetbar. Diese Bleisalze heissen *Pflaster* im engern Sinne; Kupfersalzen Zinksalzen, welche wohl auch schmelzbar sind, geht doch Plasticität des Bleipflasters ab.

Das oleinsaure Blei ist weicher als das Pflaster der übrigen Seifensäuren, stearinsaures Blei dagegen etwas zu hart, dass das brauchbarste Präparat durch Mischung mehrerer, z. B. von gleich viel Olivenöl und Schweineschmalz mit gepulvertem Bleioxyd erhalten wird.

Für das Moleculargewicht des Olivenöles mag (vgl. bei *o medicatus*) 858 gesetzt werden; Schweineschmalz, ungesättigt bestehend aus gleich viel Palmitin = 806, Olein = 884 Stearin = 890, ist = 860 zu rechnen. 1 Mol. Olivenöl + 1 Mol. Schweineschmalz wiegen daher $858 + 860 = 1718$. Diese 2 Mol. von Fetten, welche nach den allgemeinen Formeln der Glycerinester: $C^3 H^5 (C^n H^{2n-1} O^2)^3$ und $C^3 H^5 (C^{2n-3} O^2)^3$ zusammengesetzt sind, werden unter Mitwirkung von Wasser durch das Bleioxyd zerlegt in 2 Mol. Glycerin + 6 Mol. einbasischer Säuren. Zur Sättigung der letztern bedürfen 3 Atome des zweiwerthigen Bleies, also $3 \times 223 = 669$ Bleioxyd erforderlich. Nach dieser Rechnung kämen auf 100 Theile des Fettgemisches 38,9 Th. Bleioxyd. Sollte aber in der Praxis erstern das Palmitin mehr vorwalten, so würde sich der Bedarf an Bleioxyd erhöhen. Ferner ist das Bleioxyd achtmal schwerer als die Fette, wird also nur dann auf dieselben angewendet, wenn es durch fortwährendes Rühren schwebend erhalten wird. Es ist aus diesen Gründen nothwendig, das Bleioxyd auf ungefähr die Hälfte des Gewichtes der Fette zu vermindern. — Der Pflasterbildung liegen beispielsweise folgende Zahlen zu Grunde:



Im Falle (a) geben 100 Th. Fett 133 Th. Pflaster, bei Anwendung von Stearin (b) entstehen aus 100 Th. des letztern

130 Pflaster; die Moleculargewichte von Palmitin und Stearin liegen so weit auseinander, dass diejenigen der hier überhört in Betracht kommenden Fette zwischen die Zahlen 806 und 890 fallen. Es ist also ganz allgemein anzunehmen, dass ein Pflaster gegen 30 pC mehr wiegen wird, als das Fett; an dieser Zahl liegt auch die Quantität Bleioxyd, welche ein Pflaster durchschnittlich geben kann, wenn es eingäschert der Rückstand oxydirt wird.

Das Blei wirkt am leichtesten in Form des Hydroxydes auf die Fette, z. B.:



Es ist jedoch zu umständlich, Bleioxydhydrat herbeizuziehen, da das wasserfreie Oxyd, die Bleiglätte Pb O, ebenso wirksam ist, wenn sie fein genug gemahlen in innigste Berührung mit erwärmten Fette gebracht und das Glyceryl durch Gegenwart von Wasser in Stand gesetzt wird, in Glycerin überzugehen.

Man erhitzt das Fett auf freiem Feuer mit ungefähr gleichviel Wasser so weit, dass leichtes Aufwallen, doch ohne Anbrechen eintritt, siebt allmählich die Glätte auf das Fett und rührt, indem durch Zutropfeln von Wasser weitere Erhöhung der Temperatur gehindert wird. Je mehr sich das Gemenge anzubrennen, noch überzusteigen, erwärmt, desto rascher zerlegt das Fett. Durch kohlenensäurehaltige Glätte wird die Arbeit verzögert, weil das Carbonat viel langsamer wirkt als das Oxyd. Dieses letztere wird von kochendem Wasser nur in äusserst geringer Menge, aber sehr rasch gelöst, wodurch ohne Zweifel die Pflasterbildung auch unterstützt wird.

Wenn die Masse weiss geworden und eine in Wasser gekühlte Probe die richtige Beschaffenheit zeigt, so wird das Pflaster mit einer etwas grössern Menge Wasser durchrühren, um das Glycerin wegzunehmen; bei langsamer Abkühlung trennt sich unverbundenes Bleioxyd ab und lässt sich von dem ersten Pflaster trennen.

Die Wärme des Wasserbades bewirkt eben so gute Pflasterbildung, nur bedeutend langsamer; sie tritt rascher ein, wenn dem Bleioxyd schon freie Fettsäuren dargeboten werden, wie nach der sehr verbreiteten Vorschrift zu *Heftpflaster*, nach 18 Th. Ölsäure und 10 Th. Bleiglätte verbunden werden sollen. 2 Mol. Ölsäure = 564, Pb O = 223, was auf 18 Th. ersterer 7,1 Th. Glätte kommen würden; der Überschuss ist um so mehr gerechtfertigt, als die rohe Ölsäure

gewöhnlich „Seifensäuren“ von niedrigerem Moleculargewichte enthält (Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure), welche etwas mehr Bleioxyd beanspruchen; auch bildet sich basisches Bleisalz.

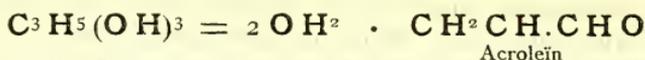
Das Bleipflaster nimmt nicht sogleich seine volle Härte an, aber es zweckmässiger Weise in Vorrath dargestellt wird. Es muss weisslich sein und weder unverbundenes Bleioxyd, noch Carbonat oder metallisches Blei zeigen, welche gefunden werden, wenn man eine geschmolzene Probe langsam erkalten lässt. Zerlegtes Fett bleibt mit dem geschmolzenen Pflaster geneigt, gibt ihm aber, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, sehr bald eine schlüpferige, in der Kälte leicht erkennbare Beschaffenheit.

Eine geringe Menge unzerlegtes Fett scheint jedoch erforderlich, um dem Pflaster die richtige Knetbarkeit zu verleihen; reinen Bleisalzen der Fettsäuren, wenigstens dem stearinischen Blei, geht sie ab. In Alcohol ist das Pflaster nicht löslich; Aether nimmt daraus ausser unverändertem Fett das oleinische Blei auf.

§ 74. BRAUNES PFLASTER (MUTTERPFLASTER). — EMPLASTRUM FUSCUM.

Nach Pharmacopoea Germanica werden 2 Th. Mennige mit Olivenöl gekocht, bis das Gemenge schwarzbraun ist, und 1 Th. gelbes Wachs zugesetzt. Nach § 73 verlangt das Olivenöl ungefähr 40 pC seines Gewichtes Bleioxyd zur Pflasterbildung. Mennige ist zu betrachten als $2 \text{ Pb O} + \text{ Pb O}_2$, wonach 1 Th. $1,3$ Bleioxyd vorhanden sind, während $1,60$ erforderlich wären. Ausserdem fehlt es auch an dem zur Pflasterbildung nöthigen Wasser. Dieses wird erst gebildet auf Kosten des Oles selbst und des vom Bleihyperoxyd Pb O_2 leicht auszuhebenden Sauerstoffes. In der Hitze wird letzteres mindestens zu Pb O reducirt und die Pflasterbildung in Gang gebracht, wobei der atmosphärische Sauerstoff bei der hohen Temperatur ebenfalls eingreift und einen Theil des Pflasters in dunkel gefärbte Producte verwandelt. Es ist möglich, dass hierbei auch etwas Bleisuboxyd ($\text{Pb}^2 \text{ O} ?$) entsteht. Diese tiefschwarze Verbindung geht an der Luft in gelbes Oxyd über, womit vielleicht im Zusammenhange steht, dass das Emplastrum fuscum nach kurzer Aufbewahrung heller wird. Denkt man sich die Mennige durch das Kochen ganz zu Pb O reducirt, so beträgt dessen Menge $1,95$, also mehr als zu vollständiger Pflasterbildung erforderlich ist, selbst wenn nicht ein Theil des Fettes schon der Wasserbildung wegen zersetzt würde.

Die Wasserbildung geht vermuthlich auch zum Theil auf die Kosten des Glycerins vor sich, das bei der Pflasterbildung stehen mag:



Das Acrolein, Aldehyd der Acrylsäure (§ 40 u. 57), ist sehr unangenehm und reizt die Schleimhäute heftig. Bei der Darstellung dieses Pflasters machen sich in der That Acroleindämpfe bemerklich.

Ein durch Bleiweiss gefärbtes Pflaster wird erhalten, wenn man 10 Theile Kochen von 10 Bleiglätte, 25 Olivenöl, 18 Bleiweiss mit der erforderlichen Menge Wasser. Das Moleculargewicht des Olivenöles mag wie bei *Sapo medicatus* zu 858 angenommen werden. 2 Mol. desselben = 1716 verlangen (nach § 73) 3 Pb O = 1038. Um 25 Olivenöl in Pflaster überzuführen, sind hiernach 1038 Theile Bleioxyd erforderlich; aus den dort erörterten Gründen sind 10 Theile Glätte als practisch ungenügend zu erachten. Der folgende Zusatz von Bleiweiss, worin ungefähr 1/2 Theil wirksames Bleioxyd anzunehmen ist, vollendet aber die Pflasterbildung. Dieselbe kann auch, jedoch weit weniger wirksam, mittelst Bleiweiss allein durchgeführt werden, was ursprünglich üblich, z. B. 1548 von VALERIUS CORDUS (*plastrum album coctum*) vorgeschrieben war. In diesem letzteren Falle namentlich ist es von wesentlicher Bedeutung, Bleiweiss und nicht etwa neutrales Bleicarbonat anzuwenden, weil die Verseifung durch das Hydroxyd des erstern (vergl. Blei § 295) herbeigeführt wird. Mit Kohlensäure gesättigtes Bleiweiss wirkt nur schwach auf Fette ein.

Verschiedene Pflaster.

Die übrigen eigentlichen Pflaster der Pharmacopöen sind Mischungen verschiedener Substanzen mit dem einfachen Pflaster. Fette, Wachs, Harz, Colophonium können ohne weiteres damit durch Zusammenschmelzen vereinigt werden. Eine besondere Behandlung erheischen die Gummiharze, weil Gummi nicht mit Pflaster mischbar ist, sondern sich demselben in der möglichsten Zertheilung einverleiben lässt. So werden Campher, Gummioniak-Gummiharz und Galbanum in fein gepulverter Form zuerst mit Terpenthin innig gemengt und dann erst dem Pflaster zugesetzt. Je nach ihrer Bestimmung dienen die Pflaster zur Aufnahme verschiedener Arzneistoffe, z. B. von Quecksilber, Seife, Pflanzenauszügen, ätherischen Oelen, Campher.

Eine Menge anderer, mehr salbenartiger Arzneimischungen iren den Namen Pflaster, ohne Bleipflaster als Grundlage zu halten.

§ 75.

WACHS.

Die Wachsarten sind Ester *einsäuriger Alcohole* oder Ge- nge solcher mit Fettsäuren. Drei solcher Alcohole sind ge- uer bekannt, der aus Walrat erhaltene Palmitinalcohol oder tylalcohol $C^{16} H^{34} O$, der aus dem Bienenwachse und Car- ubawachse abzuscheidende Melissylalcohol $C^{30} H^{62} O$ (Me- sin, Myricylalcohol) und der aus dem chinesischen Insecten- chse und dem Carnaubawachse dargestellte Cerotylalcohol erylalcohol) $C^{27} H^{56} O$.

Im Walrat ist der Palmitinalcohol ätherificirt durch die gehörige Palmitinsäure (Cetylsäure), im chinesischen Wachse ichfalls durch die entsprechende Cerotinsäure $C^{27} H^{54} O^2$. Bienenwachse kommt diese letztere frei vor und den andern uptbestandtheil des Wachses bildet das Myricin, der Palmitin- ure-Ester des Melissylalcohols.

Die Ester der Wachsarten sind weit weniger leicht zu zer- gen als die Glycerylester.

GELBES WACHS — CERA FLAVA.

Das Wachs wird von den Bienen gesammelt und in Form nner rechteckiger Blättchen wider abgesondert vermittelt gener Drüsenorgane, welche sich zwischen den Bauchringen s Insectes befinden und zwar hauptsächlich bei den jüngern ebeitsbienen, den Hausbienen. Diese vorzugsweise verarbeiten it ihren Kiefern die Wachsblättchen und formen daraus die chseckigen Zellen, welche in zwei durch eine senkrechte and getrennten horizontalen Lagen die Waben darstellen. ie Zellhöhlen dienen zur Aufnahme des Honigs so wie der ade oder Larve und der für sie bestimmten zuckerreichen ahrung (Bienenbrot).

Nachdem man den Honig in gelinder Wärme, am besten urch Ausschleudern mittelst der Centrifugalmaschine, zum usfließen gebracht hat, werden die Waben gepresst, durch chmelzen in heissem Wasser vollends von Honig und etwaigen unreinigkeiten befreit und endlich in je nach Landesgebrauche erschiedenen Formen der Erstarrung überlassen. Die Aus- eute an Honig pflegt durchschnittlich zehnmal so gross zu sein ie die an Wachs.

Das Bienenwachs verschiedenster Gegenden bietet in treff der ihm eigenthümlichen Farbe und des schwachen angenehmen Aromas nur ausnahmsweise erhebliche Schwankungen dar; selbst das gegenwärtig aus *Benguela* in Südwestafrika so grossen Mengen z. B. in Hamburg eingeführte gelbe Wachs stimmt mit dem inländischen überein. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 0,960 und 0,966 bei 15°; dünne Splitter, wenn man mit Weingeist befeuchtet oder äusserst langsam erstarrt, Tröpfchen erweisen sich unter dem Polarisationsmicroscop krystallinisch; Pollenkörner der von den Bienen besuchten Blüten fehlen wohl nie.

Der Schmelzpunkt des gelben Waxes liegt bei 63° bis 64°; es löst sich im doppelten Gewichte warmen Benzins, beim Erkalten scheidet sich ein Theil allmählig wieder aus.

Weingeist färbt sich bei anhaltendem Kochen mit Wachs etwas gelb und nimmt durchschnittlich ungefähr 20 pC Wachs auf, doch unterliegt die Quantität dieses sogenannten *Cerins* ganz bedeutenden Schwankungen; es besteht aus *Cerotinsäure* $C^{27}H^{54}O^2$, die sich beim Erkalten wieder abscheidet, und einer sehr geringen Menge *Cerolein*, welche in Lösung bleibt und bei 28,5° schmilzt, aber nicht genauer gekannt ist. Das Wachs verdankt demselben Kleberigkeit und Aromastoff.

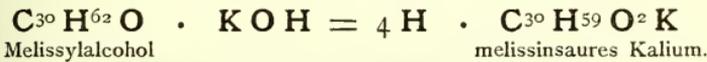
Um die *Cerotinsäure* rein zu gewinnen, muss sie wie gewöhnlich aus Weingeist umkrystallisirt werden, bis der Schmelzpunkt mindestens 70° erreicht. Alsdann fällt man ihre Lösung in kochendem Weingeist mit einer heissen weingeistigen Bleizuckerlösung, entzieht dem Bleisalze mit heissem Weingeist und Aether die letzten Reste von unverändertem Wachs und zerlegt endlich den Niederschlag mit starker Essigsäure. Die ausgeschiedene Cerotinsäure wird an Kali gebunden, mit Chlorbarium und Soda das Baryumsalz niedergeschlagen, welches nach dem Reinigen mit Aether durch eine Säure zerlegt wird. Die mehrmals umkrystallisirte Cerotinsäure bildet schliesslich bei Erhitzen schmelzende Krystallkörner, welche Lakmus röthen und unversehrt destillirbar sind. Nach andern Beobachtungen jedoch lässt sich diese Säure durch allmähliche Fällung mit Bleiacetat, Abscheidung aus den Bleisalzen und Umkrystallisiren aus Aether in mehrere verschiedene Säuren zerlegen lassen, darunter eine solche von der Formel $C^{34}H^{68}O^2$, welche bei 100° schmilzt.

Der Cerotylalcohol $C^{27}H^{56}O$ kann durch Verseifung chinesischen Waxes (§ 62) erhalten werden; der zugehörige Cerotylester ist eben dieses Insectenwachs.

Wenn dem Bienenwachs durch sehr oft wiederholtes Erhitzen kochen mit Weingeist alle Cerotinsäure entzogen ist, so b

1. 4
27. 75
Cerotinsäure

genanntes *Myricin* zurück. Dasselbe muss mit Weingeist kocht ein durch Bleizuckerlösung nicht mehr fällbares Filtrat ab; trotzdem ist noch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem Gemenge von Aether und Petroleumäther erforderlich, um reine Krystalle zu erhalten. Sie sind hart und schmelzen bei 72°. Durch Kochen mit concentrirter, wässeriger oder weingeistiger Kalilauge oder durch Schmelzen mit Kali lässt sich das Myricin zerlegen in *Melissylalcohol* $C^{30}H^{62}O$, dessen Krystalle bei 85° schmelzen, und in *Palmitinsäure*; das Myricin also *Palmitinsäure-Melissylester* $C^{30}H^{61}O$ ($C^{16}H^{31}O$). *Melissylalcohol* liefert beim Erhitzen mit Kali und Kalkhydrat *Melissinsäure* $C^{30}H^{60}O^2$:



Melissylalcohol so wie *Cerotinsäure* lassen sich auch aus dem *Carnaubawachse* erhalten, welches die Blätter der brasilianischen Palme *Copernicia cerifera* MARTIUS (*Corypha cerifera* RUD.) bedeckt. Dem Bienenwachs lässt sich der gelbe Farbstoff durch längeres Erwärmen mit schwacher Natronlauge (15 spec. Gew.) entziehen.

Bei der trockenen Destillation des Waxes erhält man eine butterartig erstarrende Masse, *Oleum Cerae* der mittelalterlichen Pharmacie, aus welcher man mit kochender Ätzlauge die aus dem Myricin stammende Palmitinsäure wegnehmen kann. Die Hauptmasse des Rückstandes ist *Melen* $C^{30}H^{60}$, welches besser erhalten wird, wenn man *Melissylalcohol* der trockenen Destillation unterwirft. Das Product über Kalium rectificirt schmilzt bei 62° schmelzende Krystalle, welche leicht destillirbar sind und durch Mineralsäuren nicht angegriffen werden.

Sebacinsäure, Acrolein, Glycerin treten bei der trockenen Destillation des Waxes nicht auf und eben so wenig werden auch demselben, auch nicht bei der Verseifung, die riechenden Glieder der Fettsäurereihe erhalten.

Die obigen aus dem Wachs zu gewinnenden Säuren und *Melissylalcohol* sind weiss; der Farbstoff des Waxes, der nicht vollständig durch Weingeist ausgekocht werden kann, ist noch nicht untersucht.

Weisses Wachs. — Cera alba.

Durch Licht und Luft wird der Farbstoff des Waxes bleicht und dessen Aroma zerstört. Man schmilzt das gelbe Wachs mit Wasser unter Zusatz von etwas Alaun um, giesst

es klar ab und walzt es in dünne Blätter oder Bänder welche der Sonne dargeboten werden, bis die Oberfläche entfärbt ist. Durch wiederholtes Umschmelzen und erneute Wirkung der Atmosphäre erreicht man in 3 bis 5 Wochen die vollständige Bleichung. Dabei erleidet die Waare einige Procente wichtsverlust, erlangt ein specifisches Gewicht von ungefähr $0,974$ und einen etwas höhern Schmelzpunkt, vermuthlich hauptsächlich das schmierige Cerolein (p. 212) von dem Bleiprocasse betroffen wird. Immerhin liegt der Schmelzpunkt weissen Wachses nicht höher als 64° . Durch Chlor wird Wachs tiefer angegriffen, so dass es in dieser Weise nicht bleicht werden kann.

§ 76. PRÜFUNG DES WACHSES.

Der hohe Preis des Wachses veranlasst nicht selten Fälschungen desselben. Manche gröbere Zusätze lassen sich mittelst des Microscops oder beim Auflösen der Waare in Benzin oder Chloroform erkennen. Weitere Anhaltspunkte für die Bestimmung des Schmelzpunktes und des specifischen Gewichtes. Um letzteres zu ermitteln muss das Wachs durch Kneten vollkommen von Luft befreit werden.

Die betrügerischen Zusätze können bestehen in Colophonium, Harzen, Stearinsäure, Fetten, Paraffin. Bei unvollständiger Verbrennung geben die Körper der vier erstern Aromen ganz andere Producte als das Wachs. Wenn aus der zu prüfenden Waare eine Kerze geformt wird, so wird beim Anblasen derselben ein Geruch auftreten, der sich sehr von demjenigen einer reinen Wachskerze entfernen kann.

20 Th. Weingeist von $0,830$ spec. Gew. während 10 Minuten mit 1 Th. Wachs gekocht, geben ein beim Erkalten bleibendes und dann neutrales Filtrat, das durch 40 Th. Wasser nicht getrübt wird. Wiederholt man den Versuch, indem man unter Zusatz von 5 Th. fein gepulverter Soda eine Stunde lang kocht und den verdampfenden Weingeist ersetzt, so wird das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung zeigen. Harze und Stearinsäure würden in beiden Fällen reichlich niederschlagen werden. Wachs widersteht selbst der Salpetersäure von $1,31$ spec. Gew., wenn es mit 4 Th. derselben eine Minute lang gekocht wird; das Filtrat sieht nach Zusatz gleich viel Wasser und Sättigung mit Ammoniak gelblich. Harz und Colophonium werden weit stärker angegriffen und liefern, selbst zu nur 2 oder 3 Procent dem Wachse beigemischt, rothbraune ammoniakalische Lösungen. Das W

rd sogar bei nicht allzu energischer Einwirkung von Natronlauge nur wenig zersetzt; kocht man dasselbe eine halbe Stunde mit 20 Th. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. (24 pC Na^2O) und 20 Th. Wasser unter Ersatz des letztern, so darf es dem Filtrate durch Salzsäure kein Niederschlag gefällt werden. Gewöhnliche Fette, mit Einschluss des Japantalges oder japanischen Wachses (§ 62) würden eine reichliche Auscheidung von Fettsäuren geben, auch die hier in Betracht kommenden Harze würden gleichfalls unlösliche Säuren liefern. Hierbei muss beachtet werden, dass Seife in Ätzlauge wenig löslich ist; man darf sich also nicht damit begnügen, die von dem zu prüfenden Wachs abgegossene oder filtrirte Lauge anzusäuern, sondern man muss auch das Wachs selbst noch mit warmem Wasser ausziehen und dieses Filtrat gleichfalls anzusäuern. Stärkere Ätzlauge verseift das Wachs schon bei der Temperatur des Wasserbades nach und nach.

Wenn man Fett mit einer gesättigten Sodalösung unter häufigem Umrühren eine Stunde im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine Emulsion, indem beginnende Verseifung eintritt. Beim Erkalten bildet sich eine Gallerte und das Filtrat enthält so viel Seife, dass es sich bei Uebersättigung mit Salzsäure auflöst. Noch mehr ist dieses der Fall, wenn man die Gallerte abwascht und etwas davon mit warmem Wasser auszieht. Auch die Löslichkeit wirkt wie Soda und greift z. B. Japantalge (japanisches Wachs) sehr auffallend an. Unterwirft man aber reines Wachs derselben Behandlung, so erhält man keine Gallerte und die Filtrate geben beim Uebersättigen weit geringere oder keine Auscheidung. Aber bei längerer Einwirkung der Soda wird das Wachs auch erheblich angegriffen und liefert seifenreiche Filtrate.

Kocht man Wachs, welches mit einem der gewöhnlichen Fette versetzt ist, während einiger Stunden mit Ätzlauge von der oben angegebenen Stärke, unter Ersatz des verdampften Wassers, so kann man darauf ausgehen, die Gegenwart von Ölsäure, Glycerin und riechenden Fettsäuren nachzuweisen. Zur Verfälschung des Wachses kann allerdings nicht ein an sich sehr reiches Fett dienen, aber die dazu verwendbaren Fettarten z. B. enthalten doch so viel Ölein, dass es practisch ausführbar ist, dasselbe nachzuweisen. Man scheidet es aus der mit dem Wachs gekochten Lauge durch möglichst concentrirte Schwefelsäure die Fettsäuren ab, löst sie in Weinstein, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Bleizuckerlösung zu. Die niedergeschlagenen Bleisalze trocknet man und zieht sie mit Äther aus, welcher ölsaures Blei aufnehmen würde. Die daraus nach § 57 zu gewinnende Ölsäure wäre daran zu erkennen, dass man sie in Elaidinsäure überführt.

Die mit Schwefelsäure schwach übersättigte Lauge von den Fettsäuren abgezogen und kurze Zeit der Destillation unterworfen, wobei keine riechenden Fettsäuren auftreten, was man mit reinem Wachs zu thun hat. Das Ausbleiben solcher flüchtiger Säuren kann aber nicht als Beweis für die Abwesenheit von Fett gelten.

Der Retorteninhalt wird nunmehr mit Baryumcarbonat neutralisirt und so weit concentrirt, dass das meiste Sulfat in Kälte auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird nochmals concentrirt, zur Krystallisation hingestellt und endlich die von letzten Krystallen abgessene Mutterlauge mit viel absolutem Alcohol vermischt. Dadurch wird das Alkalisulfat vollends niedergeschlagen und Glycerin, wenn es zugegen ist, in Lösung gehalten. Um dasselbe zu erkennen, wird der Alcohol abdestillirt und die Eigenschaften des Glycerins nach § 40 nachgewiesen.

Schwieriger ist die Ausmittlung von Paraffin. Einige massen bedeutende Zusätze desselben lassen das gelbe Wachs blässer erscheinen und drücken sehr bald das specifische Gewicht und den Schmelzpunkt herab.

Die Ermittlung des specifischen Gewichtes geschieht der Weise, dass man so viel Weingeist zu Wasser gießt, erforderlich ist, um das zu prüfende Wachs in der Flüssigkeit schwebend zu erhalten. Der Weingeist enthält weit mehr Luft in Auflösung als das Wasser, daher sich beim Zusammengießen viele Luftblasen entwickeln müssen und am Wachs festsetzen würden, wenn man dasselbe von vornherein in die Flüssigkeit bringen wollte. Man bestimmt zuerst, wie viel Weingeist ungefähr nöthig sein wird, befördert die Entwicklung der Luftblasen durch Erwärmen, lässt auf 15° abkühlen, bringt erst das Wachs in die Flüssigkeit und hilft nöthigenfalls durch Zusatz von Wasser oder Weingeist nach, bis das Wachs eben unter der Oberfläche schwebt. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit drückt dasjenige des Wachses aus; man vergleicht es mit den Zahlen, welche ein unzweifelhaft reines Stück Wachs bei gleicher Behandlung darbietet. Das specifische Gewicht pflegt bei Paraffin zwischen $0,87$ und $0,89$ zu schwanken, der Schmelzpunkt der häufigsten Paraffinsorten 60° bei weitem nicht zu erreichen. Aus dem Ozokerit lassen sich aber auch dergleichen Paraffinsorten von dem Schmelzpunkt des Wachses gewinnen.

Wenn auch die Paraffine schliesslich daran zu erkennen sind, dass sie selbst durch weingeistiges Natron und Kali nicht verseift werden, so gilt dieses nicht von dem schon erwähnten

arnauba-Wachse, wovon jedoch das Wachs nur geringe Zulage verträgt, da ersteres nicht unter 84° schmilzt.

Die Talgarten, mit Einschluss des japanischen, schmelzen unter 55°.

Sollte der Farbe des gelben Waxes mittelst Curcuma geholfen worden sein, so würde Weingeist, den man mit demselben kochen lässt, nicht nur gelbe Farbe, sondern auch Fluorescenz annehmen. Filtrirpapierstreifen, welche mit ein wenig durch Salzsäure schwach angesäuerter Boraxlösung getränkt, dann getrocknet und wiederholt in jenen gelben Weingeist getaucht werden, zeigen bei Gegenwart von Curcumin schöne röhliche Färbung, welche beim Besprengen mit Ammoniak vorübergehend blau wird.

Aber auch andere Farbstoffe werden zur Färbung von Paraffin herbeigezogen. So wird aus Galizien das dort unter dem Namen *Ozokerit* gewonnene Paraffin, mit Gummigutt und Kannawurzel gefärbt, als „*Ceresin*“ in den Handel gebracht; diese Farbstoffe gehen viel leichter schon in der Kälte in Weingeist über, als der Farbstoff des Waxes. Nach dem Verdunsten des Alcohols bleiben Rückstände, die sich leicht ganz abweichend erkennen lassen.

Die Prüfung des Waxes kann nur dann Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenn jeder einzelne Versuch gleichzeitig auch mit einer gleich grossen Probe unzweifelhaft reinen Waxes ausgeführt wird.

§ 77. WALRAT. CETACEUM.

Der riesige Pottwal oder Cachalot, *Physeter macrocephalus*, und wohl noch andere zunächst verwandte Arten dieser Säugethiere liefern den Walrat. Der Pottwal ist heutzutage der zahlreichsten, mitunter in Schaaren von 200 Thieren in den kalten Meeren, besonders in den östlichen Gewässern des arktischen Archipels und im Grossen Ocean zu treffen. Sein ungeheurer Kopf birgt zwei mit flüssigem Fette, Walratöl, und Walrat gefüllte Höhlen, deren grössere bis gegen 2 m Durchmesser erreicht.

Ausserdem läuft ein starker, an demselben Fette sehr reicher Zellenzug bis zum Schwanz des Thieres und im Muskelgewebe liegen ebenfalls noch zahlreiche Fettsäcke, so dass der Pottwal bis 5000 kg Fett und daraus etwa 3000 kg Walrat liefern kann.

Beim Erkalten des getödteten Pottwales trennt sich der Inhalt der Fetthöhlen in eine Krystallmasse, *Walrat*, und das

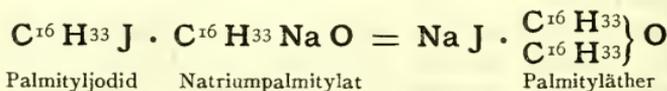
flüssig bleibende Walratöl, in welchem letzteren Hypogaesäure (§ 57) und Baldriansäure, vermuthlich in Form von Glycerinestern, vorhanden sind. Von dem anhängenden Öle wird Walrat durch Coliren, Pressen und Umschmelzen befreit. Die letzten Antheile des Öles entzieht man durch Erwärmung schwacher Aetzlauge und vollständige Reinigung des Walrats lässt sich weiter erreichen durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Aetherweingeist.

Schon der Walrat des Grosshandels ist ziemlich rein, er kommt weiss und grossblättrig krystallinisch, mit Weingeist besprengt leicht pulverisirbar; geruchlos und neutral, von sp. G. Er schmilzt etwas unter 50°, vollkommen gereinigt bei 54,5°; bei 360° ist er in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar.

Durch wässrige Aetzlauge wird der Walrat zwar schon im Wasserbade angegriffen, aber erst bei tagelangem Kochen vollständiger verseift, rascher durch weingeistiges Kali, dessen besten aber, wenn man ihn mit seinem halben Gewichte Kaliumhydrat auf 115° erhitzt; mit verdünnter Salzsäure ausgekocht liefert die Masse einen aus rohem *Aethyl* und Fettsäure gemischten Rückstand, welcher nochmals mit Kali geschmolzen wird. Diese Schmelze gibt an heisses Wasser die Kaliumsalze der Fettsäuren ab und hinterlässt *Aethyl*.

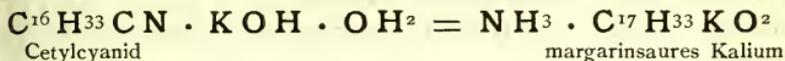
Glycerin tritt hierbei nicht auf; der Walrat besteht hauptsächlich aus Estern des einatomigen Alcohols $C^{16}H^{34}O$, *myristylalcohol*, *Cetylalcohol* oder *Aethyl*. Durch wiederholtes Auskochen mit wenig weingeistigem Kali und Umkrystallisiren gereinigt, bildet der Alcohol bei 49,5° schmelzende Blättchen, welche sich bei etwa 400° ohne Zersetzung destilliren lassen. Mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert er etwas Palmitinaldehyd (*Cetylaldehyd*) $C^{16}H^{32}O$, das jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, und weiterhin Palmitinsäure. Palmitylalcohol mit Phosphor und Jod auf 120° erhitzt gibt Cetyljodid (*myristyljodid*); trägt man Natrium in den geschmolzenen Alcohol so entsteht Natriumpalmitylat (Natriumcetylalcoholat, *Aethylnatrium*).

Durch Erhitzung eines Gemenges beider Körper wird Cetylaldehyd (*Cetylaldehyd*) gebildet, dessen Krystalle bei 120° schmelzen.



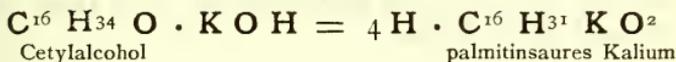
Bei rascher Destillation des Walratfettes, besser der Destillation von Palmitylalcohol mit Phosphorsäureanhydrid erhält man Palmiten (*Ceten*) $C^{16}H^{32}$ als farbloses, nicht geruchendes, bei 275° siedendes Öl von 0,789 sp. G. bei 15°.

Cetyljodid tagelang mit Cyankalium in weingeistiger Lösung gekocht und durch Wasser von Jodkalium befreit, gibt Nitylcyanid (Cetylcyanid), welches nach anhaltendem Kochen in weingeistigem Kali *Margarinsäure* liefert:



Die Margarinsäure $\text{C}^{17}\text{H}_{34}\text{O}^2$ schmilzt bei $59,9^\circ$; sie ist in anderer Weise noch nicht dargestellt worden. Die früher für Margarinsäure gehaltene, aus Fetten abgeschiedene Säure hat sich als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure hergestellt.

Mit 6 Th. eines Gemenges von Kalk und Kalihydrat während einiger Stunden im Metallbade auf 220° erhitzt, geht der Cetylalcohol in Palmitinsäure über:



Wird Walrat ohne weiteres dieser Behandlung unterworfen, geht die Gesammtmenge des Palmitinsäurecetylesters in Palmitinsäuresalz über.

Beim Umkrystallisiren des rohen Aethals lässt sich aus den letzten Mutterlaugen eine Masse erhalten, welche mit Kali bei etwa 280° eine Seife gibt, aus welcher ausser Palmitinsäure auch Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure zu gewinnen sind. Hieraus ist zu schliessen, dass im Walrate neben dem Nitylalcohol auch noch die jenen drei Säuren entsprechenden Alcohole (Lethal $\text{C}^{12}\text{H}_{26}\text{O}$, Methal $\text{C}^{14}\text{H}_{30}\text{O}$, Stethal $\text{C}^{18}\text{H}_{38}\text{O}$) vorkommen mögen. Doch sind dieselben überhaupt nicht isolirt.

Die Seife, welche vom Aethal durch heisses Wasser genennt wird (oben p. 218), gibt mit Chlorcalciumlösung vermischt einen Niederschlag, welchem sich, nach dem Auswaschen und Trocknen, mittelst heissem Weingeist und Aether noch etwas Aethal entziehen lässt. Nach völliger Reinigung mit Salzsäure gekocht, giebt die Kalkseife eine aufschwimmende Schicht, welche die Fettsäuren der den Walrat bildenden Ester enthält. Die Hauptmasse ist Palmitinsäure, daneben Laurinsäure in nicht erheblicher Menge, auch etwas Myristinsäure und Stearinsäure.

Prüfung. Der Walrat darf nicht gefärbt und nicht ranzig sein und mit Weingeist befeuchtet Lakmuspapier nicht verändern. Gewöhnliche Fette würden bei der Verseifung daran zu erkennen sein, dass sie Glycerin liefern. Walrat löst sich

in 10 Th. kochenden Alcohols von 0,81 spec. Gew., scheitert sich aber beim Erkalten so vollständig aus, dass der abgossene Weingeist durch Wasser nur getrübt, nicht gelöst wird. Stearinsäure würde eine Lakmus röthende Lösung auf Wasserzusatz einen starken Niederschlag geben. Das grobblättrige Gefüge des Walrats verträgt nicht leicht betrügerische Zusätze.

Geschichte. ALBERTUS MAGNUS, um die Mitte XIII. Jahrhunderts, so wie CLUSIUS (1601) kannten in Holland gestrandete Pottwale. Alosanthos oder Flos maris hieß Walrat in der pharmacognostischen Liste „Alphita“ der XIII. Jahrhundert blühenden medicinischen Schule zu Salerno. Walrat, „*Sperma ceti*“, bildete neben Butter einen Bestandtheil des Unguentum portabile nach der Vorschrift im Dispensatorium des VALERIUS CORDUS von 1548. In einer andern Schrift von 1555 nannte er denselben Halosanthos; in Taxen jener Zeit heisst er auch Flos maris.

IX. KOHLEHYDRATE.

§ 78.

Die Kohlehydrate sind nach den Formeln $C^6H^{12}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$ zusammengesetzt; die den letztern Formeln entsprechenden Verbindungen stellen sich als Anhydride der ersten Gruppe dar und vermögen unter dem Einflusse von Säuren oder durch die Gärung in Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ überzugehen. Einige der Kohlehydrate der Gruppe $C^6H^{10}O^5$ können nicht aufgelöst werden, die übrigen sind in Wasser löslich; die nach $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten sind die Zuckerarten und Glycerinarten. Die Kohlehydrate verhalten sich wie mehrwerthige Alkohole, einige auch zugleich wie Aldehyde, indem sie Wasserstoff aufnehmen und reducirende Wirkungen zeigen. In derselben Reihenfolge kommt mit einigen Ausnahmen (○) auch Rotation vor (nach rechts: ↗, oder nach links: ↖) zu. Die bemerkenswerthesten derselben sind die folgenden:

I. Gruppe des Traubenzuckers $C^6 H^{12} O^6$

Traubenzucker, Dextrose oder Glycose, mit $O H^2$ krystallisirend,
 Fruchtzucker oder Laevulose,
 Galactose oder Lactose,
 Sorbin,
 Arabinose,
 Eucalyn,
 Mannitose,
 Inosit, mit $2 O H^2$ krystallisirend.

II. Gruppe des Rohrzuckers $C^{12} H^{22} O^{11}$

Rohrzucker, Saccharose, immer wasserfrei,
 Maltose, krystallisirt mit $O H^2$,
 Milchzucker (Lactose), krystallisirt mit $O H^2$,
 Melitose, mit $3 O H^2$ krystallisirend,
 Melezitose, mit $O H^2$ krystallisirend,
 Mycose oder Trehalose, krystallisirt mit $2 O H^2$,
 Gummi, lufttrocken = $C^{12} H^{22} O^{11} + 3 O H^2$,
 Gummi (rechts drehende Sorten seltener),
 Synanthrose

I. Gruppe der Cellulose $C^6 H^{10} O^5$, wohl meist $C^{12} H^{20} O^{10}$
oder $C^{18} H^{30} O^{15}$

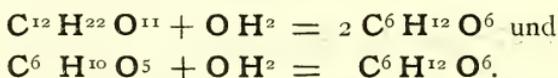
Cellulose,
 Lichenin,
 Stärke, lufttrocken = $(C^6 H^{10} O^5)^2 + 3 O H^2$,
 Dextrin,
 Inulin,
 Triticin,
 Glycosan,
 Laevulosan,
 Schleim der Pflanzen,
 Glycogen.

Die Zuckerarten der ersten Gruppe sind im Stande, durch Austausch von 5 Wasserstoffatomen gegen Säureradicale Ester zu bilden, müssen also neben der Aldehydgruppe COH fünf Hydroxylgruppen enthalten, woraus die Formel $C^5 H^6 (OH)^5 COH$ oder, ihrem Gesamtverhalten genauer entsprechend, der Ausdruck $CH^2.OH (CHOH)^4 COH$ für ihren Bau folgt.

§ 79. TRAUBENZUCKER. — GLYCOSE.

Vorkommen. In sehr vielen, besonders den süß schmeckenden Früchten, häufig, wenn nicht immer begleitet von Laevulose (Fruchtzucker). Ein solches Gemenge ist namentlich der *Honig*. Bei gewissen krankhaften Veränderungen des menschlichen Organismus tritt auch Traubenzucker im Harn reichlich auf (Harnzucker).

Bildung. Traubenzucker entsteht unter den § 78 angeführten Einflüssen aus den Kohlehydraten der beiden andern Gruppen unter Aufnahme von Wasser:



Ferner finden sich in der Natur zahlreiche Ester der Traubenzuckergruppe, die sogenannten Glycoside, wie z. B. Amygdalin, Arbutin, Chinovin, Convolvulin, einige Gerbsäuren, Glycyrrhizin, Jalapin, Salicin, Saponin, von welchen ebenfalls bald durch Säuren, bald durch Gärung, Emulsin oder Alkalien der Zucker abgespalten werden kann, welcher allerdings nicht in allen Fällen Traubenzucker ist.

Darstellung. Aus körnig-krystallinischem Honig erhält man den Traubenzucker, wenn man denselben mit etwa 10 Theilen Weingeist anrührt, welcher den unkrystallisirbaren Antheil des Honigs, die *Laevulose* (*Fruchtzucker* oder *Schleimzucker*) auflöst, während der grösste Theil des Traubenzuckers zurückbleibt und durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Weingeist und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist von 0,850 sp. G. gereinigt wird. — Der Saft reifer Weintrauben wird wohl kaum jemals zur Gewinnung grösserer Mengen Traubenzucker benutzt.

Wenn man in kaltem Weingeist von ungefähr 0,864 sp. G. welcher mit ungefähr 7 pC rauchender Salzsäure versetzter gepulverter Rohrzucker bis zur Sättigung einträgt, so krystallisirt sehr bald Traubenzucker heraus, welcher mit reinem Weingeist in der Kälte gewaschen und aus kochendem Wasser mit Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Fabrikmässig stellt man den Traubenzucker dar, indem man 100 Theile lufttrocknes Stärkemehl oder eine entsprechende Menge ungetrocknetes mit 100 Wasser angefeuchtet in ein kochendes Gemenge von 4 Th. englischer Schwefelkieselsäure und 300 Th. Wasser fliessen lässt. Der Zusatz des Stärkemehles muss so bemessen werden, dass das Sieden kein Augenblick unterbrochen wird, sonst würde der rasche

regelmässige Gang der Zuckerbildung leicht durch Kleisterbildung gestört werden. Unter fortwährendem Rühren wird Mischung so lange gekocht oder in geschlossenem Gefässe 150° erhitzt, bis eine Probe mit 6 Th. absolutem Alcohol dünnt nur noch eine Trübung, aber keinen Niederschlag und Dextrin mehr gibt und Jodtinctur mit der Probe eine reine saure Mischung bildet.

Eine sehr geringe Menge Salpetersäure, die man anfangs sauren Flüssigkeit zusetzt, beschleunigt die Umwandlung Stärke. Die Schwefelsäure wird alsdann mittelst fein zerriebenen Calciumcarbonates als Gyps niedergeschlagen und letzten Reste derselben schliesslich durch Baryumcarbonat beseitigt. Die vollkommen neutralisirte Zuckerlösung wird mit Dampf zum specifischen Gewicht von ungefähr 1,120 eingeeengt, durch Thierkohle filtrirt und bis zum sp. G. 1,390 concentrirt, bei am besten Vacuumfannen zur Anwendung kommen. Nach einigen Tagen erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu einer schwach gelblichen, krystallinischen Masse, welche sofort den Handel gebracht wird, und ungefähr 75 pC Traubenzucker enthält. Wenn man gleich nach Beginn der Krystallisation die Mutterlauge abgiesst, so erhält man eine reinere Waare, welche noch weiter verbessert werden kann, indem man die Krystallkrusten abtropfen lässt und in gelindeste Wärme schmilzt. Beim Erkalten krystallisirt wieder der grösste Theil des Traubenzuckers, den man auf Gypsplatten bei 25° in Stockenstuben trocknet. Durch rasches Abdampfen der Lösungen kann man den Traubenzucker nicht sofort in Krystallen und nicht einmal leicht als feste amorphe Masse erhalten.

Nebenproducte von unangenehmem Geruche, welche bei der Zuckerbereitung aus Stärkemehl auftreten, werden unmittelbar aus den geschlossenen hölzernen Siedekästen in Form leichtiger Öle nach den Kaminen geleitet.

Traubenzucker dient in vielen Fällen statt des Honigs, z. B. zu Backwerk, zur Darstellung von Tafelsenf, zum Beizen des Tabaks, in gebrannter Form (Caramel) zum Braunfärben von Branntweinen, Essig, Wein u. s. f.

Zu diesen Zwecken ist es nicht erforderlich, ihn in fester Form zu bringen, so dass Traubenzucker (Stärkezucker, Glucose) im Handel auch als Syrup, oder als feuchte, undeutlich krystallinische Masse zu finden ist. Der Wassergehalt kann in scheinbar trockener Waare doch 20 pC erreichen und darf bei geringern Sorten von 10 bis 15 pC Dextrin begleitet sein.

Deutschland und Frankreich erzeugen jährlich ungefähr 1 Mill. k Stärkezucker.

Zusammensetzung (a) des bei 100° getrockneten Traubenzuckers:

	6 C	72	40,0
	12 H	12	6,7
	6 O	96	53,3
$C^5 H^6 (OH)^5 COH$	180		100,0

(b) des aus Wasser krystallisirten bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrockneten:

	$C^6 H^{12} O^6$	180	90,9
	OH^2	18	9,1
$C^6 H^{12} O^6$	198		100,0

Der Traubenzucker liefert ausserdem auch Krystalle der Formel $2 (C^6 H^{12} O^6) + OH^2$, welche z. B. beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhalten werden; aus der Lösung in stärkerem Weingeist schiessen Krystalle $4 (C^6 H^{12} O^6) + OH^2$ an.

Eigenschaften. Die Krystalle (b) des Traubenzuckers sind immer klein und so wenig ausgebildet, dass ihre Form nicht zu bestimmen ist. Spec. Gew. = 1,38. Sie lösen sich bei 17° in 1,022 Wasser zu einer Flüssigkeit, welche beträchtlich weniger süß schmeckt als eine Auflösung von gleich viel Rohrzucker. Bei Siedhitze wird 1 Th. entwässerter Traubenzucker (a) von 4,6 Th. Weingeist von 85 Gewichtsprocent aufgelöst, in gewöhnlicher Temperatur sind 50 Th. Weingeist dazu nöthig. Aus absolutem Alcohol erhält man kleine wasserfreie Krystalle. Mit Chlornatrium in concentrirter wässriger Lösung zusammengebracht liefert der Traubenzucker ansehnliche, leicht lösliche rhombische Krystalle $2 (C^6 H^{12} O^6) + NaCl + OH^2$, welche 13,4 pC Na Cl enthalten. Wird dem Traubenzucker mehr Kochsalz geboten, so entsteht die Verbindung $2 (C^6 H^{12} O^6 + NaCl) + OH^2$, deren Krystalle 23,6 pC Kochsalz enthalten. Auch Bromnatrium vereinigt sich mit Traubenzucker.

Bei Gegenwart ätzender Alkalien nimmt derselbe unter Braufärbung besonders in der Wärme rasch Sauerstoff auf; er ist fähig, reducirende Wirkungen verschiedenster Art zu äussern, welche durch Gegenwart von Alkalien bedingt oder doch befördert werden. Setzt man z. B. einem Gemenge der Lösungen von Traubenzucker und Silbernitrat etwas Ammoniak zu, so scheidet sich allmählich ein Silberspiegel ab; bei Siedhitze erfolgt augenblickliche Reduction des Silbersalzes. Durch 1 Mol. Traubenzucker $C^6 H^{12} O^6 = 180$ wird das Kupfer aus 5 Mol. Kupfervitriol $SO^4 Cu + 5 OH^2 = 1247$ in Form von Oxydul $Cu^2 O$ oder Oxydulhydrat abgeschieden, wobei der Zucker neben and

Producten auch Tartronsäure $\text{CH}(\text{OH})_2\text{COOH}$ liefert. Dieses Reductionsvermögens bedient man sich zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers. Man löst zu diesem Ende 1 Th. eisenfreien Kupfervitriol in 30 Th. heissen Wassers und misst dazu 28 Th. Seignette-Salz, gelöst in 200 Wasser. Das nach dem Erkalten gesammelte Kupfertartrat wird bei 100° getrocknet und zum Gebrauche aufbewahrt. 29,36 g desselben werden in Natronlauge von 1,006 spec. Gew. zu 1 Liter gelöst. Die Flüssigkeit darf sich beim Kochen nicht verändern; scheidet sie Kupferoxyd ab, so muss der Natronlauge vor der Verdünnung zu 1 Liter noch eine solche Menge Seignette-Salz beigefügt werden, dass dieses verdunstet wird. Jeder cc dieses *alkalischen Kupfertartrats*, welcher zu Kupferoxydul reducirt wird, zeigt 0,005 g Zucker an. Ein abweichend bereitetes Präparat von gleichem Wirkungsverthe ist unter dem Namen FEHLING'scher *Lösung* bekannt. Man erhält diese, wenn man 34,64 g eisenfreien krystallisirten Kupfervitriol in 160 cc Wasser gelöst, allmählich unter Umschütteln zu 150 g neutralem Kaliumtartrat in 650 cc Ätznatronlauge von 1,12 spec. Gew. gibt und die klare Mischung mit der Lauge auf 1 Liter ergänzt.

Durch Traubenzucker wird schon beim Stehen in der kalten Kupferoxydul aus diesen alkalischen Kupferlösungen abgeschieden, noch rascher beim Erwärmen. 1 Th. Traubenzucker in 1 Million Theilen Wasser gelöst, kann eben noch an der durch alkalisches Kupfertartrat in der Wärme hervorgehenden röthlichen Färbung erkannt werden.

Aus einer Wismutlösung durch Weinsäure gefälltes Wismuttartrat löst sich in Ätzlauge auf und wird bei der Temperatur des Wasserbades, rascher in der Siedhitze durch Traubenzucker Metall reducirt, welches sich als schwarzes Pulver abscheidet.

Kocht man Quecksilberjodid, Sublimat oder Quecksilberoxyd mit einer Traubenzuckerlösung, so tritt keine Veränderung ein, aber die geringste Menge kohlen-sauren Natriums oder Bicarbonats genügt, um die Abscheidung von metallischem Quecksilber herbeizuführen. Tropft man zu einer siedenden Lösung von Ferridcyankalium, welche Traubenzucker enthält, etwas Natriumcyanidlösung, so erfolgt Reduction des ersteren zu Ferrocyanium. Wird Traubenzuckerlösung mit verdünnter Auflösung von Pikrinsäure $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{cases} (\text{NO}_2)^3 \\ \text{OH} \end{cases}$ gekocht und etwas Soda beigefügt, so entsteht eine braunrothe Lösung von Pikramin-

säure $C^6 H^{12} \left\{ \begin{array}{l} (N O^2)^2 \\ N H^2 \\ O H. \end{array} \right.$ Bringt man 2 Th. Bleiessig mit 1

Ammoniak von 0,96 spec. Gew. beinahe zum Sieden und trübe verdünnte Traubenzuckerlösung hinzu, so färbt sich der anfangs weisse Niederschlag fleischroth. Indigblau $C^{16} H^{10} N^2 O^2$ wird durch Traubenzucker unter Mitwirkung von Aetzlauge indigweiss $C^{16} H^{12} N^2 O^2$ übergeführt.

Die reducirende Wirkung auf Kupferartrat, Wismuttartrat, Quecksilberjodid kommt ausser dem Traubenzucker und verwandten Substanzen auch noch andern organischen Verbindungen zu, wie z. B. dem Picrotoxin. Resorcin wirkt auf altes Kupferartrat, aber nicht auf die Verbindungen des Wismuts und Quecksilbers.

Wie bei Weingeist erwähnt, ist der Traubenzucker das wichtigste Material zur Darstellung des Alcohols, sei es, dass Traubenzucker enthaltende Flüssigkeiten direct der Gärung überworfen werden, sei es, dass derselbe erst aus andern Kohlenhydraten erzeugt wird; immer scheint dem Eintritte der Gärung anderer Zuckerarten die Umwandlung in Traubenzucker und Laevulose vorangehen zu müssen; die letztere ist gleichfalls direct gärungsfähig.

Die scheinbar so einfache Spaltung des Zuckers $C^6 H^{12} O^6$ in $2 CO^2$ und $2 C^2 H^6 O$ lässt sich in keiner andern Weise beiführen, als durch die bei Weingeist § 27 erwähnte vegetative Thätigkeit.

Krystallisirter Traubenzucker $C^6 H^{12} O^6 + O H^2$ erwärmt schon von 60° ab, zerfliesst bei 90° zu dünnem Syrup und verliert nach und nach das Krystallwasser; bei langsamer Erwärmung im trockenen Luftstrome gibt er dasselbe ohne Schmelzung ab und schmilzt dann bei 146° , ohne sich zu färben. Er löst sich, allmählich in kleinen Mengen in gleich viel concentrirte kalte Schwefelsäure eingetragen, ohne Färbung zu geben. Concentrirte Salpetersäure liefert mit dem Traubenzucker esterartige Verbindungen und beim Kochen Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Bei 170° gibt wasserfreier Traubenzucker $O H^2$ ab und wird zu *Glycosan* $C^6 H^{10} O^5$, welches mehr bitterlich als Traubenzucker schmeckt und nicht gärungsfähig ist, bevor man es wässrig durch verdünnte Säuren in Traubenzucker zurückverwandelt. Dem Glucosan mischt sich bei 170° schon etwas Caramel an. Über 200° bläht sich die Masse auf und liefert hauptsächlich Caramel (siehe bei Rohrzucker).

Durch Natriumamalgam wird der Traubenzucker in wässriger Lösung in Mannit verwandelt, als dessen Aldehyd ersterer aufzufassen ist; ausserdem treten hierbei auch Aethylalcohol und andere mit demselben homologe Alcohole, so wie Milchsäure auf.

Wie andere Kohlehydrate liefert der Traubenzucker unter denselben bei Milchsäure erwähnten Umständen reichliche Mengen derselben.

Geschichte. LOWITZ erkannte 1792 die Eigenartigkeit des krystallisirbaren Antheiles des Honigs, KIRCHHOFF stellte zuletzt Zucker aus Stärkemehl dar (1811), welcher anfangs für Rohrzucker gehalten wurde.

Nachdem BECQUEREL 1831 die Einwirkung von Rohrzucker in kochender kalischer Lösung auf Kupfervitriol bemerkt hatte, wurde dieselbe 1841 von TROMMER in E. MITSCHERLICH's Laboratorium richtiger erkannt und als ebenso empfindliche wie bezeichnende Reaction auf Traubenzucker verwerthet.

§ 80. LAEVULOSE.

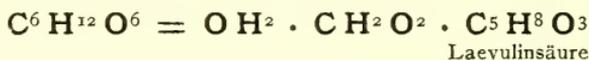
Der Traubenzucker ist sehr häufig, ursprünglich vielleicht immer begleitet von einem syrupartigen, nur schwer in feste Form zu bringenden und unkrystallisirbaren Zucker, dem *Nachtzucker*, dessen Auflösungen die Polarisationssebene stark nach links drehen, weshalb er auch als *Laevulose* bezeichnet wird. Wie bei Rohrzucker erwähnt, wird derselbe beim Kochen in verdünnten Säuren, oder auch unter dem Einflusse gewisser Fermente in Invertzucker verwandelt, d. h. in ein Gemenge von Traubenzucker und Laevulose. Der flüssig bleibende Bestandtheil des Honigs ist Laevulose, und in dieselbe Zuckerart geht das Inulin über, wenn es mit Säuren gekocht wird. Die Masse des Zuckerrohrs enthält Laevulose.

Um dieselbe von Traubenzucker zu trennen, bringt man ein Gemenge derselben, z. B. den Invertzucker, mit Kalkhydrat zusammen, wodurch eine feste Verbindung der Laevulose entsteht, von welcher die flüssige Traubenzucker Verbindung des Calciums abgepresst und ausgewaschen werden kann. Die zurückbleibende Laevuloseverbindung wird alsdann mit Oxalsäure zerlegt. Durch Dialyse lässt sich die Scheidung des Traubenzuckers von der Laevulose nicht erreichen.

Die Laevulose bildet einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup, der nicht weniger süß schmeckt als der Rohrzucker; sie dreht weit stärker links als der Traubenzucker unter gleichen Umständen die Polarisationssebene in entgegengesetzter Richtung zu drehen vermag. Zu Reagentien verhält

sich die Laevulose wie der Traubenzucker; sie geht direkt in Gärung über, doch weniger leicht als der letztere, so dass aus einem Gemenge beider Zuckerarten der Traubenzucker zuerst verschwindet.

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus der Laevulose, nicht aus dem Traubenzucker die krystallisirbare und destillirbare *Laevulinsäure* Ameisensäure:



Bei 170° gibt die Laevulose Wasser ab und verwandelt sich in *Laevulosan* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, welches in concentrirter wässriger Lösung wieder zu Laevulose wird.

§ 81. HONIG. — MEL.

Die Honigbienen sammeln den von den Nectarien der Blüten abgesonderten und auch sonst ihnen zugänglichen Traubenzucker und verwandeln ihn durch einen besonders fermentartigen Stoff in *Invertzucker*, welchem oft noch etwas unfermentirter Rohrucker beigemischt bleibt. Ausserdem enthält der Honig geringe Menge von Wachs, Farbstoff, Proteinkörpern, Spuren von riechenden Stoffen, von Säuren und Salzen; Pollenkörner finden sich, wie das Microscop zeigt, eingemengt. Bei diesem Zusammenhange mit der Flora des betreffenden Landes ist es begreiflich, dass der Honig je nach der Herkunft, - besonders in Geruch, Geschmack und Färbung grosse Verschiedenheiten darbieten muss. Bienen, welche ausschliesslich mit Traubenzucker gefüttert werden, erzeugen weder Laevulose noch Rohrucker; ihr Honig bleibt einfach Traubenzucker. Der Honig wird in der bei Wachs angegebenen Weise aus den Waben getrennt; zum pharmaceutischen Gebrauche wird er vorzugsweise inländischer, da der gegenwärtig in sehr grosser Menge besonders aus Cuba (Havanna) und China eingeführte Honig weit dunkler braun gefärbt zu sein pflegt, sehr häufig auch schon in Gärung begriffen ist. Der Honig falls in grosser Menge von Nordamerika (besonders den Staaten New-York, Nordcarolina, Kentucky, Missouri, Tennessee) geliefert wird, pflegt regelmässig mit Rohrucker und Schwefelsäure versetzt zu sein und zwar in solchem Grade, dass diese Zusatzstoffe leicht kenntlich sind.

Da die Laevulose nicht feste Form annimmt, sofern sie nicht ganz eigens getrocknet wird, im Gegentheil Wasser

Luft anzieht, so scheidet sich der im Honig mit ihr gemigte, immer bei weitem vorherrschende Traubenzucker und erst der in kleiner Menge etwa vorhandene Rohrzucker nur langsam in krystallinischen Krusten ab, welche dann allerdings den grössten Theil der flüssig gebliebenen Laevulose so einschliessen, dass der Honig zur festen Masse erstarrt. Diese Erstarrungsfähigkeit des Honigs und in Folge deren seine Consistenz wechseln demnach sehr mit der Zeit, je nach der Temperatur und der Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft, sofern er nicht dicht verschlossen aufbewahrt wird. Das Licht befördert das Auskrystallisiren des Traubenzuckers. Der Honig ist jedenfalls nicht dünnflüssiger als ein richtig beschaffener Syrup sein; sein specifisches Gewicht beträgt 1,41 bis 1,44. Mit 3 Th. Wasser verdünnt liefert der Honig eine nicht ganz klare, auf Komuspapier schwach röthende Flüssigkeit, welche die Polarisationssebene stark nach links dreht. Die Lösung ist hauptsächlich wegen der Anwesenheit einer geringen, doch sehr wechselnden Menge eines Proteinstoffes etwas trübe; die saure Reaction scheint meist von Milchsäure herzurühren.

Prüfung. Der Honig wird nicht selten mit künstlich dargestelltem *Traubenzucker* versetzt, welcher in der Regel geringe Mengen von Gyps und Dextrin enthält. Letzteres würde sich durch zu erkennen geben, dass die Lösung des Honigs in 3 Th. Wasser bei Verdünnung mit 10 Th. Weingeist (sp. G. 0,80 bis 0,834) weisse Flocken fallen lässt. Diese wären zu sammeln, mit dem verdünnten Weingeist auszuwaschen und näher zu prüfen.

Ausser aus Dextrin und Stärke könnten sie auch wohl aus Lim bestehen, welcher an den ammoniakalischen Zersetzungsproducten beim Erhitzen zu erkennen ist. Mit Wasser und Jod geschüttelt würde Dextrin eine röthliche bis violette oder, in Gegenwart von Stärke, blaue Färbung hervorrufen. Gyps lässt sich der durch Einäscherung des Honigs erhaltenen Kohle oder Asche durch Wasser entziehen und in demselben durch Chlorbaryum und Ammoniumoxalat nachweisen. Dabei ist aber nicht zu übersehen, dass der Gyps bei der Einäscherung in Schwefelcalcium übergehen würde, wenn dieses nicht durch Befuchtung mit Salpetersäure verhindert wird. Im wässerigen Auszuge der Kohle oder Asche sind auch bei reinem Honig immer Spuren von Calcium aufzufinden, so dass hieraus allein nicht auf Zusatz von Dextrin geschlossen werden darf.

Durch reichliche Beimischung von *Traubenzucker* oder *Rohrzucker* in Syrupform müsste das Linksdrehungsvermögen des Honigs, sowie Geruch und Geschmack abgeschwächt werden.

Rohrzucker, welcher einigermassen reichlich zuge wäre, kann in dem Honig in der Art aufgefunden werden, die Menge des alkalischen Kupfertartrates bestimmt wird, wo der Honig zu reduciren vermag. Wird derselbe nachher verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht der Rohrzucker Invertzucker über, welcher nun, im Gegensatze zum Rohrzucker, eben so viel Kupferoxydul auszuschcheiden vermag als der Honig selbst. Mit Rohrzucker verfälschte Waare rührt also mehr Kupferlösung, nachdem sie mit Säuren behandelt worden ist. Dabei ist nicht zu vergessen, dass eine geringe Menge Rohrzucker im natürlichen unveränderten Honig vorkommt; er könnte auch in Form von Rohrzuckermercur zugesetzt sein.

Rohrzuckermelasse enthält Chlornatrium und Calcium. Verkohlt man Honig in der Art, dass man nach und nach kleine Portionen in eine glühende Platinschale fallen lässt und die Kohle nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure so erhält man im Filtrate schwache Reactionen auf Chlor und Calcium, wenn reiner Honig vorlag. Enthielt derselbe ansehnliche Mengen Melasse, so wird salpetersaures Silber in sauren, Ammoniumoxalat im ammoniakalischen Filtrat reichliche Fällung hervorrufen.

Die Beimengung *fester Stoffe* erkennt man bei der Verdünnung des erwärmten Honigs mit 3 Th. Wasser und 10 Th. Weingeist; der etwaige Absatz ist namentlich microscopisch zu prüfen.

Der *Zuckergehalt* des Honigs kann in einfachster Weise bestimmt werden durch Verdünnung desselben mit dem doppelten Gewichte Wasser. Die Flüssigkeit muss nun bei 15° ein specifisches Gewicht von 1,101 bis 1,115 zeigen; erstere Zahl entspricht einem Zuckergehalte von 24 pC, die zweite einem solchen von 27 pC. Zu diesen Honigproben, welche bei angegebener Verdünnung jene specifischen Gewichte zeigen, würden also $3 \times 24 = 72$ und $3 \times 27 = 81$ pC Zucker enthalten. Zwischen diesen Procentzahlen scheint wohl immer der Zuckergehalt des reinen Honigs zu liegen; auf das Wasser kommen durchschnittlich 20 bis höchstens 26 pC.

Eine genauere quantitative Bestimmung des Zuckers lässt sich durch Titriren mit alkalischem Kupfertartrat erreichen.

Gereinigter Honig. — Mel depuratum.

Zum pharmaceutischen Gebrauche wird ein vollkommener klarer Honig von etwas dünnerer Consistenz erfordert, we-

der Temperatur der Arbeitsräume nicht mehr Traubenzucker krystallisiren lässt; diesen Anforderungen entspricht ein specifisches Gewicht von $1,293$ bei 60° oder $1,330$ bei 17° .

In vielen Fällen genügt es, 3 Th. Honig mit 1 Th. Wasser zu erwärmen, zu filtriren und nöthigenfalls etwas einzudampfen. Als Filtriren kann oftmals beschränkt oder umgangen werden, wenn etwas Pfeifenerde in den erwärmten Honig eingerührt wird, die sich beim Erkalten unter Klärung der Flüssigkeit gut setzt. Bei der grossen Verschiedenheit der Honigsorten führen oft andere Reinigungsmethoden besser zum Ziele, so z. B. werden durch eine wässerige Auflösung von ungefähr 1 Th. Gerbsäure aus 1000 Theilen Honig, der mit Wasser verdünnt ist, oft umfangreiche Flocken gefällt, nach deren Bestigung der klar filtrirte Honig sich nicht wieder trübt. Nur der Zusatz von Gerbsäure durch Vorversuche richtig bestimmen, so ist das fertige Präparat frei davon. Nicht zu billigen Zusatz von Eiweiss oder Leim, welche die Haltbarkeit des Honigs beeinträchtigen; auch kann derselbe durch längere Einwirkung von Wärme nur an Güte verlieren. Ganz unstatthaft ist die Anwendung von Kalkhydrat, welches sich in Zuckerlösungen reichlich löst.

Der gereinigte Honig geht leichter in Gärung über als der unveränderte, was zum Theil mit der Verdünnung zusammenhängt.

§ 82. ROHRZUCKER — SACCHARUM.

Vorkommen und Darstellung. Der Rohrzucker ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet, in grösster Menge und Reinheit wohl in den Halmen des Zuckerrohres, den Wurzeln der Rüben, in den Stämmen einiger nordamericanischer Ahornarten und mehrerer asiatischer Palmen. Für Europa kommen nur die beiden erstgenannten Quellen in Betracht; die grösste Menge des Zuckers wird aus dem Zuckerrohre gewonnen und nach Europa eingeführt. Bedeutend geringer ist die Quantität des aus Zuckerrüben im continentalen Europa selbst gewonnenen Zuckers.

Das Zuckerrohr liefert durch Auspressen einen Saft, welcher durchschnittlich 18 pC Zucker und 81 pC Wasser enthält, so dass auf Salze, Schleim, Eiweiss nur ungefähr 1 pC im Pflanzen entfällt; nur eine ganz verschwindende Menge des Zuckers ist Invertzucker. Der Saft wird durch Kochen mit etwas Kalkmilch von Säuren, Proteinstoffen und andern Beileitern des Zuckers gereinigt, die von dem grünen Schaume

befreite Flüssigkeit eingedampft und der Krystallisation überlassen, indem man durch Rühren die Bildung grosser Krystalle verhindert und die Abscheidung der braunen Mutterlauge, *Melasse*, befördert. Nachdem diese aus den durchlöcherigen Krystallisiergefässen abgetropft ist, bringt man den Zucker Rohzucker, Moscovade, Cassonade nach Europa. Hier wird er wieder aufgelöst, durch Eiweiss oder Blut geklärt, vermischt mit Knochenkohle entfärbt, filtrirt und in Vacuumpfannen weit eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° gehaltenen Pfannen, in welche er ausgeschöpft wird, zu krystallisiren beginnt. Indem man durch Rühren die Bildung kleiner Krystalle befördert, lässt man die Temperatur auf 50° sinken und den Krystallbrei in die Zuckerbrotformen. Aus der Saft dieser letztern lässt man nach einem halben Tage die Mutterlauge ab und beseitigt den nicht freiwillig abfliessenden Theil derselben durch Centrifugalmaschinen und durch das Decantiren d. h. durch langsame Verdrängung mittelst Wasser oder Zuckerlösung. Die ausgewaschenen Zuckerbrote werden schliesslich getrocknet.

Weit umständlicher ist die Darstellung des Zuckers aus Rüben, da dieselben weniger reichhaltig sind und der Zucker hier von weit mehr störenden Substanzen, Pectin, Eiweiss, Salzen, begleitet ist als im Zuckerrohr. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 8 bis 9 pC vom Gewichte der Zuckerrübe. Der Rübensaft wird gleichfalls mit Kalk behandelt, der Ueberschuss desselben durch Kohlensäure ausgefällt, die Flüssigkeit durch Kohle entfärbt und in Vacuumpfannen concentrirt, worauf infolge der Zersetzung der Proteinsubstanzen Ammoniakentwicklung eintritt. Dem schliesslichen Einkochen bis zur Krystallisationspunkte geht eine nochmalige Filtration durch Knochenkohle voraus. Je nach der Reinheit werden verschiedene Sorten Zucker unterschieden, z. B. Raffinade, Melis, Kanzenzucker oder Lumpzucker, Farinzucker, Krystallzucker; Kanzenzucker in grossen, harten Krystallen wird nur aus Rohrzucker gewonnen.

Die jährlich erzeugte Menge des Rohrzuckers beläuft sich auf mehr als 66 Millionen Centner, wovon der vierte Theil ungefähr auf Cuba gewonnen wird. Der Rübenzucker beträgt gegen 20 Mill. Centner.

<i>Zusammensetzung.</i>	12 C	144	42,11
	22 H	22	6,43
	11 O	176	51,46
	$C^{12} H^{14} (O H)^8 O^3$	342	100,00

Gefunden von:

	LAVOISIER 1789	BERZELIUS 1813	LIEBIG 1834
C	28	41,48	42,30
H	8	7,05	6,45
O	64	51,47	51,25

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen talten des monoklinischen Systems von 1,595 spec. Gew. 15°.

1 Th. Zucker bedarf zur Auflösung an Wasser: 0,154 Th. 0°, 0,32 bei 15° und 0,21 Th. bei 50°. — 1 Th. Zucker rderet zur Auflösung an Weingeist von 70 Volumprocenten Aohol: 2,5 Th. bei 40° und 4,7 Th. bei 14°, sowie 106 Th. Mingeist von 90 Volumprocenten bei 14° und ungefähr 40 T bei 40°.

Die Auflösung des Zuckers in Wasser erfolgt unter bechtlicher Temperaturerniedrigung. 2 Th. Zucker gelöst in Th. Wasser stellen eine neutrale Flüssigkeit von 1,330 spec. Gv. dar, welche sich in allen Verhältnissen klar mit Weingeist 86 Gewichtsprocenten mischt. 3 Vol. der eben erwähnten wserigen Zuckerlösung bewirken selbst bei einmaligem Auf- chen mit 1 Vol. alkalischer (Fehling'scher) Kupferlösung (§ 79) ke Ausscheidung von Kupferoxydul und ebenso wenig wirkt Rohrzucker reducirend auf Silbernitrat, Wismuttartrat oder ecksilberjodid (s. bei Traubenzucker).

Die Auflösungen des Rohrzuckers drehen die Polarisations- ne nach rechts.

Bei 100° bleibt der Rohrzucker unverändert, bei 160° smilzt er und erstarrt bei der Abkühlung zu einer rissigen, artigen schwach bräunlichen Masse, welche bei längerer Abewahrung wieder klein krystallinisch und daher trübe wird. Fdet die Erhitzung des Zuckers unter Zusatz von etwas Wasser statt, so erhält man eine hygroskopische, nicht ris- sie, amorphe Masse, den sogenannten *Gerstenzucker*, welcher enfalls nach einiger Zeit wieder körnig-krystallinisches Gefüge aimmt.

Auf 180° erhitzt, spaltet sich der Rohrzucker in Trauben- zker (Dextrose) $C^6H^{12}O^6$ und Laevulosan $C^6H^{10}O^5$, von 20° ab verwandeln sich beide unter Entwicklung eigenthüm- li riechender Dämpfe in *Caramel*, ein dunkelbraunes Gemenge v verschiedener Körper, deren procentische Zusammensetzung der Formel $C^4H^6O^3$ zu entsprechen scheint. Der Caramel schmeckt berlich und ist unfähig, durch Wasseraufnahme wieder in Zcker überzugehen. In noch höherer Temperatur bläht sich d Zucker sehr stark auf und gibt sehr zahlreiche Producte,

namentlich Sumpfgas CH_4 , Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldessigsäure, Aceton. Hierbei bleibt eine lockere, glänzende schwer ganz zu verbrennende Kohle übrig.

Während der wasserfreie Traubenzucker sich in der ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure löst, färbt der Rohrzucker, selbst wenn man ihn als feines Pulver in geringer Menge auf kalte Schwefelsäure streut, nach einer Stunde schon braun, dann schwarz. Durch verdünnte Säure von weniger als 10 pC $\text{SO}_4 \text{H}^2$ wird er rasch in der Wärme, sámer in der Kálte in gleich viel Molecúle Traubenzucker Laevulose (§ 80) zerlegt. Auch die úbrigen Mineralsáuren wie die stárkern organischen Sáuren vermógen gleich zu wirken. Die Fermente fúhren den Rohrzucker ebenfalls in jene beiden Zuckerarten úber, welche erst fáhig sind, der Gáhrung zu unterliegen.

Wird der Zucker mit mássig concentrirten Mineralsáuren gekocht, so scheiden sich braune Flocken, die sogenannte *Huminsubstanzen* und *Ulminsubstanzen*, ab; Schwefelsáure von nur 2 pC Sáuregehalt bráunt den Zucker schon bei 100°C, áhnlich wirkt auch Oxalsáure, welche man mit Zuckerlósung im Wasserbade abdampft. Traubenzucker, Milchzucker, Gummi verhalten sich gleich. Auch durch siedende Aetzalkalien wird der Rohrzucker braun und schwarz; Ammoniak, das mit demselben in eine Róhre einschliesst und im Wasser erwármt, fárbt denselben ebenfalls braun.

Durch Kochen des Zuckers mit Salpetersáure von 10 pC gefáhr 1,30 spec. Gewicht entstehen besonders Zuckersáure $\text{C}^4 \text{H}^4 (\text{O H})^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, Oxalsáure und Kohlensäure, auch Spuren von Weinsáure, neben den niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes. Lásst man nur 3 Th. Salpetersáure von 1,2 spec. Gewicht 1 Th. Zucker einwirken und dabei die Temperatur nicht úberschreiten, so entsteht fast nur Zuckersáure und Oxalsáure.

Barytwasser gibt mit 50-procentiger Rohrzuckerlósung Krystalle $\text{C}^{12} \text{H}^{20} \text{Ba O}^{11} + \text{O H}^2$; mischt man Zuckerlósung mit Kalkmilch, filtrirt, setzt noch mehr Zuckerlósung und Weinsteinsáure hinzu, so fállt die amorphe Verbindung $\text{C}^{12} \text{H}^{20} \text{Ca O}^{11} + \text{O H}^2$ nieder, welche sich nach dem Trocknen wieder in Wasser lóst, beim Erhitzen aber die Verbindung $\text{C}^{12} \text{H}^{16} \text{Ca}^3 \text{O}^{11} + 3 \text{O H}^2$ ausscheidet.

Zuckerlósungen wirken auf metallisches Blei und Bleioxyd ein; vermischt man Bleiessig mit soviel Ammoniak, als er zu Trübung vertrágt und tropft Zuckerlósung dazu, so erhált man den gallertartigen Niederschlag $\text{C}^{12} \text{H}^{18} \text{Pb}^2 \text{O}^{11} + \text{O H}^2$,

er sich in kochendem Wasser auflöst und beim Erkalten in
kristallwarzen anschießt.

Im Rohrzucker können die Wasserstoffatome von 8 Hydroxylgruppen durch Säureradicale vertreten werden, wodurch
säureunlösliche Ester entstehen; Essigsäureanhydrid liefert
bei 160° die Verbindung $C^{12}H^{14}(OC^2H^3O)^8O^3$, welche durch
Wasser in Invertzucker und Essigsäure zerlegt wird.

Prüfung. Weisse trockene Zuckersorten, wie sie zum pharmaceutischen Gebrauche allein zulässig sind, liefern mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser ohne Rückstand einen farblosen klaren, neutralen Syrup von den oben angegebenen Eigenschaften. Solchen Sorten, welche nicht vollkommen rein weiss sind, hilft die Industrie durch Zusatz geringer Mengen Ultramarin, Indigo, Smalte oder Berlinerblau nach, welche sich bei der Auflösung etwas grösserer Mengen Zucker allmählich, oft äusserst langsam, absetzen. Diese Zusätze können der Natur der Sache nach nur höchst unbedeutend sein, so dass sie kaum in Betracht kommen, wenn der Zucker sonst rein ist. Doch kann durch Ultramarin Schwefelwasserstoff entwickelt werden, wenn damit verunreinigter Zucker z. B. mit sauren Fruchtsäften verarbeitet wird.

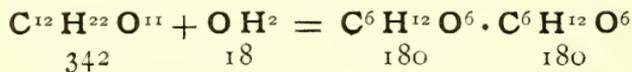
Die Preisverhältnisse erlauben kaum einen betrügerischen Zusatz von Traubenzucker oder Milchzucker zu Rohrzucker dieser Sorte, da diese Zuckerarten in genügender Reinheit gewöhnlich nicht billiger zu haben sind, als Rohrzucker. Gelegentlichem Rohrzucker könnten allerdings z. B. billigere Traubenzuckersorten beigemischt werden. Dieselben wären durch ihr Reduktionsvermögen (s. bei Traubenzucker) zu erkennen.

Tropft man zu einer kochenden, mit sehr wenig Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung eine Auflösung von 1 Silbernitrat in ungefähr 100 Th. Wasser, so entsteht keine Veränderung, aber bei Gegenwart von nur 2 pC Milchzucker oder Traubenzucker färbt sich die Flüssigkeit braun und nach kurzem setzt sich daraus Silber ab.

Dextrin würde sich bei der Vermischung concentrirter Zuckerlösung mit Weingeist abscheiden und wäre nach dem Tropfen und Abdunsten des Weingeistes mit Jodwasser zu prüfen, wodurch es eine röthliche bis violette Farbe annimmt.

Soll der Zucker quantitativ bestimmt werden, so muss man ihn in Invertzucker überführen und mit alkalischem Kupfertrinitrat titriren. Man löst eine genau zu bestimmende Menge Zucker (nicht viel mehr als 1 g) in ungefähr 150 cc Wasser, fügt 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 sp. G. zu und erwärmt im Wasserbade eine halbe Stunde lang. Nach dem Erkalten neutrali-

sirt man mit Soda und verdünnt auf 200 cc. Verwendet man nun 10 cc FEHLING'scher Lösung, so zeigen diese $0,0475$ Rohrzucker an, welche in dem zur Titirung verbrauchten Volumen der obigen Zuckerlösung enthalten waren. Hieraus berechnet man den Gehalt der letztern. 1 Mol. Rohrzucker liefert bei der Inversion 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Laevulose



Laevulose wirkt gleich auf die alkalische Kupferlösung wie der Traubenzucker, daher der Verbrauch von 10 cc Lösung (nach p. 225) $0,050$ g Invertzucker anzeigt. Dieser Menge entsprechen $0,0475$ g Rohrzucker: $360 : 342 = 0,105 : 0,0475$.

Bei der Ausführung dieser Prüfung erwärmt man die Kupferlösung in einer Porzellanschale zum ruhigen Kochen, dass nur der Grund derselben, nicht der Rand über der Flüssigkeit von einer schwachen Flamme getroffen wird, und bringt aus der Bürette langsam Zuckerlösung zu, so lange noch gelbliche grüne Wölkchen von Kupferoxydulhydrat erscheinen.

Geschichte. Das Zuckerrohr ist in Indien einheimisch und der Name Zucker selbst stammt aus der Sanskritsprache. Obwohl dem griechischen Alterthum nicht ganz unbekannt, gelangte der Zucker doch erst viel später, vermuthlich nur als Heilmittel, etwas regelmässiger nach Europa und wurde in den Mittelmeerländern auch erzeugt. Die Pharmacie des Mittelalters führte mehrere verschiedene Zuckersorten, z. B. maltesische (Saccharum melitense), Saccharum Madeirense, lange Zeit auch solchen von der Insel S. Thomé im Busen von Guinea (Saccharum Thomasinum). Von dem arabischen Worte Kand ableitet, hiess, wie übrigens heute noch, eine Zuckersorte in grossen Krystallen Saccharum candum. Nach einem persischen Ausdrücke Tabarzadh, welcher eigentlich Steinsalz bedeutet, wurde Saccharum Tabarzed, vermuthlich dem Candiszucker sehr ähnlich, unterschieden. Bisweilen hiess der Zucker in grossen Krystallen, welche vielleicht in der That aus Indien kamen, geradezu Sal indum. Penidiumzucker hiess der Gerstenzucker, den man auch wohl durch Schmelzen mit etwas Weinstein in Folge theilweiser Inversion dauernd in amorphen Zustand übergeführt hatte. Kurz nach der Entdeckung Americas wurde das Zuckerrohr dorthin verpflanzt und heute liefert die neue Welt mehr Zucker als die Heimat des Zuckerrohres. OLIVIER und SERRES hatte zwar 1705 den Zucker in der Runkelrübe entdeckt, aber erst MARGGRAF gab 1747 den Anstoss zur Rübenzucker-Industrie.

ACHARD betrieb 1796 zuerst eine Rübenzuckerfabrik zu Inern in Schlesien.

ZUCKERSYRUP. — SYRUPUS SIMPLEX.

Von dem arabischen Worte *Scherab*, Getränke, abgeleitet, zeichnet man seit dem Mittelalter concentrirte Zuckerlösungen als Syrup. Von passendster Consistenz wird der einfache Syrup erhalten durch Auflösung von 64 bis 65 Th. Zucker in viel Wasser, dass 100 Th. erhalten werden. Syrup nach anderem Verhältnisse zeigt bei $17,5^{\circ}$ ein spec. G. von $1,314$, Syrup von 65° ein solches von $1,320$. Nimmt man 18 Zucker auf 10 Wasser, so enthält der Syrup $64,28^{\circ}$ Zucker; sp. G. = $1,315$. Da $35,72$ Wasser genügen, um $64,28$ Zucker aufzunehmen, so ist die Anwendung gelinder Wärme nur erforderlich, um die Arbeit zu beschleunigen, was bei der Temperatur des Wasserbades leicht erreicht wird. Das Aufkochen war üblich und nützlich in einer Zeit, wo der Zucker weniger rein zu haben war. Um den Syrup zu klären, setzte man dann wohl auch Eiweiss dazu. Durch längeres Kochen wird schon eine Inversion des Zuckers (oben) herbeigeführt, die Haltbarkeit des Syrups also insofern vermindert, als der Traubenzucker, nicht der Rohrzucker, leicht in Gärung überzugehen im Stande ist.

Die übrigen Syrupe werden erhalten durch Auflösung bestimmter Mengen von Zucker in Flüssigkeiten, welche durch Aufguss oder Abkochung nach bestimmter Vorschrift eigens dargestellt werden. Gewöhnlich wird dasselbe Verhältniss des Zuckers zum Lösungsmittel genommen wie bei *Syrupus simplex*. Die vollkommene Klarheit der zusammengesetzten Syrupe muss durch vorherige Filtration der Flüssigkeiten erreicht werden, welche den Zucker aufnehmen sollen, nicht durch Kochen des Syrups. Am zweckmässigsten giesst man anfangs nur einen Theil der Flüssigkeit auf den Zucker und lässt ihn zerfallen, bevor die ganze Menge derselben beigefügt wird. Manche dieser Syrupe sind weit mehr geneigt, in Gärung zu gerathen, als die reine Zuckerlösung; sie müssen daher vor Luftzutritt geschützt, möglichst kühl aufbewahrt werden. So besonders der eiweisshaltige *Mandelsyrup*, der auch im Gegensatze zu den übrigen Syrupen seiner Natur nach nicht klar sein kann.

Dem *Himbeersyrup* wird bisweilen durch fremde Farben, besonders Anilinfarben, nachgeholfen. Manche solche Farben gehen beim Schütteln in Aether, Benzin oder Chloroform über, was bei dem Farbestoff der Himbeere nicht der Fall ist. Hin-

gegen zeigt sich derselbe der Salpetersäure von 1,18 spec. G gegenüber sehr widerstandsfähig; ein Gemenge von gleich Himbeersyrup und Säure entfärbt sich erst nach Monat. Durch 1 Th. Bleiessig verdünnt mit 2 Th. Weingeist, wird der Farbstoff von 1 Th. Himbeersyrup gefällt; das Filtrat nur roth gefärbt, wenn fremde Farbstoffe vorhanden sind.

§. 83. MILCHZUCKER — SACCHARUM LACTIS.

Vorkommen. Die Milch der Säugethiere enthält 3 bis 7 Milchzucker. Der westindische Baum *Achras Sapota* L, dessen Obst sehr beliebte Frucht reich an Milchzucker sein würde das einzige Beispiel von dessen Vorkommen im Pflanzenreiche.

Darstellung. In grösserer Menge wird der Milchzucker in den Schweizerischen Kantonen Bern und Luzern aus Molke dargestellt, indem dieselben zunächst in den einzelnen Seihen hütten zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, worauf ein Theil des Zuckers auskrystallisirt und die Mutterlauge für sich weiter concentrirt wird. Die Rohwaare, Zuckersand genannt ist von sehr wechselnder, oft ziemlich schlechter Beschaffenheit und wird durch einige wenige grössere Fabrikanten verarbeitet. Dieselben lösen den Rohzucker im doppelten Gewichte kochenden Wassers auf und beseitigen die Unreinigkeiten durch Abschäumen und durch geringen Zusatz von Alaun. Die concentrirte Zuckerlösung wird in kupfernen Kesseln zur Krystallisation hingesezt, welche selbst im Spätjahr nur langsam von statt geht. An hölzerne Wände sezt sich der Milchzucker so an, dass dergleichen Gefässe zur Krystallisation untauglich sind. Indem man in die Kessel Holzstäbchen einhängt, erhält man grosse Krystall-Stalaktiten sowohl als dicke Krusten an den Wandungen. Dieser käufliche Milchzucker ist weiss oder nur sehr schwach gelblicher Farbe, so dass er ohne weitere Reinigung benutzt werden kann. Durch Umkrystallisiren in 3 Th. kochenden Wassers und Behandlung mit Kohle wird er völlig gereinigt.

Die Gesammtmenge des jährlich auf den Markt gelangenden Milchzuckers dürfte kaum 30 000 Kilogr. betragen.

Zusammensetzung:

	12 C	144	}	95,0
	22 H	22		
	11 O	176		
	O H ²	18		
$C^{12} H^{22} O^{11} + O H^2$		360		100,0

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet Krystalle des rhombischen Systems von 1,543 spec. Gew. bei 14°, deren Härte sich der des Kalkspaths nähert; zwischen den Zähnen kauen dieselben. Bei 15° löst sich der Milchzucker in 7 Th. bei 100° im gleichen Gewichte Wasser zu schwach süß schmeckenden Flüssigkeiten, welche nicht die Syrupconsistenz gleich concentrirter Lösungen des Rohrzuckers oder Traubenzuckers zeigen und die Polarisationsebene nach rechts drehen. Ihr Drehungsvermögen ist nahezu demjenigen gekochter Traubenzuckerlösungen gleich, jedoch sehr von der Temperatur abhängig. Zu Reagentien verhalten sich die Milchzuckerlösungen wie die des Traubenzuckers; nur nimmt der Niederschlag, welchen die ersteren in ammoniakhaltigem Bleiessig erzeugen, beim Kochen nicht rothe Farbe an. In absolutem Alcohol ist der Milchzucker gar nicht und auch in verdünntem Weingeist nur wenig löslich.

Auf alkalisches Kupfertartrat wirkt der Milchzucker ähnlich wie der Traubenzucker. Zur Reduction des in 10 CC der § 79 angegebenen (FEHLING'schen) Lösung enthaltenen Kupferoxyds sind 0,067 Gr. Milchzucker, aber nur 0,050 Gr. Traubenzucker erforderlich.

Selbst bei langem Verweilen in der Temperatur des Wasserbades verändert sich der Milchzucker nicht; bei 130°, rascher bei 140°, verliert er ohne zu schmelzen 5 pC Wasser; die zurückbleibende Verbindung $C^{12} H^{22} O^{11}$ krystallisirt aus Wasser wieder als unveränderter Milchzucker, färbt sich aber für sich auf 150° bis 160° erhitzt gelblich bis bräunlich und wird zu *Lactocaramel* $C^{12} H^{20} O^{10}$, welches nicht wieder in Milchzucker zurückverwandelt werden kann. Streut man gepulverten Milchzucker auf concentrirte kalte Schwefelsäure, so färbt er sich Anfangs nicht, nach und nach aber tritt, selbst bei 0° in offener sowohl als in geschlossenem Gefäße Braunfärbung ein. Man kann sogar in der Kälte etwas grössere Mengen Milchzucker in die Säure eintragen, ohne dass sich das sogleich zu kleinen Klumpen zusammenbackende Milchzuckerpulver färbt; aber nach wenigen Stunden wird das Gemenge schwarzbraun. In warmer Schwefelsäure färbt sich der Milchzucker rasch; er bietet damit keine Verbindung.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren, auch wohl unter dem Einflusse der Gärung wird der Milchzucker in Galactose (*Lactose*) und Traubenzucker zerlegt. Erstere ist leicht krystallisirbar und von gleicher Zusammensetzung wie der Traubenzucker. Durch Salpetersäure wird die Lactose zu Schleimsäure

$C_4(HO)_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ der Traubenzucker zu Zuckersäure

oxydirt, welche mit der Schleimsäure isomer ist; da sich tere in kaltem Wasser nicht auflöst, wohl aber die Zuckersäure, so sind diese beiden Säuren leicht zu trennen. Bei gleicher Behandlung des Rohrzuckers und des Traubenzuckers entsteht keine Schleimsäure. Werden Zuckersäure und Schleimsäure noch weiter mit Salpetersäure gekocht, so liefern Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht zu Essigsäureanhydrid zu dem Ester $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$.

Eine nur 10 pC Milchzucker enthaltende Lösung von Milchzucker wird durch Hefe bei 30° in alkoholische Gärung versetzt, nachdem sie zuvor in Lactose und Traubenzucker verwandelt ist. Die gegorene Flüssigkeit besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, wenn nicht reine Milchzuckerlösung, sondern Molke dazu genommen wird, wie es im Fall ist bei der gegorenen Stutenmilch, dem *Kumis*. In Lösungen, welche reicher an Milchzucker sind, liefern besonders bei der in Gegenwart von Proteinstoffen vor sich gehende Gärung Milchsäure (§ 53), auch wohl Mannit.

Prüfung. Der Milchzucker ist so wenig löslich in kaltem Wasser, dass man ihm durch Schütteln mit möglichst kleinen Mengen Wasser Rohrzucker und Traubenzucker, welche beigemischt wären, entziehen kann. Das hohe spec. Gew. und der stark süsse Geschmack und die Syrupsconsistenz der Lösung würden auf Rohrzucker deuten. Nach dem Eindampfen desselben wäre durch Auskochen mit wenig Alcohol von 10 Gewichtsprocenten der Traubenzucker auszuziehen und der rückbleibende Rohrzucker ferner an der nach einer Stunde eintretenden Schwärzung zu erkennen, welche er, in sehr feinem Pulver auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, darbieten würde. Man kann in dieser Weise auch direct Rohrzucker in Milchzucker auffinden, selbst wenn von ersterem nur 4 pC beigemischt sind. Zu diesem Zwecke rührt man einige Decigramme des zu prüfenden Milchzuckers mit 2 Grammen concentrirter Schwefelsäure in einem Reagircyylinder zusammen, welcher in kaltem Wasser steckt. Ein zweiter Cylinder wird in genau derselben Art mit reinem Milchzucker beschickt. Nach zwei Stunden färbt der Milchzucker kaum gefärbt, die Säure hell braunröthlich, während die Milchzuckerklümpchen, welche auch nur 4 pC Rohrzucker enthalten haben, so gut wie die Säure braun bis schwarz gefärbt sind. Nach weitem zwei Stunden nimmt je mehr auch der reine Milchzucker die gleiche Farbe an.

Diese Prüfung kann ferner in nachstehender Art veranschaulicht werden. Wird ein wenig Milchzucker mit concentrirter

Schwefelsäure in einer Porzellanschale zusammengerieben und eine Spur Veratrin beigefügt, so nimmt das Gemisch erst gelbe, dann rothe und endlich violettrothe Farbe an. Waren aber der Milchzucker auch nur 4 pC Rohrzucker beigemischt, so bietet das Gemenge gelbe, grüne, blaue und erst zuletzt röthlich violette Färbungen dar. Traubenzucker verhält sich bei dieser Probe wie Rohrzucker.

Geschichte. Unter dem Namen Manna seu nitrum serialeis wurde der Milchzucker 1619 zuerst von FABRIZIO BARTOLETTI in Bologna und Mantua bemerkt, 1684 von MICHAEL ERMÜLLER in Leipzig dargestellt und durch den Venetianer LEGI TESTI 1698 in die Medicin eingeführt. Im Kanton Bern in der Schweiz wurde schon 1766 Milchzucker in grösserer Menge fabricirt. KUNKEL zeigte gegen Ende des XVII. Jahrhunderts, dass sich aus Molke Weingeist gewinnen lasse, und J. G. GMELIN in Petersburg machte 1732 auf den Kumis der Kamtschatka aufmerksam; bei den mongolischen Völkern Ostasiens waren Getränke aus gegorener Stutenmilch, sogar daraus destillirter Branntwein, im XIII. Jahrhundert und ohne Zweifel schon weit früher im Gebrauche.

§ 84. ARABIN. — GUMMI ARABICUM.

Das officinelle Gummi tritt in reichlicher Menge aus der Rinde von Acacia-Arten des obern Nilgebietes aus, vorzüglich in Kordofan an *Acacia Senegal* WILLD. (*Acacia Verek* GUILL. et PEROTTET), ohne dass man nöthig hätte, die Bäume anzuschneiden. Arabien liefert heutzutage kein Gummi, wohl aber Australien, das Capland, Senegambien; keine dieser Sorten stimmt aber völlig mit dem Kordofangummi, dem sogenannten arabischen Gummi oder *Arabin*, überein. Doch sind die Eigenschaften der schönsten Sorten des Senegalgummis, von der äußerlichen Verschiedenheit abgesehen, so übereinstimmend mit denen des arabischen (kordofanischen) Gummis, dass es als gleichwerthig zu erachten ist.

Das Gummi bildet in den ausgesuchtesten Stücken formlose weisse, rundliche, weniger häufig wurmförmige Massen, deren Durchsichtigkeit nur durch die äusserst zahlreichen Risse beeinträchtigt ist, welche besonders die äusseren Theile der Stücke durchsetzen. Diese bedingen die grosse Leichtigkeit mit welcher sich das Gummi, besonders nach dem Trocknen in gelinder Wärme, in kantige Splitter zerbröckeln

lässt. Geringere Sorten des Gummis bieten, abgesehen fremden Beimengungen, bräunlich, gelblich oder röthlich färbte Stücke dar.

Zusammensetzung: Lufttrockenes Gummi:

12 C	144	}	342	86,37
22 H	22			
11 O	176			
3 OH ²	54		54	13,63
C¹² H²² O¹¹ + 3 OH²			396	100,00

bei 100° getrocknet:

12 C	144	42,1
22 H	22	6,4
11 O	176	51,5
C¹² H²² O¹¹	342	100,0

Eigenschaften. Das spezifische Gewicht des lufttrockenen Gummis ist = 1,487, das des rasch bei 100° getrockneten = 1,525; der Unterschied lässt sich durch Chloroform veranschaulichen, indem lufttrockenes Gummi darauf schwimmt, wässertes untersinkt. Bei 100° gibt das Gummi 3 OH² ab, nimmt dieses Wasser unter den gewöhnlichen Umständen sehr wieder aus der Luft auf. Rührt man es nach dem Trocknen bei 100° mit dem doppelten Gewichte Wasser zusammen, tritt eine sehr merkliche Temperaturerhöhung ein. Lässt man das Gummi wochenlang im Wasserbade unter Abschluss des Zutritts der Luft verweilen, so erweicht es anfangs etwas, wird dann sehr bröckelig, bräunt sich und entwickelt einen schwachen empyreumatischen Geruch; bleibt es monatelang bei einer 98° durchaus nicht übersteigenden Temperatur angesetzt, so wird es zuletzt schwarz, ohne jedoch weiter an Gewicht zu verlieren. Während einiger Stunden auf 150° erhitzt, gibt bei 90° bis 100° getrocknetes Gummi OH² ab, so dass seine Formel nunmehr C⁶H¹⁰O⁵ oder ein Multiplum davon ist. Hierbei büsst das Gummi einermassen seine Löslichkeit ein, es quillt in Wasser auf, geht aber nicht mehr ganz in Lösung. 5 Theile unverändertes Gummi lösen sich bei 15° langsam, ohne erhebliche Quellung oder Temperaturänderung in 4 Th. Wasser zu einem zähen Schleime, welcher die Lakmustinctur sehr entschieden röthet. Mit seinem doppelten Gewichte Wasser bildet bei 100° getrocknetes Gummi einen Schleim von 1,148 spec. Gew.; eine Auflösung in 3 Th. Wasser lässt sich eben noch gut filtriren.

Die Gummilösungen drehen die Polarisationssebene nach links. Ausnahmen siehe S. 245 und 256.

Das Gummi ist nur in wässerigen Flüssigkeiten löslich, von Glycerin werden Gummistückchen nicht aufgelöst, obwohl Gummischleim sich klar mit ersterem mischt und dieses Gemenge ohne Trübung eingedampft werden kann. Weingeist, welcher 52 oder mehr Gewichtsprocente Alcohol enthält, nimmt kein Gummi auf, schwächerer Weingeist zeigt ein im Verhältnisse des Wassergehaltes zunehmendes Lösungsvermögen.

Wässerige Auflösungen der Metallsalze erzeugen mit Ausnahme des Bleiessigs keine Niederschläge im Gummischleim. Die blauen Kupferlösungen nehmen mit demselben vermischt keine Farbe an; verdünnt man eine solche Lösung bis eben zu Farblosigkeit, so wird sie auf Zusatz von Kali wieder blau. In concentrirten Lösungen entsteht ein gallertartiger blauer Niederschlag.

Mit Kupferoxydammoniak mischt sich concentrirte Gummilösung klar; sie veranlasst aber die Ausscheidung mancher Substanzen aus ihren Lösungen, z. B. der Silicate und Borate des Natriums; auch die Auflösungen von Ferrisalzen und Aminen werden durch Gummischleim gefällt. Mit neutralem Bleiacetat in wässriger Lösung mischt sich derselbe in allen Verhältnissen klar und zwar auch dann, wenn die saure Reaction des Schleimes vorher, z. B. durch Digestion mit Kreide, bereitigt wurde. Bleiessig hingegen erzeugt einen Niederschlag $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{11})_2\text{Pb}$, welcher noch als deutliche Trübung, besonders beim Erwärmen erscheint, wenn auch nur noch 1 Theil Gummi in 10 000 Th. Wasser vorhanden ist. Beim Auswaschen in kaltem Wasser zeigt sich der Niederschlag keineswegs unlöslich; man kann ihn mit Schwefelwasserstoff nicht zerlegen, das Schwefelblei mit brauner Farbe in der ausgeschiedenen Abzinsäure suspendirt bleibt und durch das Filtrum geht. Ebenso verhält sich auch die Kupferverbindung.

Gummischleim wird selbst in der Wärme durch Aetzlauge nicht gebräunt. Der in alkalischem Kupfertartrat entstehende Niederschlag färbt sich selbst bei Siedhitze in der Flüssigkeit weder schwarz noch roth; durch reines Gummi wird kein Kupferoxydul abgeschieden. Doch scheint in geringen Gummisäuren eine Spur Traubenzucker vorzukommen.

Auch auf Wismuttartrat und Jodquecksilber (vergl. § 285) wirkt Gummilösung nicht reducirend.

Jod wird von Gummischleim in geringer Menge aufgenommen, indem er sich bräunlich färbt.

Streut man dünne Gummisplitter auf concentrirte Schwefelsäure, so färben sich die Säure und das Gummi in kürzester Zeit schwarz; ebenso wirkt Ammoniak, welches man in geschlossenem Rohre mit Gummi im Wasserbade erwärmt. Da-

gegen kann concentrirte Schwefelsäure mit Gummischleim schichtet werden, ohne dass derselbe sich sogleich färbt. einem Tage ist das Gemisch braun und nun ohne Trüb mit Weingeist mischbar.

Die ausgesuchtesten Stücke Gummi geben 2,7 bis 4 Asche, aus Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Kali bestehend; Phosphate fehlen. In Gummilösung lässt sich Gegenwart des Calciums durch Neutralisation mit Ammonium und Zusatz von Ammoniumoxalat darthun; im Filtrate hierauf durch Ammoniumphosphat Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt. Wird concentrirter Gummischleim mit Essigsäure oder Salzsäure gemischt und der Dialyse unterworfen, so scheidet es, das Calcium und Magnesium aus dem Schleime abzunehmen. Der letztere, durch Alcohol gefällt, ausgewaschen bis er keine Essigsäure oder Salzsäure mehr enthält, löst sich nach dem Abpressen des Alcohols in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche nunmehr in Boraxlösung, Natriumsilicat, Eisenchlorid keine Niederschläge erzeugt. Wird diese saure Auflösung wieder durch Alcohol gefällt und der Niederschlag, den man als *Arabinsäure* bezeichnet, gepresst, so löst er sich in Wasser wieder auf; diese Lösung kann selbst mit Weingeist verdünnt werden ohne sich zu trüben. Trocknet man jedoch die Arabinsäure auch nur bei Mittelwärme oder bei 100°, so büsst sie ihre Löslichkeit ein; sie quillt dann in Wasser nur noch auf. Doch gelingt es, aus einem längere Zeit auf 100° erwärmten Gummischleime Arabinsäure abzuscheiden, welche selbst nach dem Trocknen im Wasser noch löslich bleibt. 100 Theile derselben werden neutral durch 3,39 Th. KOH. Andererseits verliert die aus verdünntem erhitztem Gummi dargestellte Arabinsäure schon während des Auswaschens mit Alcohol die Fähigkeit, sich wieder in Wasser aufzulösen (*Metagummisäure*).

Bei 100° getrocknet bildet die Arabinsäure eine farblose Masse von der Zusammensetzung $C^{12}H^{22}O^{11}$. Die unlösliche Form derselben löst sich in Wasser wieder auf, welches eine geringe Menge Kali, Natron, Baryt oder Kalk enthält. Die Hülfe des letztern dargestellte Lösung verhält sich wie Gummischleim. Das natürliche Gummi ist daher der Hauptsache nach als ein saures Calciumsalz der Arabinsäure zu betrachten. Verbindung $(C^{12}H^{21}O^{11})_2Ca + 3(C^{12}H^{22}O^{11} + 5OH^2)$ wiewohl beim Einäschern 4,95 pC Calciumcarbonat hinterlassen, reich so viel als das Gummi in der That gibt. Demnach können es scheinen, als sei die Auflöslichkeit der Arabinsäure durch den Gehalt des Gummis an Calcium, Kalium und Magnesium bedingt; es gibt aber auch Gummiarten, welche bei fast völl

Unlöslichkeit gleichwohl dieselbe Menge Asche liefern, wie das leicht lösliche arabische Gummi.

Gummi wird durch Kochen mit Salpetersäure von ungleichmäßig sp. G. in Schleimsäure, Zuckersäure, Oxalsäure und Weinsäure übergeführt; das Maximum der Schleimsäure beträgt 17 C des Gummis. Mit rauchender Salpetersäure liefert es stärkeartige, zum Theil in starkem Alcohol lösliche Verbindungen.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man dem Gummi neben unkrystallisirbarem Zucker die *Arabinose* $C^6H^{12}O^6$, eine in Krystallen des rhombischen Systems vorkommende, rechts drehende Zuckerart. Lässt man sehr langconcentrirten Gummischleim auf kalte concentrirte Schwefelsäure fließen, so scheidet sich die unlösliche Form der Arabinose, die sogenannte Metagummsäure, an der Oberfläche aus.

Dem hier beschriebenen Arabin mehr oder weniger ähnliche Substanzen sind im Pflanzenreiche weit verbreitet. Es giebt verschiedene Gummiarten, welche sich nur durch ein entgegengesetztes Lösungsvermögen unterscheiden; solche rechts drehende Gummiarten liefern durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dieselbe Arabinose wie das gewöhnliche links drehende arabische Gummi. Andere dagegen quellen in Wasser nur auf; einzelne dieser letztern können löslich gemacht werden durch Erhitzung bei 100° oder durch Erwärmung mit alkalischem Wasser.

Manche Gummiarten unterscheiden sich wesentlich dadurch vom Arabin, dass sie durch neutrales essigsäures Blei schon gefällt werden; diesen als *Schleime* im engeren Sinne bezeichneten Substanzen kommt, nach dem Trocknen bei 100°, die Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zu, so z. B. dem Schleime der Althaeawurzel, des Leinsamens, Quittensamens. Auch jene Schleimarten, welche in wenig Wasser nur aufquellen, ohne sich zu lösen, wie Traganthschleim, das sogenannte Bassoragummi, sind gleich zusammengesetzt.

In Gummiharzen, z. B. in der Myrrhe, *Asa foetida*, kommen beide Arten von Gummi vor, ein durch neutrales Bleiacetat fällbarer Schleim sowohl, als auch ein Gummi, das erst durch Bleiessig gefällt werden kann.

GUMMISCHLEIM. — MUCILAGO GUMMI ARABICI.

Zum officinellen Gebrauche dient die Auflösung des Gummis in Th. Wasser. Dasselbe wird in lufttrockenen Stücken verwelet, rasch mit wenig Wasser abgewaschen und mittelst

einer passenden Einrichtung unter die Oberfläche des Wa eingesenkt. Dadurch erreicht man bei gewöhnlicher Temperatur die Auflösung besser als durch Rühren oder Erwärmen. Ein Sieb aus feinem Messingdraht gibt selbst bei Wasser-temperatur in einigen Tagen kein Metall an den Schleim.

Dieser Schleim besitzt ein spezifisches Gewicht von 1,140 bis 1,140 und zeigt das oben erwähnte Verhalten zu Reagentien. Er ist dem Schimmeln auffallend wenig ausgesetzt, wenn er nicht weiter verdünnt wird. 10 g desselben erfordern zur Neutralisation durchschnittlich 11,5 cc Zehntelnormalnatronlösung. Im WILD'schen Polaristrobometer drehte eine 50 mm dicke Scheibe dieses officinellen Schleimes $4,33^\circ$ nach links.

Die Prüfung des Gummischleimes kann sich besonders mit Dextrin beziehen. Da dasselbe durch Jod gewöhnlich röthlich oder violett gefärbt wird, so zeigt eine dextrinhaltige Gummilösung, von welcher man eine Probe mit Jod und eine andere mit einer Auflösung von 1 Jod und 3 Jodkalium in 500 Wasser schüttelt, derartige Färbungen, welche gleich behandelte Gummilösung nicht darbietet. Beim Erwärmen einer Dextrinlösung mit alkalischem Kupfertartrat (§ 79) auf nur 80° wird Kupferoxydul ausgeschieden. Da bisweilen im Gummi Sulfidreducirender Substanzen vorkommen, so muss diese Prüfung gleichzeitig mit einer Probe reinen Gummis ausgeführt werden. Man löst die zu prüfende Waare und die zuverlässige Vergleichsprobe in 4 Th. Wasser und mischt jede Lösung für sich mittelst eines Glasstabes genau mit ungefähr $\frac{1}{3}$ Volum eines alkalischen Kupfertartrat. Schon beim Stehen in der Kälte zeigt sich der Unterschied bald sehr deutlich heraus, auch wenn nur wenig Procen-te Dextrin zugegen sind, noch mehr bei Kupferlösung. Verweilen im Wasserbad. Sollte hierbei auch das Gummi durch die Kupferlösung wirken, so scheidet sich doch nicht ein röthliches Kupferoxydul aus. Dass die Kupferlösung für sich in Wasserbade keine Veränderung erleidet, muss ebenfalls durch einen gleichzeitigen Versuch festgestellt werden.

Geschichte. Das Gummi wurde im höchsten Alter z. B. im XVII. Jahrhundert vor Chr., von den Aegyptern in Nordostafrika geholt und in der Malerei verwendet; es hieß bei ihnen Kami, woraus die Griechen das Wort Kommi bildeten, welches den modernen Bezeichnungen zu Grunde liegt. Im frühen Mittelalter scheint es in der Pharmacie und Technologie ganz wenig gebraucht worden zu sein. In der zweiten Hälfte des XV. Jahrhunderts begann das Senegalgummi nach Europa zu gelangen, wodurch wohl überhaupt der Anfang eines allgemeinen Verbrauchs des Gummis, besonders auch in der Technologie angedeutet wird.

§ 85 STÄRKEMEHL. — AMYLUM.

Vorkommen und Gewinnung. Stärkemehl ist mit Ausnahme einzelner Abtheilungen der niedern Kryptogamen durch das ganze Pflanzenreich verbreitet und tritt in Wurzelbildungen (Knollen, Wurzelstöcken) von Phanerogamen, in den Früchten (Samen) der Getreidepflanzen und im Marke von Palmen so vorkommend auf, dass es leicht in genügender Reinheit aus den betreffenden Geweben herausgespült werden kann. Der feste Zllinhalt der Kartoffeln, des Reises und Weizens, des Markes der Sagopalmen, der Wurzelstöcke von Maranta, der Knollen von Manihot besteht zum weitaus grössten Theile aus Stärkemehl. Die Darstellung desselben gelingt um so vollständiger, je mehr die einzelnen Zellen zerrissen werden. Die weichen, stiftigen Knollen und Wurzeln werden fein zerrieben, das Getreide in Wasser eingeweicht und zerquetscht, wodurch man nach dem Absieben gleichförmige breiige Massen erhält, aus welchen die Zellhäute durch Abschlämmen entfernt werden. Nach vollständigere Reinigung der Stärke, besonders auch von den Proteinstoffen (Eiweiss, Kleber), erreicht man durch Herbeiführung der Gärung, von welcher das Stärkemehl bei richtiger Leitung des Processes kaum ergriffen wird. Dasselbe wird wiederholt mit Wasser angerührt, durch rasches Abziehen und Sieben von zufällig beigemischtem Sand und Erde getrennt, während leichtere und in Wasser lösliche Stoffe von dem bald zu Boden sinkenden Stärkemehle abgeschöpft werden.

Durch zweckmässige Aufeinanderfolge der einzelnen Theile dieser Behandlung gelingt es, das Stärkemehl sehr rein abzuscheiden. Schliesslich wird es bei einer 60° nicht überschreitenden Wärme getrocknet.

Zusammensetzung:

bei 100° getrocknete Stärke:			Lufttrockene Stärke:		
6 C	72	44,44			
10 H	10	6,17	2 C ⁶ H ¹⁰ O ⁵	324	85,8
5 O	80	49,39	3 O H ²	54	14,12
H ¹⁰ O ⁵	162	100,00	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ² + 3 O H ²	378	100,0

Die Ergebnisse mancher Analysen stimmen besser mit folgenden Zahlen:

36 C	432	43,6	C ³⁶ H ⁶² O ³¹	990	82,1
62 H	62	6,3	12 O H ²	216	17,9
31 O	496	50,1		1206	100,0
	990	100,0			

Eigenschaften. Die Stärke ist ein glänzend weisses Pulv in reinster Form ohne Geruch und Geschmack, durchschnittl von 1,504 spec. Gew., welches sich nach Beseitigung des Wass auf 1,360 erhöht.

Das Wasser tritt langsam aus beim Verweilen der Stär über Schwefelsäure, rasch bei einer Temperatur von 100° 110°; es wird aber unter gewöhnlichen Umständen sehr b und zwar, beim Anfeuchten grösserer Mengen, unter sehr fühlba Wärmeentwicklung, wieder aufgenommen, so dass es zum Wes des Stärkemehles gehört, wie das Krystallwasser der in r thematisch bestimmten Formen auftretenden Körper zu dies Im Gegensatze zum Amylum enthält z. B. das sonst gleich sammengesetzte Inulin keine gleich bleibende Menge Wasser

Das Stärkemehl besteht aus Körnern, welche entw annähernd einer Kugel oder der Eiform entsprechen, oder au in Folge von Abplattung gerundete Scheiben oder durch z Theil ebene Flächen und gerade Kanten begrenzte Kugela schnitte oder völlig polyëdrische Körper darstellen. Letzt bilden häufig, in der Zelle zu mehreren fest aneinander gepres zusammengesetzte Körner. Seltener sind stabförmige oder Dopp keulen zu vergleichende Körner, welche in keiner käuflich Stärkesorte vorkommen. In den verschiedenen Pflanzen reichen die Körner sehr ungleiche Grösse bis zu etwa $\frac{1}{5}$ m Der grösste Durchmesser der Stärkekörner aus der Karto bleibt durchschnittlich wenig unter $\frac{1}{10}$ mm. Form und Grö der Stärkekörner sind für manche Pflanzen bezeichnend.

Durch das Mikroskop unter Wasser betrachtet zeigen etwas grössern Stärkekörner Schichten, welche nicht ge concentrisch um einen Punct (Nabel, Centralhöhle, Kernspa geordnet sind, der selbst bei kugeligen Formen nicht o Centrum der Masse einzunehmen pflegt. Die Schichten berul auf verschiedener Dichtigkeit des Kornes in seinen einzeln Regionen und gelangen wohl deshalb zur Anschauung, weil ungleiche Mengen Wasser einzulagern vermögen und dadu verschiedene Lichtbrechung darbieten. Diese Unterschiede mach sich andern Flüssigkeiten gegenüber nicht geltend; unter O oder Benzin z. B. lässt sich die Schichtung der Stärkekör nicht erkennen.

Die grössern Stärkekörner bieten im polarisirten Lic ein schwarzes Kreuz dar, dessen Arme sich im Mittelpuncte Schichten kreuzen.

Im Schichtenbau spricht sich die hauptsächlichste Eig thümlichkeit der Stärke aus; aus den Flüssigkeiten, wel Stärke aufzulösen vermögen, kann dieselbe nicht wieder in

schlechter Form abgeschieden werden, so dass es strenge genommen kein Lösungsmittel für diese Substanz gibt.

Bei 100° entwässertes Stärkemehl kann in kleinen Mengen ohne sichtbare Veränderung auf 160° bis 200° erhitzt werden, setzt sich aber nachher grösstentheils in Dextrin verwandelt. In noch höherer Temperatur entwickelt es unter Aufblähung Kohlensäure, Methan CH_4 (Sumpfgas), Essigsäure und andere Zersetzungsproducte und hinterlässt schliesslich bei vollständiger Verbrennung $\frac{1}{4}$ bis höchstens $\frac{1}{2}$ pC Asche; diese geringe Menge anorganischer Stoffe ist wohl kaum als wesentlicher Bestandtheil, sondern als unvermeidliche Einlagerung zu betrachten, da sich die Stärke im Pflanzensaft bildet, welcher auch anorganische Verbindungen enthält.

Durch Wasser von 60° bis 70° werden die Schichten des Stärkemehles gelockert, das Korn schwillt gewaltig auf und bei einer hinreichenden Menge Wasser erhält man einen gleichmässigen, trüben Schleim, den *Kleister*; bei Stärkesorten, die aus grössern Körnern bestehen, beginnt die Verkleisterung schon bei 60°, bei kleinern Körnern ist Erwärmung bis zu 70° erforderlich. Der Kleister ist selbst bei sehr grosser Verflüssigung schwer filtrirbar, er trocknet zu einer sehr zähen, nicht mehr rein weissen, unförmlichen Masse ein.

Schüttelt man die Stärke in der Kälte anhaltend mit gesättigten Auflösungen gewisser in Wasser sehr reichlich löslicher, völlig neutraler Körper, so tritt ebenfalls eine Verflüssigung der Stärke ein. Derartige Substanzen sind z. B. Jodkalium, Jodnatrium, Chlorcalcium, essigsäures Natrium, salpetersäures Natrium, Chloralhydrat. Der durch dieselben erzeugte Stärkeschleim lässt sich nach allmählicher angemessener Verflüssigung durch Absetzen vollständig klären und endlich filtriren; die Flüssigkeit dreht rechts. Die gelöste Substanz, *Amylogen*, kann durch Alcohol niedergeschlagen werden und löst sich nach dem Trocknen selbst in kochendem Wasser nicht wieder auf. Es gelingt nicht, die gesammte Menge der Stärke in Amylon zu verwandeln.

Wird die Stärke mit ungefähr dem sechsfachen Gewichte verdünnter Schwefelsäure (15 pC SO_3H_2 ; d_{1107} sp. G.) oder Salzsäure (12 pC; d_{1058} sp. G.) geschüttelt, so tritt Lösung ein; der unlöslige Rückstand kann durch öfteres Abgiessen der Flüssigkeit und neuen Zusatz von Säure, allerdings erst nach sehr langer, bis auf zwei Jahre ausgedehnter Einwirkung auf 4 bis 5°C herabgedrückt werden. Wird diese Behandlung auf kürzere Zeit, etwa auf drei Wochen beschränkt, die Flüssigkeit abgegossen und der reichliche Absatz mit Wasser, zuletzt mit

Alcohol gewaschen, so erhält man ein weisses Pulver, welches nach dem Trocknen von kaltem Wasser nicht gelöst wird. Durch kochendes Wasser lässt sich der grösste Theil desselben in Lösung bringen; diese Auflösung ist nach dem Erkalten klar und lässt die gelöste Substanz, das *Amylodextrin*, in mikroskopischen Scheibchen fallen, wenn die Flüssigkeit durch Gefrieren gebracht wird und wieder aufthaut. Auch kann das *Amylodextrin* durch Alcohol abgeschieden werden. In beiden Fällen erweist es sich unter dem Mikroskop bestimmt, nicht sehr deutlich krystallinisch.

Die durch Säuren von oben angegebener Concentration gelöste Stärke weggeführte Substanz ist ebenfalls *Amylodextrin*, welches durch Alcohol gefällt werden kann, aber nach längerer Zeit verwandelt es sich in dieser Lösung in Dextrin und Zucker.

Das *Amylodextrin* löst sich kaum in kaltem Wasser, aber reichlich bei 60°; die Auflösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, nimmt beim Schütteln mit Jod violette bis rothe Färbung an, wird im Gegensatze zum Stärkemehle durch Gerbsäure und Bleiessig nicht gefällt. Aus concentrirter *Amylodextrin*-Lösung, welche durch Jod roth oder violett gefärbt wird, fällt auf Zusatz von Säuren oder Salzen ein blauer Niederschlag heraus, während trockenes *Amylodextrin* sich mit Jod nicht färbt.

Das *Amylodextrin* ist gleich zusammengesetzt wie das *Amylum*, ebenso das *Inulin*, dessen Auflösung aber die Polarisationsebene nach links dreht und durch Jod nicht gefärbt wird. Sonst aber sind *Amylodextrin* und *Inulin* in vielen Eigenschaften sehr ähnlich.

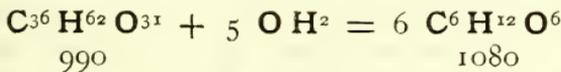
§. 86.

Bei 100° getrocknetes *Amylum* nimmt in Berührung mit Jod oder mit weingeistiger Jodlösung braune Farbe an, bei man aber lufttrockenes oder mit Wasser befeuchtetes *Stärkemehl* mit Jod zusammen, so färbt es sich blau, auch die Lösung des *Amylogens* oder des filtrirten Kleisters durch Jod blau gefärbt. Eine solche blaue klare Auflösung kann in geringer Menge eingetrocknet werden, ohne sich zu entfärben. Dennoch spricht die grosse Mehrzahl der Beobachtungen dafür, dass die allerdings bedeutende Anziehung, welche das Stärkemehl auf Jod ausübt, nicht eigentlich chemischer Natur sei. Es gelingt in keiner Weise, die *Jodstärke* von bestimmter Zusammensetzung darzustellen, welche als chemische Verbindung betrachtet werden kann. Das Jod dunstet bei

und kann z. B. durch Weingeist gewaschen werden. Auch wird die Farbe der Jodstärke durch Gegenwart von Jodwasserstoffsäure und anderer löslicher Jodverbindungen mehr oder weniger in roth oder gelb verwandelt. Durch manche Substanzen wird jede Färbung verhindert, so z. B. durch Chinin und durch Gerbsäure; das Jod wird wohl in diesen Fällen zu Jodwasserstoffsäure.

Der bei vollständig durchgeführter Behandlung der Stärke mit Säuren von oben erwähnter Concentration bleibende Rückstand färbt sich mit Jod nur noch gelb. Ebenso wirkt der Speichel lösend auf die Stärkekörner und hinterlässt einen Rückstand, welchem das Jod gelbe Farbe ertheilt. Man hat daraus geschlossen, dass das Stärkekorn aus zwei verschiedenen Substanzen aufgebaut sei, nämlich aus dem eigentlichen Amylumstoffe, „*Granulose*“, und einem mit der *Cellulose* näher verwandten oder identischen Körper. Wahrscheinlicher aber sind die Eigenschaften des Rückstandes, den man in den eben erwähnten Versuchen erhält, eben Folge der Behandlung mit Säuren oder Speichel. Das Ausbleiben der Blaufärbung ist ein ausreichender Grund, um jenen Rückstand als Cellulose zu betrachten; es gibt im Gegentheile gewisse Formen der Cellulose, wie z. B. das Lichenin, welche sich durch Jod blau färben. !!^x

Verdünnte Säuren, am besten Salzsäure, verwandeln das Stärkemehl bei Siedetemperatur bald vollständig in rechtsdrehenden Traubenzucker (Dextrose). Die Umwandlung von 1 g bei 100° getrockneter Stärke erfolgt z. B. in 3 Stunden, wenn man 20 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. und 100 cc Wasser anwendet und das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Die hierbei entstehende Zuckermenge entspricht mit der oben in zweiter Linie erwähnten Formel für Stärke-mehl:



Starke organische Säuren, z. B. Oxalsäure und Weinsäure, ermöglichen das *Amylum* wie auch die verdünnten Mineralsäuren, doch weit langsamer, in Dextrin zu verwandeln und ähnlich wirken auch ätzende Alkalien, welche zunächst bedeutende Aufquellung herbeiführen.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Stärkemehl ohne Färbung auf; es entsteht eine gepaarte Verbindung (Ester?) neben Dextrin und Zucker. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird die Stärke rasch aufgenommen; beim Ver-

Lichenin färbt sich gar nicht blau - Es ist ein besonderer Stoff vorhanden der diese Reaction verleiht

dünnen der Lösung mit Wasser fällt pulveriges *Xyloia*. $C^6 H^9 (N O^2) O^5$ nieder. Mit Essigsäureanhydrid verbindet sich die Stärke bei 140° zu $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$, einer unlöslich durch verdünnte Alkalien leicht zerlegbaren Masse.

Kocht man Stärke mit Salpetersäure, so entstehen hauptsächlich Kohlensäure, Oxalsäure und Zuckersäure (p. 239), keine Weinsäure. Sie liefert auch Oxalsäure, nebst Essigsäure und Aceton ($CH^3 \cdot CO \cdot CH^3$) beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd.

Aus sehr verdünnten, klar filtrirten Auflösungen des Stärkemehles in Wasser fallen wenig charakteristische Metallverbindungen derselben nieder, wenn man Barytwasser, Kalkwasser oder Bleiessig zusetzt.

§ 87. ARROWROOT-STÄRKE. — AMYLUM MARANTAE.

Bei aller Uebereinstimmung der Eigenschaften des Stärkemehles von verschiedenster Herkunft, zeigen sich doch an unverkennbare Unterschiede nicht nur in Betreff der Gestalt der Körner. Dem aus Kartoffeln abgeschiedenen Amylum zeichnethaftet ein besonderer Geruch an, welcher besonders beim Zusammenschütteln mit dem zehnfachen Gewichte 17procentiger Salzsäure ($1,083$ sp. G.) hervortritt.

Dasselbe wird bei dieser Behandlung schon in gewöhnlicher Temperatur bald schleimig. Kartoffelstärke gibt 190 Th. Wasser gekocht einen ziemlich steifen Kleister; ihre Körner sind sehr deutlich geschichtet und von leicht erkennbarer unregelmässiger, oft flachmuscheliger Gestalt, häufig $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser erreichend.

In allen diesen Punkten weicht das Stärkemehl der Wurzstöcke von *Maranta arundinacea* L. und *M. indica* Tuss (Familie der Cannaceen) sehr stark ab. Die Körner entfernen sich nicht sehr von der Kugelgestalt und erreichen allerhöchstens $\frac{1}{20}$ mm. Mit 20 Theilen Wasser gekocht liefern sie einen nach dem Erkalten etwas steifen Kleister, aber mit 100 Th. Wasser nur einen dünnen durchsichtigen Schleim ohne erheblichen Geruch und Geschmack.

Mit Salzsäure von oben angegebener Verdünnung geschüttelt, entwickelt die Marantastärke keinen Geruch und wird erst nach längerem Zusammenschütteln oder Erhöhung der Temperatur auf 40° etwas schleimig. Die Geruchlosigkeit und Dünnflüssigkeit des Marantakleisters macht diese Stärke medicinischer Verwendung, besonders zum innerlichen Gebrauche geeigneter, als manche andere Sorten. Ebenso gut dient auch

Amylum der *Curcuma leucorrhiza* ROXB. und *C. angustifolia* ROXB., welches aus runden Scheiben besteht, die sich von den Körnern der Marantastärke leicht unterscheiden lassen; diese Stärke findet sich als ostindisches Arrowrootmehl im Handel.

Die Stärke der einheimischen Getreidearten liefert einen ebenso steifen, aber geruchlosen Kleister, wie die Kartoffelstärke. Microscopisch lässt sich die Stärke des Weizens, wie auch die des Roggens und der Gerste daran erkennen, dass sie aus zweierlei Körnern besteht, welche sich ohne zahlreiche Zwischenstufen durch die Grösse unterscheiden. Die Mehrzahl der Körner misst bei linsenförmiger Gestalt ungefähr 40 bis 50 Mikromillimeter (Tausendstel eines Millimeters) oder aber bei kugeligter Form nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ so viel.

Die jetzt häufig im Handel vorkommende Stärke des Reis besteht aus 6 bis 7 Mikromill. messenden, kantig vieleckigen Körnchen, welche ziemlich fest aneinander haftend, grosse zusammengesetzte Körner darstellen. — *Amylum* der Erbsen und verwandter Hülsenfrüchte bildet eiförmige oder nierenförmige, 30 bis 80 Mikromill. lange Körner mit deutlicher Schichtung und sehr auffallender weiter Höhlung.

Geschichte. Wie PLINIUS und DIOSCORIDES berichten, erhielt das Stärkemehl den Namen *Amylum* mit Bezug auf den Namen dessen Gewinnung entbehrlchen Mühlstein (α^2 -μύλος); es hatte damals auch wohl Katastaton (Absatz) und scheint zuerst auf Chios dargestellt worden zu sein. Die mittelalterliche Pharmacie beachtete es wenig, doch wurden regelmässig vier verschiedene Sorten gehalten, nämlich Stärke, *Faecula*, der Wurzel oder Knollen von *Arum maculatum* L., *Bryonia alba* L., *Iris florentina* L. (bisweilen auch *Iris Pseud-Acorus*) und *Paeonia officinalis* L.

VAN LEEUWENHOEK erkannte 1716 die Schichtung der Getreidestärke, KIRCHHOFF (1811) beobachtete zuerst die Umwandlung derselben in Zucker. COLIN und GAULTIER DE CLAUDRY entdeckten im März 1814 die merkwürdige Fähigkeit des *Amylins*, das Jod mit blauer Farbe aufzunehmen.

Marantastärke wurde seit 1750 in Westindien benutzt und im Anfange des gegenwärtigen Jahrhunderts in die pharmaceutische Praxis eingeführt.

§ 88. DEXTRIN.

Das Stärkemehl wird nicht nur durch mässige Einwirkung organischer und organischer Säuren in Zucker übergeführt,

sondern auch durch Fermente verschiedener Art, namentlich auch durch die *Diastase*. Wenn zerriebenes Gerstenmalz 2 Theilen Wasser ausgezogen wird, so gehen Eiweiss und Diastase in Lösung; setzt man derselben ein gleiches Volumen Weingeist zu, so fällt vorzüglich Eiweiss nieder und durch den Zusatz von Weingeist zum Filtrate erhält man die Diastase als flockigen Niederschlag, der sich leicht in das Filtrum zieht, aber mit dem Papier an der Luft getrocknet seine Wirksamkeit auf Stärke behält. Für sich getrocknet, bildet die Diastase ein weisses Pulver, das sich in Wasser löst und daraus durch Bleiessig nicht niedergeschlagen wird. Diastase ist kein reiner Körper; sie ist im Stande, sehr grosse Mengen Amylum umzuwandeln, besonders bei etwa 70°.

Durch keines der genannten Mittel wird die Stärke so vollständig in Zucker übergeführt, sondern nur stufenweise. Das Amylogen ist ein erstes Zwischenglied dieser Veränderungen, ein zweites stellt das Amylodextrin dar und als ein drittes ist das Dextrin aufzufassen, welches sich schon so weit von Amylum entfernt, dass es auch wohl als Dampfgummi, *Stärkegummi*, bezeichnet wird.

Zur *Darstellung* desselben dient in den meisten Fällen Kartoffelstärke, weniger häufig Getreidestärke. Die Dextrinbildung kann in einfachster Form durch Erhitzung der Stärke auf 160° bis 200° erreicht werden, aber dieses Product ist gelblich und deshalb zu manchen technischen Zwecken untauglich. Ein reineres Product liefert die Diastase, wenn man 5 Th. Gerstenmalz mit 400 Th. Wasser auf 70° erwärmt und nach dem Abkühlen nach 100 Th. Stärke einträgt. Sobald dieselbe verflüssigt ist, muss die gleichzeitig beginnende Zuckerbildung durch Aufkochen unterdrückt werden.

Das Eintrocknen dieser Dextrinlösung, sofern sie nicht gleich als solche verwendet wird, ist umständlich, so dass in der Fabrikation transportfähigen trockenen Dextrins im grossen Masstabe Salpetersäure benutzt wird. Man durchfeuchtet 2 Theile Stärke mit 600 Th. Wasser, welches 5 Th. Salpetersäure von 1,333 spec. Gew. enthält, so dass daraus Tafeln oder Kuchen hergestellt werden können, die man an der Luft trocknen lässt, dann einem allmählich auf 80° erwärmten Luftstrome aussetzt und endlich zerreibt, siebt und das Pulver zuletzt während 1 bis 2 Stunden auf 110° erhitzt.

Diesem Verfahren gegenüber bietet die von Pharmacopoea Germanica vorgeschriebene Methode mittelst Oxalsäure keine Vorzüge.

Die *Zusammensetzung* des Dextrins ist die des Stärkemehles.

Eigenschaften. Nach der letzten Methode dargestelltes Dextrin unterscheidet sich äusserlich nicht vom Stärkemehl, auch durch die mittelst Diastase erhaltenen Lösungen erhält man es durch Eindampfen in gummiähnlicher Masse. Das durch Rösten erhaltene Dextrin (Röstgummi) ist ein gelbliches Pulver.

Das Dextrin der erstern Art besitzt das gleiche specifische Gewicht wie die Stärke, wird an der Luft etwas feucht und löst sich in weniger als seinem Gewichte Wasser auf. Mit gleich viel Wasser liefert es eine geruchlose, neutrale, ziemlich klare Lösung von fadem oder doch nur sehr schwach süsslichem Geschmacke.

Das durch Rösten erhaltene Dextrin gibt eine braune Lösung von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geschmacke.

Die Auflösungen des Dextrins sind von sehr schleimiger Beschaffenheit und nicht geringerem Klebvermögen als Gummi-seileim. Im Gegensatz zu letzterem dreht jedoch die Dextrinlösung die Polarisationsebene nach rechts, reagirt nicht sauer, wird durch Bleiessig und alkalisches Kupfertartrat nicht gefällt, wird durch Borax, Eisenchlorid oder Wasserglas nicht verdickt und wird durch Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Schleimsäure.

Schüttelt man Dextrinlösung mit Jod, so nimmt sie eine gelbe bis röthliche Farbe an; das gelöste Jod geht bei Zusatz von Stärke an diese über, daher färbt sich Dextrin, welches noch Stärkemehl enthält, blau färbt. Eine kleine Menge Jod wird jedoch von der Dextrinlösung aufgenommen, ohne dass eine Färbung eintritt; man muss bei genauer Prüfung auf Stärke und die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abwarten und durch gegentliches Aufschütteln des Jodpulvers befördern.

Dextrinlösung lässt sich mit alkalischem Kupfertartrat ohne Veränderung mischen, aber nach längerem Stehen oder bei Erwärmung auf 80° wird Zucker gebildet und Kupferoxydul ausgeschieden. Durch verdünnte Säuren und längere Einwirkung der Diastase wird das Dextrin ganz in Traubenzucker verwandelt und dann erst gährungsfähig. Die wässerige concentrirte Dextrinlösung verträgt weit reichlicheren Zusatz von Alcohol oder von Eisessig ohne gefällt zu werden, als die entsprechenden Auflösungen von Amylogen, Amylodextrin oder Gummi, obwohl das Dextrin in Alcohol und Eisessig unlöslich ist.

Dextrinlösungen werden durch Gerbsäure nicht gefällt, sofern sie frei von Stärke sind; mit heisser alcoholischer Barytlösung

liefern sie eine unlösliche Baryumverbindung. Essigsäureanhydrid gibt bei 150° mit dem Dextrin die amorphe, in Eisessig nicht in Wasser noch in Weingeist lösliche Verbindung $C^6 H^7 (C^2 H^3 O)^3 O^5$.

Prüfung. Auf anorganische Stoffe wird das Dextrin durch die Einäscherung, zuletzt unter schwacher Befeuchtung mit Salpetersäure geprüft; der Rückstand darf $\frac{1}{2}$ pC. nicht übersteigen. Geringe Menge von Amylum, welche bei der Auflösung des Dextrins im doppelten Gewichte Wasser zurückbleiben, sind pharmaceutischen Verwendung kaum hinderlich, Traubenzucker wird durch kochenden Weingeist ausgezogen und nach dem Verjagen desselben an seinem kräftigen Reduktionsvermögen leicht erkannt.

Geschichte. VAUQUELIN waren schon 1811 die Veränderungen aufgefallen, welche das Stärkemehl beim Rösten erleidet; das Product wurde 1833 durch BIOT und PERSOZ als Dextrin von Gummi unterschieden, was heutzutage in so vielen Fällen nicht zutrifft, als jetzt auch rechts drehendes Gummi bekannt ist. Das wiederholt angenommene Vorkommen des Dextrins in der Natur ist noch fraglich.

§ 89. SCHIESSBAUMWOLLE. — PYROXYLINUM.

Die pflanzlichen Zellwandungen bestehen in reiner Form aus Zellstoff, *Cellulose*, $C^6 H^{10} O^5 = C^6 H^7 O^2 (OH)^3$, welche jedoch durch oft überwiegende Einlagerungen organischer und mineralischer Stoffe und besonders durch Verdichtung weit auseinandergehende Eigenschaften darbietet. Eine Form derselben, das sogenannte *Lichenin*, ist in kochendem Wasser löslich, färbt sich, in befeuchtetem Zustande mit Jod besterblau wie das Amylum und löst sich in Kupferoxydammoniak (erhalten durch Schütteln von Ammoniak von 0,96 spec. G. mit Kupferspänen unter Zusatz von sehr wenig Salmiak) reichlich auf. Diese Eigenschaften fehlen den stark verdichteten Zellwänden, z. B. dem Holze, den Steinschalen mancher Samen, lassen sich aber denselben durch Behandlung mit Reagentien ertheilen. Eine der reinsten Formen der Cellulose stellen die Haare der Samenschale der *Gossypium*-Arten, die *Baumwolle* dar. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak und nimmt mit dieser eine blaue Farbe zwar nicht sofort an, wohl aber, wenn zuerst mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Wie die übrigen Kohlehydrate ist auch die reine Cellulose
 tande, mit Salpetersäure und mit Essigsäureanhydrid Ester
 milden; die erstern sind die *Schiessbaumwolle* und die
Collodiumwolle. Wird Baumwolle durch Waschen mit warmer
 leauge von ausserlich anhaftenden Unreinigkeiten befreit und
 hier getrocknet, 10 bis 15 Minuten lang mit einem Gemenge
 orgleich viel concentrirter Schwefelsäure (1,840 spec. Gew.)
 ncräucher Salpetersäure (1,525) durchtränkt, ausgewaschen
 nd langsam unter 100° getrocknet, so hat sie ohne Formver-
 ndung wesentlich andere Eigenschaften erhalten; sie ist zu
Schiessbaumwolle geworden, welche sich durch Wasserstoff,
 ennan z. B. aus Eisenspänen und Essigsäure entwickelt, oder
 ur Eisenchlorürlösung wieder in Baumwolle zurückführen
 ss. Die Schiessbaumwolle ist in Kupferoxydammoniak lös-
 ch auch in kochender concentrirter Lösung von Zinnoxidul-
 tin, von welcher die Baumwolle selbst nicht aufgenommen

Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle entspricht
 ei der Formel $C^6 H^7 (NO_2)^3 O^5 = C^6 H^7 O^2 (O.N O_2)^3$, es
 bi aber auch höher nitrirte Verbindungen, z. B. $C^6 H^5$
 $(NO_2)^5 O^5$.

Schiessbaumwolle langsam auf 250° erhitzt, verbrennt ruhig,
 pdirt aber heftig, wenn man sie rasch auf 150° erhitzt oder
 it einem glühenden Körper berührt. 1000 g Schiessbaum-
 ol liefern beim Verpuffen 800 Liter Gas, welches in Volum-
 onten durchschnittlich besteht aus: Kohlenoxyd 30, Was-
 r 3, Kohlensäure 20, Methan CH^4 (Sumpfgas) 10, Stick-
 ty 9, Stickstoff 8. Die Wirkung der Schiessbaumwolle ist
 gähr viermal bedeutender, als die des Schiesspulvers, aber
 it geringer, als diejenige des Nitroglycerins, indem 1000 g
 s setztern 6500 Liter Gas geben. Als Sprengmittel ist die
 hssbaumwolle durch das Nitroglycerin (p. 118) verdrängt
 ren und hat ihrerseits, wegen verschiedener Unbequemlich-
 it in der Anwendung, nicht vermocht, sich in der Waffen-
 chk einzubürgern, ausgenommen zur Füllung der Torpedos.
 a diesem Zwecke wird sie in feuchtem Zustande zerkleinert,
 sst und gekörnt.

§ 90. COLLODIUM.

Der Cellulososalpeterester erhält bei anderer Darstellungs-
 eis die Eigenschaft, sich in alcoholischem Aether zu Collo-
 aufzulösen. Eine solche Collodiumwolle entsteht, wenn

man 1 Th. Baumwolle 24 Stunden lang bei höchstens 50
31 Th. Schwefelsäure (1,835 sp. G.) liegen lässt, in welche,
jene Temperatur bedeutend zu überschreiten, 20 Th. Ka-
salpeter allmählich eingerührt worden waren. Das Pro-
scheint in diesem Falle wesentlich $C^6H^8O^2(O.N.O^2)^3$ zu
die Ausbeute an getrockneter Collodiumwolle beträgt 155
178 pC. Manche andere Vorschriften, darunter auch die
Pharmacopoea Germanica, führen nicht so gut zum Ziele.

Nach dem vollständigen Auswaschen an der Luft, nic-
der Wärme, leicht getrocknete und mit Weingeist durchfe-
tete Collodiumwolle löst sich in einem Gemenge von 3 Th.
Aether und 2 Th. absoluten Alcohols fast ohne Rückstan-
einer opalisirenden schleimigen Flüssigkeit, welche nach
Verdunsten des Lösungsmittels ein sehr zähes durchsicht-
sehr stark einschrumpfendes Häutchen hinterlässt. Durch
gere Aufbewahrung wird die Collodiumwolle weniger lö-
und die Zähigkeit der nach dem Eintrocknen des Collod-
zurückbleibenden Haut ist sehr abhängig von der Art der
lösung. In Essigäther löst sich die nitrirte Baumwolle r-
licher als in Aether-Alcohol, aber diese Flüssigkeit gibt l-
zu chirurgischen Zwecken brauchbare Haut. Verminderung
Verdünnung des Alcohols beeinträchtigt ebenfalls die Fe-
keit der Haut; in einem Gemenge von 22 Aether und
3 Weingeist (0,830 sp. G.) gelöste Collodiumwolle gibt
weniger gute Haut. Da die erstere nicht unabänderlich
gleiche Zusammensetzung hat, so ist auch die Menge des Lös-
mittels nicht von vornherein bestimmbar; es kommt nur d-
an, eine Auflösung von jener Consistenz zu erhalten, w-
für die chirurgische Handhabung wünschenswerth ist. 20
30 Theile gutes Collodium hinterlassen beim Verdunsten 1
Rückstand.

Das Collodium mischt sich mit ätherischen und alcoholis-
Flüssigkeiten und fetten Ölen, so dass man ihm durch
artige Zusätze noch gewisse andere Eigenschaften zu beson-
Zwecken ertheilen kann. Solche Präparate sind das bla-
ziehende Collodium und das mit Canadabalsam oder Ricin-
versetzte Collodium elasticum. — Von höchster Reinheit
das in der Photographie in grosser Menge zur Fixirung
Lichtbildes zur Anwendung kommende Collodium sein.

Durch Wasser wird der Salpetersäure-Celluloseester
dem Collodium gefällt; der Niederschlag löst sich nach
Abtropfen und leichten Trocknen wieder in den oben ge-
ten Lösungsmitteln.

Wenn man Baumwolle in kalter concentrirter Salpeters-
(1,50 sp. G.) auflöst, so fällt bei Verdünnung mit Wasser

heraus, welcher die Gruppe (O.N.O²) nur einmal zu halten scheint, also dem Xyloïdin aus Stärkemehl (§ 86) zusammengesetzt wäre; beide sollen so dargestellt werden können, dass sie sich in Aetheralcohol lösen.

Geschichte. Das Xyloïdin aus Stärke ist 1833 von BRANOT entdeckt worden, PELOUZE bereitete 1838 aus Baumwolle und Papier die entsprechenden explosiven Körper. SCHÖNBEIN versuchte seit Anfang des Jahres 1846 die Schiesswolle technisch zu verwerthen und die alsbald auch von BÖTGER ermittelte Darstellungsweise, im Einverständnisse mit ihm, geheim zu halten. Sowohl OTTO als W. KNOP jedoch erkannten noch im gleichen Jahre die Natur der Schiesswolle und veröffentlichten ihre Darstellung. Ebenfalls 1846 bemerkten MÉNARD und FLORIS DOMONTE in Paris, dass die Schiesswolle in alcoholhaltigem Aether aufgelöst werden kann und RICHIER fand gleichzeitig, dass Methyleessigester und Aethyl-ester gleich wirken. Der Stud. med. MAYNARD und Dr. BELLOW in Boston führten 1848 das Collodium unter diesem Namen in die ärztliche Praxis ein.

X. GRUPPE DER HARZE.

§ 91. JALAPENHARZ.

Darstellung. Hauptbestandtheil des Milchsaftes der Jalapenwurz, *Ipomoea Purga* HAYNE, ist das *Convolvulin* oder Jalapenharz. Durch Ausziehen der Jalapenknollen mit Weingeist erhält man im besten Falle 18 pC desselben. Man weicht die Knollen in Wasser ein, wodurch braun gefärbte Stoffe, Zucker und Gummi, aber kein Convolvulin, weggeführt werden, zertheilt und zerquetscht sie, lässt das Wasser nach kurzer Zeit ablaufen und erwärmt den feuchten Brei mit doppelt so viel Weingeist (0,830 spec. Gew.), als Jalape genommen worden war. Nach dem Abgiessen und Auspressen wird das Ausziehen mit verdünntem Weingeiste (0,890 spec. Gew.) wiederholt, die ganze Flüssigkeit mit gleichviel Wasser versetzt und mit Alcohol abdestillirt; im Rückstande findet sich das Convolvulin als braune schmierige Masse unter dem Wasser. Letzteres wird abgegossen und das Convolvulin mit frischem Wasser erwärmt, so lange dieses sich noch färbt. Endlich wird das

Harz auf dem Wasserbade getrocknet, bis es sich in brüchlich nicht mehr zusammenfließende Stangen formen lässt, welch vollkommen ausgetrocknet das dunkelbraune officinelle Jalapoharz darstellen.

Eigenschaften. Dasselbe schmilzt bei 150° , wird schon unter 100° flüssig, so lange es noch Wasser einschließt. Es besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, widerkratzenden Geschmack und reagirt schwach sauer. Von eigentlichen Harzen unterscheidet es sich ebenso sehr durch seine Glycosidnatur, wie durch Löslichkeit in 2 Theilen verdünnten Weingeistes von 0,890 spec. Gew. und durch völlige Unlöslichkeit in Nelkenöl, Terpenthinöl, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther. Dagegen ist es löslich in kalter Salpetersäure, Essigsäure, und in Kali, Natron, Barytwasser, langsamer in Ammoniak. Die alkalischen Lösungen können mit Säure übersättigt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

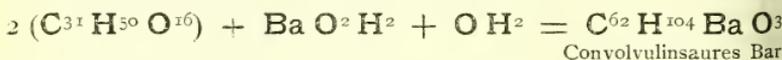
Durch wiederholte Fällung mit Wasser aus alcoholischer Lösung und Digestion der letztern mit Thierkohle kann Convolvulin vollkommen entfärbt werden. Im doppelten Gewicht Weingeist gelöst, lenkt dasselbe die Rotationsebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Convolvulin kommt bis zu 8 pC vor in den Samen des ostindischen *Pharbitis Nil* CHOISY, Familie der Convolvulaceen.

Zusammensetzung. Reines Convolvulin besteht aus

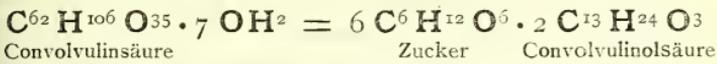
31 C	372	54,9
50 H	50	7,4
16 O	256	37,7
	678	100,0
$C^{31} H^{50} O^{16}$		

Zersetzungen. Durch Auflösung in wässrigeren fixen Alkalien wird das Convolvulin in Convolvulinsäure übergeführt. z. B. durch kochendes Barytwasser:

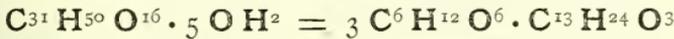


Fällt man nach dem Erkalten den Baryt mit verdünnter, etw. überschüssiger Schwefelsäure, nimmt den Ueberschuss der Säure durch Digestion mit frisch gefälltem Bleicarbonat weg, filtrirt und fällt mit aufgelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff, hinterlässt das Filtrat beim Abdampfen *Convolvulinsäure* eine amorphe sehr hygroskopische, in Wasser und Weingeist, nicht in Äther lösliche Masse. Ihre stark sauer reagirende, bittere und nach Quitten riechende Lösung gibt mit Bleizucker e

man Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Convolvulin- säure bei 35° bis 40° mit Emulsin in wässriger Lösung zu- sammengestellt oder mit mässig verdünnten Mineralsäuren dige- rirt zerfällt unter Wasseraufnahme in Zucker und Convolvuli- nolsäure:



Ah Convolvulin selbst wird durch Mineralsäuren gespalten, an besten indem man seine alkoholische Lösung mit Chlor- wasserstoff sättigt:



Kocht man Convolvulinolsäure oder Convolvulinol mit Baryt- wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Salz Ba (C¹³H²³O³)² + D H² heraus, welches sich aus kochendem verdünntem Wein- get umkrystallisiren lässt. Aus demselben ist die *Convol- vulinolsäure* leicht frei zu machen und aus verdünntem Wein- get umzukrystallisiren. Hierbei erhält man das Hydrat 2 (C¹³H²⁴O³) + O H², dessen (als *Convolvulinol* bezeichnete) Krystalle bei 39° schmelzen, während die entwässerte Säure sich bei 42,5° verflüssigt.

Die Zusammensetzung der Convolvulinolsäure entspricht der Formel Cⁿ H²ⁿ⁻² O³, wonach sie homolog mit der Ricinöl- säure erscheint.

Convolvulin und seine Derivate werden von starker Sal- persäure zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt; ausserdem tritt auch eine geringe Menge Sebacinsäure C¹⁰ H¹⁸ O⁴ (vergl. § 5) auf, welche man anfangs für eine eigenthümliche Säure (Imsäure) gehalten hatte.

Prüfung. Eine weingeistige Lösung von entfärbtem Con- vulin wird auch nach Verdünnung mit Wasser durch neu- tra: weingeistige Bleizuckerlösung nicht gefällt, wohl aber würde ein Niederschlag entstehen, wenn gewisse Harze beigemischt wären. Das braune officinelle Jalapenharz kann mit Colopho- nium oder Guaiakharz verfälscht sein, welche sich auffinden lassen, indem man das Harz in warmer Aetzlauge löst und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, wodurch Colophonium sowohl als Guaiakharz niedergeschlagen werden, während reines Convolvulin unter diesen Umständen als Convolvulinsäure gelöst bleibt und höchstens eine Trübung veranlassen kann. Wird der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Schwefel- stoff digerirt, so geht Colophonium in Lösung und Guaiak- harz bleibt zurück. Tränkt man einen mit sehr verdünnter

Kupfervitriollösung (1 in 2000 Wasser) befeuchteten und trockneten Papierstreifen mit der weingeistigen Lösung Gnaiakharzes, so wird er schön blau, wenn man ihn mit dünnter Schwefelcyankaliumlösung betupft.

Aus der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapasten wird ein dem Convolvulin sehr ähnlicher Körper, *Orizabin* *Jalapin* erhalten, der etwas weniger wirksam ist. Er unterscheidet sich dadurch, dass er in Aether und Benzin leicht löslich ist. Das Jalapenharz (Convolvulin) scheint bisweilen den Jalapenknollen von einigen wenigen Procenten dieses Orizabins begleitet zu sein, wäre also erst dann zu verwenden, wenn es an Aether mehr abgibt, z. B. 4 pC.

Geschichte. In den deutschen Apotheken ist das Jalapenharz seit der Mitte des XVII. Jahrhunderts dargestellt worden.

§ 92. SCAMMONIAHARZ.

Die Wurzel des im östlichen Mittelmeergebiete, besonders in Kleinasien, einheimischen *Convolvulus Scammonia* L. liefert bei gleicher Behandlung wie die Jalapenknollen ungefähr dasselbe Harz; die derbere holzige Beschaffenheit der Scammoniawurzel legt ihre vorherige Einweichung in Wasser weniger nahe.

Das dunkelbraune officinelle Scammonium sieht dem reinen Convolvulin gleich und kann ebenfalls als farblose amorphe Masse erhalten werden, was jedoch zum medicinischen Gebrauche unnöthig ist.

Das Scammonium ist in denselben Flüssigkeiten löslich wie das Jalapenharz, ausserdem aber auch in Benzin, Chloroform und Aether. Sein Rotationsvermögen ist grösser, als das des Convolvulins.

Zusammensetzung. Das reine Scammonium besteht aus

34 C	408	56,6
56 H	56	7,8
16 O	<u>256</u>	<u>35,6</u>
C³⁴ H⁵⁶ O¹⁶	720	100,0

Von dem Convolvulin unterscheidet es sich daher durch einen Mehrgehalt von 3 (CH²); es wird als *Jalapin* oder *zabin* bezeichnet, weil es zuerst in der Orizabawurzel, den sogenannten Jalapenstengeln von *Ipomoea orizabensis* LEDERER gefunden wurde.

Zersetzungen des Orizabins (Jalapins). Dasselbe verhält sich analog mit dem Convolvulin, beide entsprechen der allgemeinen

sättigt wird. Ebenso verhält sich das Turpethin und das Harz der Orizabawurzel.

Prüfung Bei dem äusserst eigenthümlichen Verhalten der Glieder der Convolvulin-Gruppe sind Verfälschungen derselben leicht zu entdecken. Das Scammonium z. B. darf der alkalischen Lösung durch Säuren nicht gefällt werden und in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sein, wohl aber in Aether.

Geschichte. Der durch Einschnitte in die Scammoniumwurzel in Kleinasien gewonnene, an der Luft eingetrocknete Milchsaft, *Scammonium*, ist eines der ältesten Arzneimittel, schon im X. Jahrhundert auch in Nordeuropa bekannt worden und während des ganzen Mittelalters, häufig als *Diagrydion* bezeichnet, in sehr hohem Ansehen stand.

Von jeher pflegte es mit Gummi, Mehl, Gyps, Sand u. s. w. verfälscht zu werden, so dass man seit 1839 anfang, das Harz mit Weingeist aus der trockenen Wurzel auszuziehen.

§ 93. GUTTA PERCHA.

Vorkommen. Gewinnung. Gutta Percha bildet die Hartmasse des Milchsaftes der *Isonandra Gutta* HOOKER, eines hohen Baumes aus der Familie der Sapotaceen, welcher in Hinter-Indien und den Inseln des Archipelagus einheimisch ist, jetzt auch dort cultivirt wird. Bei schonender Behandlung liefert die Rinde nach dem Anschneiden jahrelang reichliche Abbeute. Der Saft scheint wenig wässerig zu sein und grösstentheils zu Gutta Percha zu erstarren, welche zu Blöcken geknetet in den Handel kommt. Ein Baum von 9 bis 10 m Höhe gibt, zweimal im Jahre angezapft, über 200 g Gutta Percha. In Singapore ist der Hauptplatz für die Verschiffung, wohin Gutta Percha hauptsächlich aus den gegenüberliegenden Provinzen Sumatras, den südöstlichen Küstenländern Borneos und aus Celebes (Macassar) gelangt.

Eigenschaften. Durch nochmaliges Kneten in heissem Wasser von gröbern Unreinigkeiten befreit, ist die Gutta Percha eine amorphe, zähe, braune Masse, welche völlig luftfrei in Wasser sinkt. Erwärmt entwickelt sie einen schwachen, angenehmen Geruch, welcher sehr kräftig auftritt bei dem entsprechenden Producte der vorderindischen *Isonandra acuminata* LINDLEY. Auf 50° erwärmt wird die Gutta Percha weich und lässt sich bei Temperaturen zwischen 50° und 80° in beliebigen Formen bringen, welche in der Kälte erhalten bleiben; einzelne Theile lassen sich in der Wärme leicht vereinigen. Durch V

ung der bei 115° bis 120° erweichten Gutta Percha mit
 echiedenen Stoffen, z. B. mit Schwefel (Vulcanisiren) lassen
 ihre Eigenschaften in mannigfaltigster Weise zahlreichen
 ndernissen anpassen, namentlich auch denjenigen der Zahn-
 onik; bei Telegraphenleitungen dient sie als Isolator. Bei
 nähr 150° schmilzt die Gutta Percha, jedoch nicht ohne
 etzung; sie wird nach dem Erkalten nicht wieder fest.

Gutta Percha wird von Benzin, Chloroform und Schwefel-
 enstoff reichlich gelöst und bleibt bei langsamer Verdunstung
 sweisses Pulver zurück.

Balata, der getrocknete Milchsaft der *Sapota Mülleri*
 ME in Guiana, stimmt im wesentlichen mit Gutta Percha
 ein.

Zusammensetzung.	20 C	240	88,2
	32 H	32	11,8
	$C^{20} H^{32}$	272	100,0

ien Zahlen entspricht nur die gereinigte Substanz; die Roh-
 are ist ein Gemenge des Kohlenwasserstoffes mit Oxydations-
 roducten.

Veränderungen. Besonders bei feiner Zertheilung nimmt
 ie Gutta Percha bis zu 20 pC Sauerstoff auf, gibt Ameisen-
 äe aus, zerbröckelt und zeigt anderes Verhalten zu Lösungs-
 nitteln als die frische, unveränderte Substanz. Eines dieser
 xidationsproducte, das *Alban* $C^{10} H^{16} O$, krystallisirt aus
 ohiendem Alcohol und schmilzt bei 140°; ein zweites, das
Trivil $C^{20} H^{32} O$, scheint nur amorph aufzutreten und ver-
 üßt sich schon bei 42°. Derartige Veränderungen der
 utta Percha lassen sich durch geeignete Zusätze sehr be-
 chänken, bleiben aber immerhin ein Hinderniss bei manchen
 echnischen Verwendungen.

Unter Wasser und bei Lichtabschluss hält sich die Gutta
 eha länger unverändert. Der trockenen Destillation unter-
 ochen, liefert dieselbe *Isopren* $C^5 H^8$, eine bei 37° siedende
 üssigkeit von 0,682 sp. G. bei 20°, welche durch Ozon in
 ie feste Verbindung $C^{10} H^{16} O$ verwandelt wird. Neben
 ei Isopren tritt auch *Cautschin* $C^{10} H^{16}$, bei 171° siedend,
 0,842 sp. G. bei 16° auf.

Die grosse Widerstandsfähigkeit dem Fluorwasserstoff ge-
 eber macht die Gutta Percha zur Aufbewahrung dieser
 äe geschickt.

Prüfung. Die Waare besitzt die richtige Beschaffenheit,
 wen sie bei 70° die ihr zukommende Plasticität zeigt und in
 erärmtem Schwefelkohlenstoff nahezu vollständig löslich ist.

Geschichte. Von den Malaien wohl schon sehr lange benutzt, wurde die Gutta Percha 1842 durch MONTGOMERIE bekannt und gelangte 1843 durch JOSÉ D'ALMEIDA zuerst nach England. Java führte bereits 1855 über 33000 Kilogr. aus. Das malaische Wort *Gatta* ist der allgemeine Ausdruck für Gummi, Harz, Milchsaft der Bäume, und *Percha* bezeichnet Isonandra Gutta. Ursprünglich hiess dieser Baum jedoch Taban.

§. 94. KAUTSCHUK.

Vorkommen. Das Kautschuk ist ein Hauptbestandtheil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Gegenwärtig liefern namentlich folgende Bäume diesen Stoff. Aus der Familie der *Euphorbiaceen*: *Siphonia brasiliensis* WILLD., *Siphonia elastica* PERSO (Synonym: *Hevea guianensis* AUBLET), *Hevea Spruceana* MÜLL. ARGOV., *H. discolor* MÜLL. ARG., *H. brasiliensis* MÜLL. und andere *Hevea*-Arten, alle im Gebiete des Amazonas. Ferner die *Apocynaceen*: *Hancornia speciosa* MÜLL. ARG. in Brasilien, *Urceola elastica* ROXB. in Indien, *Vahea gummifera* LAM. in Madagascar, *Landolphia florida* BENTH. in Angola. Endlich die *Artocarpeen*: *Ficus elastica* ROXB. im nordöstlichen Indien (auch cultivirt), *Castilloa elastica* CERVANTES in Mexico, Centralamerika, Ecuador und besonders in der brasilianischen Provinz Pará.

Gewinnung. Durch Schnitte in die Rinde, vorzüglich in den obern Theilen des Stammes, werden die Milchsaftgefässe wie es scheint ziemlich vollständig entleert. Bei geordneten Betrieben ersetzt sich der Saft wieder, so dass die Bäume von Zeit zu Zeit angezapft werden können, ohne viel zu leiden.

Der Saft wird entweder nach und nach schichtenweise in hölzerne Kugeln, Urnen oder Töpfe gestrichen und sodann am Feuer getrocknet oder in flachen Behältern ohne weiteres freiwilligem Austrocknen überlassen, oder endlich durch Wasser verdünnt, worauf sich das Kautschuk nach einem Tage als Rahm an der Oberfläche sammelt. Letzteres Verfahren kann durch Aufkochen, oft unter Zusatz von Alaun oder Soda beschleunigt werden. Die Ausbeute beträgt, wenigstens bei *Ficus elastica*, ein Drittel des Saftes.

Die nordöstlichen Provinzen Brasiliens (Hauptstapelplätze Pará), Indien, Madagascar, liefern den grössten Theil des für den Weltmarkt gelangenden Kautschuks, dessen Menge im ganzen jährlich 10 Mill. Kilogr. übersteigt.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das Kautschuk weiß; im Handel zeigt es bräunliche Oberfläche oder jene rathgraue Farbe, welche ihm durch das Trocknen im Rauche mittheilt wird. Das spec. Gew. schwankt bei den verschiedenen Sorten von $0,92$ bis $0,962$. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft, die Elasticität, verliert das Kautschuk bei einigen Graden unter Null, nimmt sie aber bei Temperaturerhöhung wieder vollständig an.

Frische Schnittflächen haften bei gewöhnlicher und etwas erhöhter Temperatur fest aneinander, nicht aber unter Null; erreicht ist es immerhin nicht nach Art der Gutta Percha zusammenknetbar.

Beim Kochen mit Wasser schwillt das Kautschuk auf, wird etwas klebrig und nimmt, namentlich bei langem Verweilen, fest in kaltem Wasser, davon bis 20 pC auf, ohne jedoch fest vom Wasser gelöst zu werden. Bei ungefähr 125° beginnt das Kautschuk unter Zersetzung zu schmelzen und bleibt nach dem Erkalten schmierig; stärker erhitzt entwickelt es unangenehm riechende Producte und verbrennt an der Luft mit ruender, heller Flamme.

In flüssigen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, in Aether und andern Derivaten des Aethylalcohols schwillt das Kautschuk beträchtlich an und löst sich zum Theil. Am besten vermögen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und diejenigen Kohlenwasserstoffe zu wirken, welche bei Erhitzung des Kautschuks selbst erkalten werden. Doch geht nur ein Theil in wirkliche Lösung, in welcher der Rest, sehr stark gequollen, sich alsdann gut theilen lässt.

Durch Aufnahme von Schwefel (*Vulcanisiren*) wird das Kautschuk viel widerstandsfähiger und je nach der Grösse des Zusatzes bei weitem brauchbarer zu vielen Verwendungen, als die unveränderte Substanz; es bleibt dann auch in der Kälte noch elastisch. Der Schwefel kann zwar eingeführt werden, indem das durch Lösungsmittel aufgequollene Kautschuk mit 7 bis 10 pC Schwefel zusammengeknetet gespannten Wasserdämpfen bei 130° bis 150° ausgesetzt wird, weit vollkommener aber, wenn man aus Kautschuk gefertigte Gegenstände in heisse Schwefelkaliumlösung oder in Schwefellösung taucht, welche z. B. mittelst Chlorschwefel $S^2 Cl^2$ hergestellt wird. Sulfur derselben dient auch eine Mischung des letztern mit 40 Theilen Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther. Bei 30 bis gegen 60 pC Schwefelgehalt wird das Kautschuk hornartig (bonit, hornisirtes Kautschuk, Hartgummi), fast schwarz und sehr widerstandsfähig. Das Vulcanisiren kann nur an schon fertigen Gegenständen vorgenommen werden, da sich Stücke

geschwefelten Kautschuks nicht mehr vereinigen. Nicht sorgfältig vulcanisirtes Kautschuk wird nach einiger Zeit spröde und brüchig, gibt Schwefelwasserstoff aus, oder bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel. Bisweilen ist es auch anhaltig, was sich erkennen lässt, wenn man das Kautschuk einer reichlichen Menge Schwefelsäure (1,83 spec. G.), Wasser und Kochsalz destillirt, welche man zu gleichen Theilen wendet. Das Destillat, wenigstens soviel betragend, als zugesetzte Wasser, enthält dann arsenige Säure.

Zusammensetzung. Aus der Chloroformlösung durch Weingeist gefällt Kautschuk ist gleich zusammengesetzt wie Guttapercha; in der Rohwaare ist es von einem kohlenstoffartigen Kohlenwasserstoffe ($C^8 H^{14}$?) begleitet.

Veränderungen. Kautschuk nimmt langsam Sauerstoff auf und wird zuletzt spröde und nach jahrelangem Liegen in sehr dünnen Schichten löslich in Alkalien und Weingeist.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk nur geringen Mengen Kohlenoxyd und Sumpfgas hauptsächlich flüchtige Kohlenwasserstoffe, welche je nach dem Siedepunkte als *Isopren*, *Kautschin*, *Heveen* unterschieden werden. Sie sind procentgleich zusammengesetzt wie das Kautschuk selbst. Dem Sumpfgas bei 38° kochenden Isopren mag die Formel $C^5 H^8$ zukommen. Die beiden andern sind wohl Polymere desselben.

Geschichte. In Indien und Südamerika waren die Eingeborenen mit der Benutzung des Kautschuks wohl von jeher bekannt. Das Product der *Siphonia elastica* ist zuerst 1751 durch den französischen Akademiker CHARLES MARIE DE LA CONDAMINE nach Europa gebracht worden. Es war schon 1770 zur Erfindung von Bleistiftstrichen in England zu haben. HUMBOLDT um 1801 Zeuge der Gewinnung des Kautschuks war, nutzte es zu Stöpseln. Den Anstoss zu der grossartigen Entwicklung der Kautschukindustrie gaben die Entdeckung MATHIAS COOPER'S (1823), dass das Kautschuk in Steinkohlenöl löslich ist, sowie die Erfindung des Vulcanisirens (1839) und des Hebeapparat's (1852) durch den Amerikaner GOODYEAR. THOMAS HANCOCK bildete in England seit 1843 das Vulcanisiren auf

§ 95. TERPENTHIN. — TEREBINTHINA COMMUNIS.

Vorkommen. Unter den vielen harzreichen, tannenartigen Bäumen liefern in Europa nur die Kiefer von *Pinus pinaster* SOLANDER und die Föhre, Kiefer Kienbaum, *Pinus silvestris* L, grosse Mengen von Terpen

weniger aber wird gewonnen von den nordamerikanischen Arten *Pinus australis* MICHAUX und *Pinus Taeda* L. — In Frankreich liefert auch die Schwarzföhre, *Pinus Laricio* POIRET (*Pinus nigricans* HOST) etwas Terpenthin.

Gewinnung. Am sorgfältigsten wird der zuerst genannte Terpenthin ausgebeutet, indem man durch Risse von 30 bis 40 cm Länge das Holz bloß legt und den ausfließenden Terpenthin in bedeckten Töpfen auffängt.

In Nord-Carolina, Süd-Carolina, Georgia und Alabama wird eine Höhlung am Ende des Schnittes in dem Stamme selbst angebracht, um den Terpenthin aufzufangen; ebenso wird in Frankreich mit der Schwarzföhre verfahren.

Eigenschaften. Der westfranzösische Terpenthin ist von einem eben angenehmen Geruche und bitterlichem Geschmacke; er trübe, trennt er sich nach einigem Stehen in eine klare und eine milchbraune, etwas fluorescirende dickflüssige Schicht und einen weissen Absatz, der aus microscopischen wetzsteinförmigen Kryställchen besteht. In der Wärme löst sich letzterer wieder auf und erscheint in der Kälte erst nach längerer Zeit wieder. Der amerikanische Terpenthin ist dem westfranzösischen ähnlich, während der Föhren-Terpenthin, während der amerikanische einen angenehmen Geruch besitzt. Das specifische Gewicht der Terpenthine ist nur wenig geringer als das des Colophoniums. Sie mischen sich mit denselben Flüssigkeiten, welche Colophonium zu lösen vermögen; die weingeistige Auflösung der Terpenthine röthet Lakmus.

Zusammensetzung. Terpenthin ist eine Auflösung von Harz in Terpenthinöl, welches letztere ungefähr 15 bis 30 pC enthält; in den gemeinen Terpenthinsorten scheidet sich ein Theil des Harzes infolge von Wasseraufnahme aus. Dieser krystallisirte Absatz ist, wenigstens in dem amerikanischen Terpenthin, vermuthlich identisch mit der aus dem Colophonium darstellenden Abietsäure. Der im Galipot (§ 98) enthaltene Silbinsäure wird ohne Zweifel der Absatz aus französischem Terpenthin entsprechen. Ob auch Silbinsäure in Terpenthinen vorkommt, ist noch zu ermitteln.

Infolge des Gehaltes an Harzsäuren sind die Terpenthine in der Lage, mit den Hydraten des Baryums und Calciums sowie mit Magnesia zu erhärten. An Wasser treten die Terpenthine in der That von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab.

Geschichte. Der Name Terpenthin wurde im frühesten Alterthum dem Harzsaft der *Pistacia Terebinthus* L. beigelegt und erst später auf diejenigen der Coniferen übertragen, welche schon im Alterthum benutzt wurden.

§ 96. LÄRCHENTERPENTHIN. — TEREBINTHINA LARICIN

Gewinnung. Dieser Terpenthin wird in Südtirol, bei Meran, Botzen und Trient durch Anbohren der Stämme Lärchtanne, *Pinus Larix* L., gewonnen. Im Laufe des Sommers sammelt sich in dem zugestopften Bohrloche der Terpenthin und wird im Spätjahre abgelassen.

Eigenschaften. Der Lärchenterpenthin oder venetianischer Terpenthin unterscheidet sich von den gemeinen Terpenthinarten durch beinahe vollständige Klarheit und etwas weniger unangenehmen Geruch. Frisch ist er zwar nicht völlig klar, setzt aber keinen Absatz aus und trocknet zu einem durchsichtigen Firnisse ein. Der Terpenthin mischt sich klar mit Weingeist, Amylalcohol, Eisessig, Benzin. Die Lösungen lenken polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Zusammensetzung. Der Lärchenterpenthin enthält durchschnittlich 15 pC Öl $C^{10}H^{16}$ und 85 pC eines Harzes von scharfer Natur („Pininsäure“), welches nicht Krystallform annimmt selbst wenn es vollkommen von ätherischem Öle befreit ist. Das Öl besitzt die Zusammensetzung des Colophoniums. Das Öl geht der Hauptsache nach bei 157° über und verbindet sich leicht mit trockenem Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10}H^{16} + HCl$. Das Harz des Lärchenterpenthins in Benzin gelöst dreht rechts das Öl links.

Prüfung. Im Gegensatze zum Lärchenterpenthin nehmen andere Coniferenharze, welche durch längeres Erwärmen in kleiner Quantität völlig von Öl befreit sind, bei Digestion mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 65 Gewichtsprocent Krystallform an und trocknen daher, in dünner Schicht ausgebreitet und wiederholt mit jenem schwachen Weingeist befeuchtet, zu einem trüben Firnisse ein. Dieses Verhalten kann in manchen Fällen die Fälschung des Lärchenterpenthins verrathen, dessen Eigenschaften übrigens ziemlich characteristisch sind.

Geschichte. Er war den Alten schon wohl bekannt; MATTEIOLI, um 1550, beschrieb die Gewinnung der „Terebinthina larigna“ bei Trient. Sie wurde über Venedig ausgeführt, auch wohl auf venetianischem Gebiete gesammelt und daher *Terebinthina veneta* bezeichnet.

§ 98. FICHTENHARZ. — RESINA PINI.

Zur Gewinnung von Harz wird hauptsächlich die Fichte oder Rothtanne, *Pinus Abies* L. (*Abies excelsa* DeC), her-

gen, weil ihr Harzsaft vermuthlich im Durchschnitte ärmer in Terpenthinöl ist, als derjenige der unter *Terebinthina communis* genannten Bäume.

Die ansehnlichste Menge dieses Harzes liefert Finnland, eine geringe Menge wird im Schwarzwalde gesammelt und noch weniger im schweizerischen Jura. Man reißt in die Rinde ohne Anwendung von Leitern Risse bis in die äussersten Schichten des Holzes, wobei die Werkzeuge und daher die Art und Zahl der Schnitte je nach der Gegend etwas wechseln.

Im Departement des Landes, in Westfrankreich, sammelt man das an den Stämmen von *Pinus Pinaster* oder am Boden liegende harzige Harz unter dem Namen *Galipot*.

Das Harz der Fichte wird mit Wasser erwärmt und durch Leinwandtücher, zuletzt unter Anwendung höchst einfacher Pressen, abgedrückt. Das Harz schliesst nun ausser sehr wechselnden Mengen von Terpenthinöl auch Wasser ein, welches ihm ein trübes Ansehen verleiht. Dieses „Wasserharz“ wird durch Erwärmen in offenen Gefässen unter Umrühren von dem grössten Theile des Wassers befreit, wobei auch das meiste Terpenthinöl verloren geht, da sich die umständliche Destillation in der Blase gewöhnlich nicht lohnt.

Das Harz wird in der Regel nicht so lange erwärmt, bis es nach völliger Entwässerung, klar wird, sondern stellt eine braune, trübe und amorphe Masse von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche dar. Nach längerer Aufbewahrung nimmt sie, wenigstens an der Oberfläche, körnige oder mehligte Beschaffenheit an, indem sich microscopische Krystalle, wohl Pinensäure, bilden; wahrscheinlich wird diese Aenderung durch Anwesenheit des ätherischen Öles begünstigt. Die sehr schön pfirsichblüthrothe Farbe des frischen Fichtenharzes verliert sich in kurzer Zeit.

Das Fichtenharz ist somit ein wechselndes Gemenge von krystallisirbarer, gewöhnlich aber noch in amorphem Zustande vorkommender Harzsäure mit Terpenthinöl und Wasser. Das trockene spröde Galipot hingegen ist ein schon für das unbewaffnete Auge durch und durch krystallinisches, hellbraunes oder gelbliches Harz. Vermittelst ätherhaltigen Weingeistes kann man demselben etwas amorphes Harz (Pininsäure) und Terpenthinöl entziehen, worauf der Rückstand aus kochendem Weingeist krystallisirt die *Pimarsäure* $C^{20}H^{30}O^2$ (nach *Pinus maritima*, wie *Pinus Pinaster* von POIRET benannt worden war) abkristallisirt.

Diese Krystalle sind sehr geneigt, ohne Aenderung der Zusammensetzung bei der Aufbewahrung ihre Form zu verlieren, so dass sie selbst aus weingeistiger Lösung nicht wieder

krystallisiren. Diese amorphe *Pininsäure* scheint ein all meiner Bestandtheil der Coniferenharze zu sein. Das Ammoniums- und Natriumsalz der Pimarsäure krystallisiren, nicht das Kaliumsalz.

Prüfung. Fichtenharz und Galipot sind zunächst mit oder bei Colophonium angegebenen Lösungsmitteln zu behandeln. Größere Unreinigkeiten bleiben zurück.

Der Wassergehalt wird bestimmt, indem man Stücke des Harzes über Chlorcalcium hinstellt, bis bei erneuerter Zerkleinerung kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Wird das Harz im Wasserbade ausgetrocknet, so verliert es ausser dem Wasser allmählich auch das Terpenhinöl.

Fett kann im Fichtenharze gefunden werden, wenn man letzteres mit Weingeist digerirt, worin es sich löst. Das zurückbleibende Fett wird verseift, die Seife ausgesalzen und Unterlauge (nach § 40) auf Glycerin geprüft.

Sollte es sich um Ricinusöl handeln, so ist die vorläufige Trennung vermittelst Weingeist unzulässig, weil sich das Ricinusöl in Weingeist löst.

Geschichte. Das von jeher benutzte Harz der Fichte wird in der pharmaceutischen Literatur seit dem XVII. Jahrhundert oder früher als *Pix burgundica* bekannt, welcher Name sich erhalten hat, obgleich Burgund kein derartiges Harz mehr liefert.

§ 98. COLOPHONIUM.

Gewinnung. Das von ätherischem Öle und Wasser befreite Harz der tannenartigen Nadelhölzer (Abietineen) heißt Colophonium. In grossartigstem Masstabe wird es gewöhnlich gewonnen von den bei Terpenthin genannten nordamerikanischen Pechtannen *Pinus australis* und *Pinus Taeda*. Der Terpenthin derselben wird grösstentheils an Ort und Stelle in grossen Kupferblasen ohne Wasser erhitzt, bis das Öl übergegangen ist und hierauf das Colophonium, dort wie in England Rosin genannt, abgelassen. Je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials und dem Grade der Erhitzung, welcher das Harz ausgesetzt wird, fällt die Farbe des Colophoniums hellgelb oder dunkler aus. Hauptstapelplätze ungeheurer Massen Colophoniums (jährlich gegen 700 000 Fässer) und Terpenthin (125 000 Fässer) sind Wilmington, der Hafen Nord-Carolina, Savannah in Georgia, Mobile in Alabama am mexicanischen Golf. Auch Bordeaux führt jährlich ungefähr 4 Mill. kg. Colophonium und 1 Mill. kg Terpenhinöl aus.

Eigenschaften. Die schönsten Sorten des Colophoniums sind gelblich, vollkommen durchsichtig, die geringsten dunkelbraun und durchscheinend. Es ist eine sehr spröde, gross-nadelartig springende Masse von 1,07 sp. G., bei 80° erweichend und bei 90° bis 100° schmelzend. Von 150° an beginnt es sich zu zersetzen, kann aber mit gespannten Wasserdämpfen digerirt werden. Es löst sich bei 20° in 8 Th. Weingeist von 0,88 und erfordert weit weniger absoluten Alcohol zur Lösung. Die Lösung wird auch erreicht durch Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; die Lösungen sind schwach fluorescirend.

Die verschiedenen Ethane des americanischen Petroleums, Benzol, Ligroin, Petroleumäther verhalten sich in Betreff ihres Lösungsvermögens dem Colophonium gegenüber sehr ungleich.

Mit Wachs, Fetten und Bleipflaster lässt sich dasselbe zusammen schmelzen. Es löst sich leicht in weingeistigem und verdünntem Alkali, treibt beim Kochen mit den alkalischen Carbonaten die Kohlensäure aus und bildet hierbei in Wasser lösliche Alkalisalze, die *Harzseifen*, welche durch Kochsalz abgeschieden werden können wie die eigentlichen Seifen (p. 200). Die concentrirte Auflösung der Natronharzseife (Natriumabietat) ist im Stande, noch erhebliche Mengen Colophonium aufzulösen; beim Verdünnen dieses „Harzleimes“ entsteht eine milchige Flüssigkeit, in welcher sehr fein vertheilte Harztheilchen schweben. Sie dient zum sogenannten Leimen des Papiers. Aus den Auflösungen der Harzseife wird durch Säuren Abietensäure gefällt.

Die frische Lösung des schönsten Colophoniums in starkem Weingeist zeigt weder saure Reaction, noch Rotationsvermögen; bei Verdünnung mit Wasser tritt die saure Reaction ein.

Zusammensetzung. Das Colophonium besteht fast ganz aus einem amorphen Körper von der Formel $C^{44}H^{62}O^4$.

Veränderungen. Grob gepulvertes Colophonium mit Weingeist von nur 0,890 spec. Gew. geschüttelt und längere Zeit in einem gelinder Wärme zusammengestellt, dass die Stückchen nicht zusammenkleben, verwandelt sich allmählig grösstentheils in ein feines Krystallpulver von *Abietensäure* $C^{44}H^{64}O^5$, welche abgetrennt und aus dem dreifachen Gewichte Weingeist von 0,87 spec. Gew. umkrystallisirt, nicht unter 120° erweicht und gegen 130° schmilzt. Die Lösung der Abietensäure in Weingeist, von welcher weit mehr erforderlich ist als bei Colophonium, röthet Lakmuspapier und ist mit Rotationsvermögen ausgestattet. Sie bildet

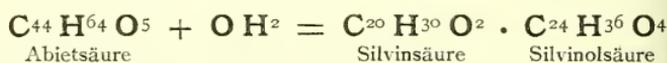
Nicht die Harzseife sondern Harzsaure Harzseife

durch Austausch von H^2 gegen 1 At. eines zweiwerthigen talles oder 2 Atome eines einwerthigen Metalles Salze, denen z. B. das des Natriums krystallisirbar ist.

Der Uebergang des Colophoniums in Abietsäure be wie die Formeln lehren, auf dem Eintritte von OH^2 ; das Colophonium ist demnach das Anhydrid der Abietsäure. In lebenden Bäumen kommt wohl nur Anhydrid vor; die Harz tropfen treten klar aus und trocknen bei Ausschluss Feuchtigkeit zu durchsichtigem Firnis ein. Bei längerem weilen an der Luft jedoch scheiden sich in manchen Terthinen, z. B. denjenigen der Fichte und Föhre, bald Krystalle von Abietsäure aus, ohne Zweifel in Folge der Aufnahme Wasser. Die hierbei nothwendige Beweglichkeit der Harztheilchen wird in der Natur durch das Terpenthinöl vermittelt oder befördert, so wie bei der künstlichen Darstellung Abietsäure aus Colophonium dem Alcohol die Uebertragung des Wassers zufällt.

In alcoholischer Lösung wird die Abietsäure durch Natriumamalgam in *Hydrabietsäure* $C^{44}H^{68}O^5$ verwandelt, welche ihr Natriumsalz gut krystallisirt.

Wird weingeistige Lösung der Abietsäure mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, so erwärmt sie sich und gibt beim Erkalten Krystalle von *Silvinsäure*, während amorphe Silvinsäure in Lösung bleibt; der Vorgang entspricht vielleicht folgender Gleichung:



Die procentische Zusammensetzung der Abietsäure, Pinensäure, Pinensäure und Silvinsäure geht so wenig auseinander, dass die Eigenthümlichkeit jeder dieser Säuren noch weiter Beweise bedarf.

Durch Salpetersäure wird das Colophonium heftig angegriffen und liefert nach sehr anhaltender Einwirkung krystallisirbare Säuren, nämlich *Trimellithsäure* $C^6H^3(COOH)^3$, die in heissem Wasser leicht löslich ist, schwer lösliche *Isophthalensäure* C^6H^4 $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ und *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$. Letztere zerfällt beim Erhitzen in CO^2 und Pyroterebinsäure C^6H^8 (vergl. § 176).

Der trocknen Destillation unterworfen gibt das Colophonium eine grosse Zahl verschiedener Producte, worunter die flüchtigen durch starken Geruch und Fluorescenz ausgezeichnet

welche unter dem Namen *Harzöl* Verwendung finden, zu Schmierölen. Daraus lassen sich das bei 97° siedende *Colophonon* $C^{11}H^{18}O$ so wie ein Kohlenwasserstoff C^{16} , bei 160° siedend, abscheiden.

Bei der Destillation des Colophoniums mit Kalk entsteht Aceton $\left. \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\} CO$ und Amylen C^5H^{10} auch ein aromatisches bei 95° siedendes Öl $C^5H^{10}O$, sowie gasförmige Kohlenwasserstoffe. Mit Zinkstaub destillirt liefern Colophonium und Essigsäure Kohlenwasserstoffe, die vom Benzol, Naphthalin und Anthracen abzuleiten sind.

Geschichte. In der ältern Pharmacie hiess das Colophonium auch *Pix graeca*; der erstere Name scheint von der ionischen Stadt Kolophon an der kleinasiatischen Küste, nördlich von Ephesus, herzurühren. Demnach ist wohl anzunehmen, dass es eine Art Fichtenharz ursprünglich aus Griechenland oder aus den Colonien kam. Colophonium wurde im XVI. Jahrhundert in deutschen Apotheken getroffen.

§ 99. BERNSTEIN. — SUCCINUM.

Vorkommen. Bernstein findet sich in vielen, besonders in östlichen Gegenden in Ablagerungen der unserer jetzigen Zeit unmittelbar vorausgegangenen geologischen Zeiträume. Insbesondere am reichsten daran ist die preussische Küste von Danzig bis Memel und zwar vor allem aus die frische Nehrung an der Westküste des Samlandes. Der Strand von Pillau bis zur Ort ist die klassische Bernsteinküste, indem die heftigsten Weststürme den Bernstein ablösen und an das Land werfen. Die eigentlich bernsteinführende sandige Thonschicht, die die Erde“ der Strandberge, durch Gräbereien ausgebeutet wird. Hier, wie namentlich in Palmniken, kommt der Bernstein noch an der ursprünglichen Bildungsstätte vor, an die meisten Fundorte ist er erst hingeschwemmt worden. Südlich von Memel, an der kurischen Nehrung, besonders in Schwarzort, kommen ausserdem die Dampfbaggerschiffe ansehnliche Mengen Bernstein zu Tage, so dass die jährliche Ausbeute Preussens 100 000 bis 130 000 kg beträgt. Er geht zu Schmuckgegenständen verarbeitet, auch als Bestandtheil von Räucherpulvern, hauptsächlich aus Danzig, Königsberg, Berlin grossentheils nach dem Orient bis Japan und China.

Der Bernstein ist das Harz ausgestorbener Coniferen, besonders des *Pityoxylon succiniferum* KRAUS (*Pinites succinifer*

GÖPPERT & BERENDT). Im Laufe der Zeit erhärtend, s der Bernstein gelegentlich Pflanzen und Pflanzentheile, s Insecten ein, welche häufig sehr gut erhalten sind und ausgestorbenen Arten angehören.

Eigenschaften. Für pharmaceutische und technische Z kommt nur Bernstein in Betracht, welcher zu künstler Verarbeitung ungeeignet ist. Derartige kleine, rissige, u Stücke betragen in Ostpreussen ungefähr die Hälfte der beute und heissen dort Schlick, Sandstein oder Schlauber. Farbe des Bernsteins ist weisslich gelb, grünlich, röthli braun; an der Luft dunkelt er etwas nach. Undurchsi weisse oder schwachgelbliche Stücke, die sogenannten *Kn* enthalten am meisten Bernsteinsäure. Diese unschein Waare, welche oft leichter als Wasser ist, 'verdient also pharmaceutischen Standpunkte aus den Vorzug.

Das specifische Gewicht des Bernsteins beträgt 1,1,095, seine Härte kommt mit derjenigen des Steinsalze Gypses überein. Durch Reibung mit Wolle wird er electricisch; der Bruch ist flach muscheligh, glänzend.

Der Bernstein ist ein Gemenge, welches von keiner F keit vollständig aufgenommen wird. Von 100 Theilen k gelben Bernsteins, den man fein pulvert, werden beim Erw mit den nachstehenden Flüssigkeiten durchschnittlich die gesetzten Mengen aufgelöst: Aether 18 bis 23, Alcohol 2 25, Terpenthinöl 25, Chloroform 20 Th.; Benzin nur Sp Die Schmelzpunkte der in Lösung gebrachten Harze liegen 105° bis 140° aus einander. Erhitzt man Bernstein mit penthinöl in geschlossenem Rohre bis zum Schmelzpunkt löst er sich kaum reichlicher als zu $\frac{1}{4}$.

Zusammensetzung. Reinste Stücke Bernstein bestehen der Asche abgesehen, annähernd aus:

10 C	120	78,9
16 H	16	10,5
O	16	10,6
	152	100,00

Dieselben Procentzahlen bietet auch der Campher, ma ätherische Öle, sowie nahezu die Silvinsäure (§ 98) und Cop säure dar; auch das durch Aether aus dem Bernstein aus bare weiche Harz. Ausserdem kommt im Bernstein ein e thümlicher Campher, vermuthlich in Form eines Esters, ersterer ist also keineswegs als eine bestimmte chemische bindung aufzufassen.

Zersetzungen. Erhitzt man den Bernstein, so entwickelt Camphergeruch, erweicht, bläht sich von etwa 280° an und liefert *Bernsteinöl*, Wasser, *Bernsteinsäure* und sehr geringe Mengen der riechenden Glieder der Fett-säurereihe (C₁₀ H₁₈ O), zuletzt auch ein wenig Bernsteincampher C¹⁰ H¹⁸ O. Nach dem Abgäh 70 Procent bleiben als glänzend schwarze Masse, *Bernsteincolophonium*, zurück, welches in Terpenthinöl oder Aether gelöst einen sehr geschätzten Firniss abgibt. Deshalb wird auch diese Verarbeitung der Bernsteinabfälle fabrikmässig durchgeführt (vgl. bei Bernsteinsäure).

Wird fein gepulverter Bernstein mit concentrirter Kalilauge einige Zeit auf 100° erwärmt, so gibt die neutralisirte Flüssigkeit die Reactionen der Bernsteinsäure und nach Uebertragung mit Säure keinen oder doch nur einen geringen Niederschlag. Bei stärkerer Einwirkung der Lauge sublimirt die schon genannte Campher, welcher mit dem Borneocampher isomer und ebenfalls rechts drehend ist; man erhält davon nur wenige Tausendstel vom Gewichte des Bernsteins. In der Lauge findet sich kein Schwefelkalium; nur die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff, die sich beim Erhitzen von Bernstein in einem Rohre oft nachweisen lassen, stammen vermuthlich von zufälliger Verunreinigung mit organischen Sulfate her. Mitunter finden sich auch Schwefelkieserite im Bernstein. Klare Bernsteinstücke hinterlassen beim Erhitzen keine Asche und selbst die unsaubersten Sorten von Bernstein geben nur etwa $\frac{1}{5}$ pC Asche.

Prüfung. Einzelne Stücke Copal sehen dem Bernstein sehr ähnlich; sie entwickeln als feines Pulver mit Kalilauge gekocht einen ganz andern Geruch als der Bernstein und geben an das Kali keine Bernsteinsäure ab, die überhaupt in andern Harzen nicht vorkommt. Der Schmelzpunkt der besten Copalsorten liegt weit tiefer als der des Bernsteins. Copalharz, meist weisser und viel leichter zerreiblich als Bernstein, kann nicht wohl damit verwechselt werden.

Geschichte. Die schön gelben Legirungen von Gold und Kupfer hiessen bei den Griechen und selbst noch im deutschen Mittelalter Electron (*ὁ ἤλεκτρος*), weshalb dieser Name (das Wort *τὸ ἤλεκτρον*) auf den ähnlich gefärbten Bernstein übertragen wurde, den die Griechen schon im VII. Jahrhundert vor Christus hoch schätzten und von der samländischen Bernsteinküste herbrachten. Bernsteinschmuck war von jeher bei den südeuropäischen und orientalischen Völkern so beliebt, wie etwa die Goldstücke im nordischen Alterthum, so dass der Bernsteinhandel

den urältesten Völkerverkehr zwischen dem Süden und Nordeuropas anregte.

§ 100. DRACHENBLUT. — RESINA DRACONIS.

Calamus Draco WILLDENOW (*Daemonorops Draco* MARTIUS), eine der klimmenden südasiatischen Rotangpalmen, trägt kirschgrosse Schuppenfrüchte, welche bei der Reife mit rothem Harze bedeckt sind. Dasselbe wird abgeschüttelt, gesiebt und in heissem Wasser zu Kugeln oder Stäbchen geformt, die in Palmblätter einschlägt. Durch Auskochen der Früchte im Wasser erhält man eine geringere Sorte Drachenblut in Mass, welche oft verfälscht wird. Das Drachenblut wird im Südosten von Sumatra und im südlichen Borneo gesammelt. Die gewöhnliche Sorte ist schön roth, spröde, von schwachem, süsslichem, etwas aromatischem Geschmacke, bei 120° unter Entwicklung reizender Benzoësäuredämpfe schmelzend.

In den bei Colophonium genannten Flüssigkeiten löst sich das Drachenblut leicht; aus der Auflösung in Lauge fällt es auf Zusatz von Säuren als braune Gallerte, welche beim Trocknen wieder das ursprüngliche Aussehen annimmt. Je nach der Sorte bleiben bei der Auflösung des Drachenblutes 20 bis 30% Rückstand, hauptsächlich Pflanzenreste. Der gelöste Theil, muthlich ein gemischter Körper, entspricht procentisch nahezu der Formel $C^{20}H^{20}O^4$.

Bei der trockenen Destillation des Drachenblutes erhält man Benzoësäure, Toluol C^7H^8 , Styrol C^8H^8 , vermutlich auch Benzalcohol C^7H^8O und Pyrogallol oder Phenol. Beim Schmelzen mit Kali gibt es Phloroglucin, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Fettsäuren, wie manche andere aromatische Harze.

Prüfung. Größere Verfälschungen würden sich bei der Auflösung des Harzes im Rückstande zeigen; fremde Harze verräthlichen sehr bald das Aroma und die Farbe des Drachenblutes.

Geschichte. Zur Zeit von DIOSCORIDES kam Drachenblut unter dem Namen *Kinnabari* von der Insel Socotra in die arabische See von einem nicht bekannten Baume. Im Mittelalter wurde welches gesammelt von *Dracaena Draco* (Liliaceae) auf Madeira, Porto Santo und den Canarischen Inseln. Erst in neuerer Zeit, sicher seit Anfang des vorigen Jahrhunderts wird das ostindische Drachenblut, hauptsächlich in Firnissen, gebraucht.

§ 101. GUAIAKHARZ. — RESINA GUAIIACI.

Vorkommen. Gewinnung. Das dunkelbraune Kernholz *Guaiacum officinale* L enthält ungefähr 25 pC Harz, welches St. Domingo theils an den Bäumen selbst gesammelt, theils in grösserer Menge aus Stammstücken durch Erhitzung im freiem Feuer geschwelt wird. Letzteres wird ziemlich in Blöcken, ersteres in Körnern von 1 bis 3 cm Durchmesser ausgeführt.

Eigenschaften. Das Guaiakharz bricht leicht in glänzende röthlichbraune durchscheinende Splitter; das graue Pulver färbt sich bald grün, muss daher vor Licht und Luft geschützt werden. Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack etwas bitter, specifisches Gewicht ungefähr 1,2. Bei 85° schmilzt es, wobei der etwas an Benzoë erinnernde Geruch deutlicher hervortritt. Die Eigenthümlichkeit des Guaiakharzes zeigt sich schon darin, dass es zwar von der Mehrzahl derjenigen Flüssigkeiten aufgelöst wird, welche überhaupt die Harze aufzunehmen vermögen, nicht aber von Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht von Benzin. Durch Oxydationsmittel wird das Guaiakharz überdies prachttvoll blau gefärbt; lässt man z. B. eine frische alkoholische Lösung oder einen mit Benzin hergestellten Auszug in dünner Schicht eintrocknen und besprengt den Rückstand mit frischer verdünnter weingeistiger Eisenchloridlösung, so tritt jene Färbung sehr schön ein. Die Blaufärbung wird auch durch Ozon hervorgerufen und dient als Reagens auf dasselbe.

Zusammensetzung. Das Harz ist eine sehr gemischte Substanz, woraus zunächst vermittelt weingeistiger Aetzlauge *Guaiakharzsäure* $C^{20}H^{26}O^4$ gewonnen werden kann. Dieselbe ist löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt, obwohl das rohe Harz völlig amorph ist, und färbt sich mit Oxydationsmitteln nicht blau. Wird die Mutterlauge nach dem Krystallisiren des guaiakharzsauren Kaliums mit Salzsäure übersättigt, so fällt hauptsächlich *Guaiakonsäure* $C^{19}H^{20}O^5$ heraus, welche nicht krystallisirbar ist und nur amorphe Salze bildet. Sie ist sehr wenig löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr lichtempfindlich und färbt sich mit Oxydationsmitteln schön blau. Wird rohes Guaiakharz mit Benzol ausgezogen, so geht ausser der Guaiakharzsäure genug Guaiakonsäure in Lösung, um die blaue Reaction zu geben.

Wird rohe Guaiakonsäure mit Aether behandelt, so bleibt der Rückstand ein amorphes Harz (*Guaiak-Betaharz*). Guaiakon-

säure beträgt ungefähr 70 pC des rohen Harzes, Guaiakhsäure und das amorphe Harz jedes etwa 10 pC; 10 pC fa auf nicht genauer untersuchte Stoffe.

Zersetzungen. Bei der trockenen Destillation liefert Guaiakharz verschiedene farblose aromatische Flüssigkeiten z. B. das nach Bittermandelöl riechende *Guaiacen* (Guaiol) C^5H^8

bei 118° siedend, *Guaiacol* $C^7H^8O^2$, *Kreosol* C^6H^2 $\left\{ \begin{array}{l} O \\ C \\ C \end{array} \right.$
beide letztere zwischen 200° und 220° übergehend.

Zuletzt sublimiren geruchlose, bei 180° schmelzende Krystalle von *Pyroguaiacin* $C^{19}H^{22}O^3$, welches sich mit Eisenchlorid grün und mit warmer Schwefelsäure blau färbt.

Beim Schmelzen des Guaiakharzes mit Kali werden ebenfalls aromatische Substanzen gebildet.

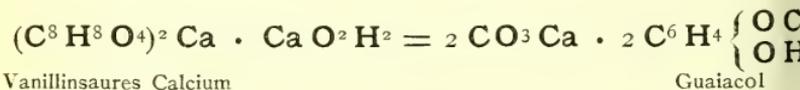
Guaiacol entsteht auch in folgender Weise: Das Vanillin ist das Aldehyd der Vanillinsäure, welche durch Oxydation der Vanillin-ersterne oder seiner Zuckerverbindungen, des Coniferins, entsteht.

C^6H^3 $\left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ COH \end{array} \right.$ (Methyläther des Protocatechusäurealdehyds oder

Vanillin) gibt C^6H^3 $\left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ COOH \end{array} \right.$ (Monomethylprotocatechusäure

oder Vanillinsäure).

Wird das Calciumsalz dieser letzteren mit Kalkhydrat der trockenen Destillation unterworfen, so tritt Guaiacol (Pyroguaiacol oder Methoxyphenol) auf:



Geschichte. ULRICH VON HUTTEN schilderte schon im 16ten Jahrhundert das Guaiakharz; es war im folgenden Jahrhundert in die Apotheken eingeführt, wo auch ein Gemisch der obengenannten aromatischen Flüssigkeiten durch trockene Destillation des Guaiakholzes und wohl auch des Harzes unter dem Namen Oleum ligni sancti dargestellt wurde.

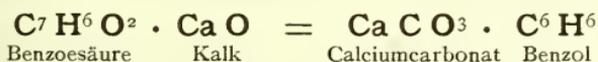
XI. GRUPPE DES BENZOLS.

§ 102. BENZOL.

Vorkommen. In der Natur scheint sich Benzol unter den Bestandtheilen des Erdöles von Rangoon in Hinterindien zu finden.

Bildung. Es entsteht sehr häufig bei der trockenen Destillation organischer Körper, aus denjenigen von saurer Natur besonders bei Gegenwart von fixen Alkalien. Künstlich lässt sich das Benzol durch Condensation von 3 Molekeln Acetylen bei Rothglühhitze erhalten: $3 \text{ (H C = C H)} = \text{C}^6 \text{ H}^6$

Darstellung. Reines Benzol erhält man durch Destillation von Benzoesäure mit dem dreifachen Gewichte Kalk:



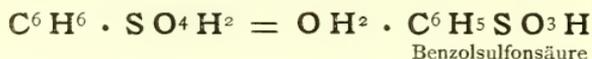
Im grossen jedoch gewinnt man es aus dem bei der Destillation des Steinkohlentheers zwischen 60° und 150° übergehenden Antheile, welcher hauptsächlich Benzol, Toluol $\text{C}^7 \text{ H}^8$ und verwandte Kohlenwasserstoffe enthält. Dieses sogenannte leichte Steinkohlentheeröl wird wiederholt mit 5 pC concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, um flüchtige Basen, Naphthalin und noch andere Körper aufzunehmen, hierauf mit schwach alkalischem Wasser gewaschen und wiederholt unter fractionirter Kühlung rectificirt. Endlich setzt man das Product der Kälte in Form von reinem Benzol zu erhalten.

Zusammensetzung.

6 C	72	92,3
6 H	6	7,7
C⁶ H⁶	78	100,0

Eigenschaften. Bei 0° erstarrt das Benzol zu rhombischen Prismen, welche bei 5° schmelzen. Das specifische Gewicht des Benzols bei 15° ist = 0,88; es siedet bei 80°,5 und verbrennt leicht mit heller stark russender Flamme. Mit den löslichen Alkoholen, mit Aether und Estern, Chloroform,

Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen ist das Benzol mischbar, nicht mit Wasser. Es löst in der Wärme Schwefel, Phosphor, Jod in reichlicher Menge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzol beim Schütteln zu krystallisirbarer Benzolsulfonsäure auf:

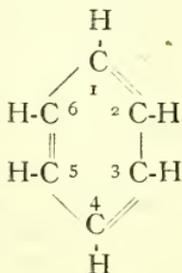


Geschichte. Das Benzol wurde 1825 von FARADAY entdeckt, indem er Fett durch glühende Röhren leitete und Destillationsproducte verdichtete; er nannte dasselbe Doppelkohlenwasserstoff. MITSCHERLICH erhielt es 1833 bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk und bezeichnete es als *Benzol*. LIEBIG schlug dafür den Namen *Benzol* vor. 1842 wurde Benzol von LEIGH im Steinkohlentheer aufgefunden; MANSFIELD unternahm 1847 zuerst die Gewinnung von Benzol aus dem Theer, welche seit der Einführung der Anilinfarben von grosser Wichtigkeit geworden ist.

Nicht minder folgenreich erweisen sich die theoretischen Ansichten, welche seit 1865 von KEKULÉ in Betreff der Constitution des Benzols entwickelt und von ihm und vielen andern Chemikern auf zahlreiche andere, dem Benzol zunächst verwandte Körper, die sogenannten *aromatischen Verbindungen*, ausgedehnt worden sind.

Hiernach wird das Benzol als Grundverbindung, Kern, aromatischen Körper aufgefasst; mit jedem Atom Kohlenstoff ist in gleicher Weise ein At. Wasserstoff verbunden; die Kohlenstoffatome jedoch haften abwechselnd mit ungleicher Affinitätskraft an einander, nämlich mit einfacher oder mit doppelter Bindung.

Die zahlreichen Reactionen, denen die aromatischen Körper unterliegen, werden versinnlicht, wenn man für den Aufbau des Benzols folgendes Schema zu Grunde legt:

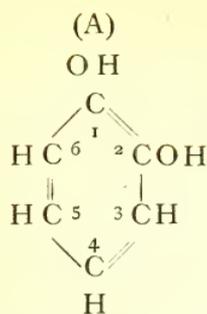


In der Benzolmolekel ist demnach das mit 2 bezeichnete Atom Kohlenstoff mit dem ersten Atom durch zwei Affinitäten verbunden, mit dem dritten Atom nur durch eine u. s. w.

Der Wasserstoff kann sehr leicht ausgetauscht werden gegen einwerthige Elemente oder einwerthige Atomgruppen. Beschränkt sich diese Substitution auf ein Atom H, so lässt sich nicht nachweisen, welches der 6 Wasserstoffatome verdrängt worden ist. Wollte man auch annehmen, dass je nach verschiedenen Darstellungsweisen, welche Monochlorbenzol C^6H^5Cl zu liefern im Stande sind, in einem Falle das Wasserstoffatom bei 1 gegen Cl ausgetauscht worden sei, in einem andern Falle das H-Atom bei 3, so lassen sich doch keinerlei Unterschiede an dem Monochlorbenzol auffinden. Ebenso verhält sich die einwerthige Gruppe Hydroxyl, OH; wird der Austausch eines H im Benzol gegen OH in dieser oder jener Weise vollzogen, so ist das Product doch niemals etwas anderes als Phenol C^6H^5OH . Ferner liefert die einwerthige Gruppe $COOH$ immer nur *Benzoësäure* C^6H^5COOH . Anders aber ist es, wenn zwei Wasserstoffatome des Benzolrings ausgetauscht werden. Vorausgesetzt, dass eines der beiden Atome dasjenige bei 1 sei, so kann die Substitution eines zweiten bei 2, 3 oder 4 erfolgen. Der Abstand des eintretenden Elementes oder der Atomgruppe von dem dann je nach der Eintrittsstelle ein verschiedener und die nächste Umgebung gestaltet sich ebenfalls abweichend. Erfolgt die Substitution bei 6, so bleiben diese Verhältnisse genau dieselben wie in 2, und ebenso entspricht die Lage von 5 derjenigen von 3. Den Fall von Substitution in 1 und in 2 bezeichnet man als Orthostellung, 1 und 3 als Metastellung, 1 und 4 als Parastellung der einwerthigen Atome oder Atomgruppen, welche man sich als in den Benzolkern eingetreten vorstellt.

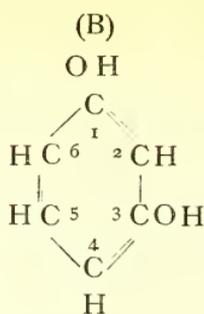
Ähnliche, nur verwickeltere Verhältnisse entstehen aus dem Eintritte von drei Atomen oder Atomgruppen.

Zu diesen theoretischen Anschauungen ist Veranlassung gegeben worden durch sehr zahlreiche Thatsachen folgender Art. Findet beispielsweise Ersatz von zwei H durch zwei Hydroxyle OH statt, so können drei verschiedene Verbindungen entstehen, nämlich Orthodihydroxybenzol, Metadihydroxybenzol und Paradihydroxybenzol:



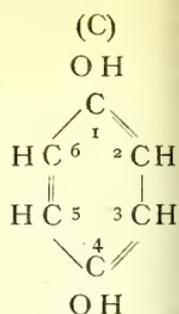
Orthostellung

1 • 2



Metastellung

1 • 3



Parastellung

1 • 4

Die bildliche Darstellung des Baues des Benzolkernes und der eben angedeuteten Vorgänge in demselben ist ein Hülfsmittel zur Verdeutlichung; durch die Namen, welche jenen Substanzen beigelegt werden, sollen in unzweideutiger Weise Unterschiede hervorgehoben werden. Den obigen Skizzen entsprechend gibt es nämlich drei wohlbekannte, procentisch gleich zusammengesetzte Körper, welche sich sehr bestimmt voneinander unterscheiden. Man bezeichnet als *Ortho*-Dioxybenzol (A) *Pyrocatechin*, als *Meta*-Dioxybenzol (B) das *Resorcin* und als *Para*-Dioxybenzol (C) das *Hydrochinon*. Die Eigenschaften dieser drei isomeren Körper gehen thatsächlich sehr weit auseinander; alle drei stammen vom Benzol ab, indem 2 (O) statt 2 H eintritt. Die Eigenthümlichkeiten dieser Hydroxybenzole können also nur in der verschiedenen Stellung der OH ihren Grund haben. Dasselbe gilt auch von den Hydroxybenzolen, *Pyrogallol* (Pyrogallussäure) und *Phloroglucin*, beide der Formel $C^6H^3(OH)^3$ entsprechend, welche ebenfalls ganz verschiedene Eigenschaften besitzen.

Wird im Benzolkern 1 At. H durch OH und ein anderes durch die Gruppe COOH ersetzt, so stellen die Producte nach dem „chemischen Orte“, wo der Austausch stattgefunden hat, die drei nach der Formel $C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$ zusammengesetzte, aber sehr von einander abweichenden Säuren *Salicylsäure* (Orthostellung 1 • 2), *Oxybenzoësäure* (Metastellung 1 • 3) und *Paraoxybenzoësäure* (1 • 4) dar.

Aehnliches gilt von der Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, alle drei von der Formel $C^6H^4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$

§ 103.

PHENOL.

Bildung. Das Phenol entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischer Stoffe, namentlich solcher, welche der Classe der aromatischen Verbindungen angehören oder dergleichen enthalten.

Das Benzol kann durch verschiedene Reactionen in Phenol übergeführt werden, da in letzterem OH die Stelle eines Atoms H in Benzol einnimmt. Auch umgekehrt lässt sich das Phenol wieder in Benzol verwandeln, z. B. durch glühenden Zinkstaub. Doch können auch Substanzen, welche der Classe der aromatischen Körper ferne stehen, Phenol liefern. Durch Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium entsteht z. B. Glycerinäther und Pinol (§ 119).

Darstellung. Zur fabrikmässigen Gewinnung von Phenol dienen die zwischen 165° und 190° übergehenden Antheile der schweren Oele, welche durch Rectification des Steinkohlentheers erhalten werden. Indem man das so erhaltene Theeröl noch einmal oder zweimal rectificirt, gelingt es, das Phenol in hohem Grade zu concentriren. Derartige, etwa zur Hälfte aus Phenol bestehende braune Oele finden schon Verwendung als *rohes Phenol*, *Acidum carbolicum crudum*. Mit starker Natronlauge gemischt, liefert dasselbe einen Krystallbrei von Phenolnatrium, von welchem flüssige Kohlenwasserstoffe und andere Uneinigkeiten abgegossen werden. Das Phenolnatrium auf ungefähr 170° erhitzt, erleidet keine Zersetzung, während manche andere ihm beigemischte Körper abdestilliren oder zerstört werden. Nach dieser Röstung löst man das Phenolnatrium im einfachen Gewichte Wasser auf, wobei sich noch mehr fremde Substanzen ausscheiden, und gibt eine durch besondere Versuche bestimmte eben hinreichende Menge Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zu, um das Phenol in Freiheit zu setzen. Es erhebt sich als ölige Schicht an die Oberfläche und wird in einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, durch Chlorcalcium entwässert und wieder destillirt. Dieses Product erstarrt an kühler Stelle grösstentheils; die Flüssigkeit wird beiseite, die Phenolkrystalle nach dem Abtropfen gepresst und nach weiterer Reinigung unterworfen, indem man sie nochmals denselben Prozesse durchlaufen lässt. Nur durch so umständliches Verfahren gelingt die Trennung des Phenols von dessen homologen Begleitern, z. B. von den Kresolen C^6H^4 $\left\{ \begin{array}{l} C H^3 \\ O H, \end{array} \right.$ dem Phenol ähnlich riechen und bei 185 bis 200° sieden.

Für manche practische Zwecke ist eine vollständige Reinigung des Phenols nicht nöthig.

<i>Zusammensetzung.</i>	6 C	72	76,6
	6 H	6	6,4
	O	16	17,0
$C^6 H^5 (O H)$		94	100,0

Eigenschaften. Phenol krystallisirt z. B. aus Petroleäther in sehr langen, farblosen Nadeln von 1,065 spec. G bei 18°, die sich bei der Aufbewahrung nicht verändern, 44° schmelzen und bei 187° sieden. Die Dämpfe lassen leicht entzünden und liefern durch ein glühendes Rohr getriebenes Benzol, Naphthalin und andere Producte. Aus offener Schmelze verdampft das Phenol allmählig, rasch bei 100°. Etwas weiter rein schmilzt es in niedrigerer Temperatur, röthet sich und wird an der Luft feucht. Es besitzt einen eigenthümlichen, grösserer Reinheit nicht unangenehmen Geruch und schmeckt z. B. in 100 Wasser gelöst, süss, dann nicht eben sehr haltend brennend und kratzend. Aeusserlich wirkt das Phenol ätzend, innerlich giftig.

91,3 Th. Phenol verbinden sich mit 8,7 Wasser zu Krystallen $(C^6 H^5 OH)^2 + OH^2$, welche schon bei 16° schmelzen und bei 100° Wasser von 100° ab zu verlieren beginnen; eine Beimengung dieses Hydrates oder des Kresols drückt den Schmelzpunkt des Phenols herab oder verhindert die Erstarrung bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit 20 Th. Wasser von 17° gibt reines Phenol eine kalte, Lakmus nicht verändernde Flüssigkeit. Es wird ferner leicht aufgenommen von Aether, Chloroform, 4 Th. Schwefelkohlenstoff, von Weingeist und absolutem Alcohol, Glycolin und kaustischen Alkalien. Weniger reines Phenol löst sich spärlicher und gibt mit den drei erstgenannten Flüssigkeiten trübe Lösungen, wenn es noch Wasser enthält. In kaltem Petroleumäther ist das Phenol wenig löslich, aber reichlich löslich bei Erwärmen. Von alkalischen Carbonaten und manchen anorganischen gesättigten Salzlösungen wird es nur in geringer Menge aufgenommen.

20 Th. Phenol geben mit 10 starkem Weingeist oder absolutem Alcohol und 1 Th. officineller Eisenchloridlösung eine grüne Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Wasser wieder gelblich bleibt und eine schön violette, ziemlich beständige Farbe annimmt, sofern die Verdünnung nicht das Verhältniss von 20 Wasser auf 1 Phenol überschreitet. Dieselbe violette Farbe wird durch Eisenchlorid in wässriger Phenollösung hervor-

st, nicht aber durch reducirtes Eisen, das man mit wein-
eigem oder wässerigem Phenol schüttelt.

Durch wässrige oder alcoholische Auflösungen von Metall-
al n wird die Auflösung des Phenols in Weingeist oder in
ngfähr 20 Th. Wasser nicht gefällt. Die letztere trübt con-
erirte Eiweisslösung und erzeugt auf Zutropfen von Essig-
äe eine reichliche Fällung; durch überschüssige Essigsäure
in das Eiweiss wieder aufgelöst.

Bromdämpfe, welche man in reichlicher Menge nach und
ac in wässrige Phenollösung fallen lässt, erzeugen ohne Fär-
bur einen flockigen weissen Niederschlag von Tribromphenol
36² Br³.O.H, welcher aus Weingeist in Nadeln anschießt, die
be 92° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind. Sehr viele
nere Verbindungen, wie z. B. die Alkaloide, das Aloïn, Leim
velen durch Brom ebenfalls gefällt, doch ist das Bromphenol
ochwer löslich, dass es noch aus einer Flüssigkeit zierlich
rtallisirt, welche in 57 000 Th. nur 1 Th. Phenol enthält.
De Bromphenol kann das Brom durch Digestion mit Natrium-
ngam und etwas Wasser entzogen, und so das Phenol
wiler hergestellt und in Lösung gebracht werden.

Wenn man Phenollösungen mit ein wenig Ammoniak ver-
set und Bromdampf dazu treten lässt, so entsteht eine blaue
eindung, welche weder von Chloroform noch von Aether aufge-
nomen wird, sondern in der wässrigen Schicht gelöst bleibt;
la Chloroform färbt sich dabei röthlich. Weingeist gibt mit
de blauen Verbindung eine grüne Lösung, welche nach dem
Eirocknen einen rothen Rückstand hinterlässt, der durch
Ammoniak wieder blau wird. Auf Zusatz von Säuren wird die
ble Verbindung roth und löst sich dann in Aether; wird noch-
mas Ammoniak zugesetzt, so tritt wieder die blaue Färbung
auf geht aber vom Aether in die wässrige Schicht über.
Die Reactionen eignen sich zum Nachweise kleinster Mengen
Phenol; wenn auch nur die Wandungen eines Reagirrohres mit
ammoniakhaltigem Phenol befeuchtet werden, so tritt auf Zusatz
vo Bromdampf Blaufärbung ein.

Ebenso kann auch die rothe Färbung benutzt werden,
weche eine wässrige Phenollösung beim Erwärmen mit einer
A Lösung von Quecksilberoxydulnitrat annimmt.

Salpetersäure verwandelt das Phenol je nach ihrer Con-
ceration und der Dauer der Einwirkung in Nitrophenol
C⁶H⁵NO².OH, Dinitrophenol C⁶H³(NO²)².OH oder Trinitro-
phenol (*Picrinsäure*) C⁶H²(NO²)³.OH.

Phenol wird bei 17° mit Leichtigkeit ohne Erhitzung von

mässig concentrirter Schwefelsäure (1,82 spec. Gew.) an-
 nommen; erst bei Anwendung stärkerer Säure tritt hierbe-
 wärmung ein. Von 60 bis 70° an bildet sich einbas-
 krystallisirbare Phenolsulfonsäure:



Je nach der Temperatur bei der Einwirkung der Schw-
 säure und der Dauer derselben tritt der Rest $\text{SO}^2.\text{OH}$ an
 schiedener Stelle ein und liefert Orthophenolsulfonsäure
 Paraphenolsulfosäure (vergl. Zinksulfophenolat § 272).
 dritte isomere Verbindung, Metaphenolsulfonsäure entsteht hi-
 nicht, sondern bei der Erhitzung von metadisulfonbenzolsäure
 Kalium $\text{C}^6\text{H}_4(\text{SO}^2.\text{O})^2\text{K}^2$ mit Ätzkali. Rauchende Schw-
 säure liefert zweibasische Phenoldisulfonsäure $\text{C}^6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} 2 (\text{SO}^2.\text{O}) \\ \text{OH} \end{array} \right.$

§ 104.

Das Phenol ist ein Repräsentant einer Anzahl sehr e-
 thümlicher Verbindungen, welche allgemein als *Phenole*
 zeichnet werden. Sie entstehen aus aromatischen Verbindu-
 durch Eintritt von OH an Stelle von Wasserstoff: Bei
 C^6H^6 gibt Phenol $\text{C}^6\text{H}_5.\text{OH}$. Vom Aethan C^2H^6 stamm-
 ähnlicher Weise der Aethylalcohol $\text{C}^2\text{H}_5(\text{OH})$ ab. Man
 daher das Phenol als *Phenylalcohol* bezeichnet, auch wohl
 auf aufmerksam gemacht, dass es sich mit Schwefelsäure
 bindet. Während aber das Product hier eine recht bestän-
 Sulfonsäure ist, erhält man durch Einwirkung von concentr-
 Schwefelsäure auf einwerthige Alcohole Alkylsulfate (vergl.
 Aether § 29). Von diesen Alcoholen unterscheidet sich
 Phenol ferner dadurch, dass es bei der Oxydation weder
 Aldehyd $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}$, noch eine Säure $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$ liefert und eb-
 wenig mit Chlorwasserstoff reagirt. Wird Phenol
 Chromsäure oxydirt, so entsteht unter anderem
 Chinon $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$, ein nicht saurer Körper von
 anderer Art als die Oxydationsproducte der Alco-
 Mit mehr Recht lässt sich das Phenol als Säure auffassen
 sofern als es mit stark alkalischen Basen sehr leicht Ver-
 bindungen liefert, worin H des Hydroxyls dem Metall weicht
 welche zum Theil krystallisiren. Doch werden diese Ver-
 bindungen durch Kohlensäure zersetzt; in Ammoniak gelöst
 Phenol vermag dasselbe bei gelindeste Erwärmung nicht
 zu binden. Das Phenol ist unfähig die Kohlensäure auszutrei-
 endlich fehlt ihm die Gruppe COOH , welche für die orga-
 schen Säuren so höchst bezeichnend ist. Die Namen *Carbolsäure*
 oder *Phenylsäure* sind daher für das Phenol nicht zutreffen

Prüfung. Die Reinheit des Phenols ergibt sich aus der Ermittlung seiner oben angeführten Eigenschaften, wobei zu beachten ist, dass ein weniger reines, bei etwa 30° schmelzendes erst in 50 Theilen Wasser lösliches und etwas röthliches Präparat von den Pharmacopöen mit Recht noch zugelassen wird.

Bei rohem, dunkel gefärbtem flüssigem Phenol ist eine quantitative Bestimmung erforderlich. Man bindet zu diesem Zwecke das Phenol an Aetznatron, scheidet es aus dieser Verbindung wieder ab, wie oben bei der Darstellung, sowie bei Phenolnatrium angegeben und wiegt es in geschlossenem Gefässe. Man kann auch nach einer vorläufigen Reinigung des rohen Phenols dasselbe in Wasser lösen, mit Bromdampf auswaschen, den Niederschlag von Tribromphenol bei Trocknen, wägen und daraus den Phenolgehalt berechnen. Bei Ueberschuss von Brom entsteht nur die dreifach gebromte Verbindung $C^6H^2Br^3(OH)$.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 zuerst von RUNGE in Branienburg aus Steinkohlentheer dargestellt und deshalb als Carbonsäure bezeichnet. LAURENT erhielt es 1840 reiner, bestimmte seine Zusammensetzung fest, lehrte es genau kennen und nannte es Phenylhydrat oder Phensäure, *acide phénique* (von *φείρωμαι*, ich leuchte, mit Bezug auf den Theer der Leuchtgasfabrication, aus welchem das Phenol erhalten wird); REHARDT führte den Namen Phenol ein. Es wurde zuerst in kleiner Menge von SELL in Offenbach dargestellt, besonders aber seit 1859 in grossartigem Masstabe von CRACE-CALVERT in Manchester, nachdem die ausgezeichneten fäulnisswidrigen Eigenschaften des Phenols die allgemeinste Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen begonnen. Diese waren am Steinkohlentheer und dem rohen Phenol zuerst 1859 durch LE BOEUF in Bayonne, dann durch LEMAIRE in Paris bemerkt und verwerthet worden; aber die hohe Bedeutung des Phenols in reinerem Zustande wurde erst seit 1863 durch den Chirurgen LISTER in Edinburg erkannt und sicherte alsbald dem Phenol eine der ersten Stellen im Arzneyschatze wie in der Technik.

PHENOLNATRIUM. — NATRIUM CARBOLICUM.

Stark concentrirte Natronlauge vereinigt sich unter Wärmeerzeugung mit Phenol zu einer nach dem Erkalten krystallinischen Masse von C^6H^5ONa , welche in überschüssiger Lauge

nicht löslich ist. Officineller „*Liquor natri carbolicum*“ v erhalten, indem man 5 Theile Phenol mit 1 Theile Aetzla mischt und mit 4 Theilen Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit ist alkalisch, mit Wasser und Weingeist mischbar scheidet auf Zusatz von Säuren Phenol in Tropfen aus.

Das Moleculargewicht des Phenols beträgt 94 und Na = 40; die officinelle Lauge enthält 31 pC NaOH. 94 Phenol erfordern demnach 129 Th. Natronlauge und auf 5 Phenol kommen somit 6,9 Theile Lauge. Da die Praxis 1 Theil derselben vorschreibt, so wird eine Lösung Phenolnatrium in viel Phenol und Wasser erhalten.

Phenolnatrium erhält man auch durch Eintragen von trium in erwärmtes Phenol, bis das Metall nicht mehr aufgen men wird und die Wasserstoffentwicklung nachlässt. Die V bindung krystallisirt nicht so leicht wie Phenolkalium.

§ 105. KREOSOT.

Darstellung. Das Kreosot ist ein Gemenge phenolart Körper, welche in den Rectificationsproducten des Buchenl theeres (vergl. bei Holzessig § 44) vorhanden sind. In man dieselben mit Aetznatron durchschüttelt, erhält man triumverbindungen der Phenole, von welchen sich verschied Unreinigkeiten als leichtere wasserreichere Schicht abheben sen. Hierauf werden die Phenole durch Schwefelsäure in I heit gesetzt, abdestillirt, mit schwach alkalischem Wasser waschen und zwischen 204° und 210° rectificirt; oft ist Wiederholung der angedeuteten Behandlung erforderlich, farbloses Kreosot zu erhalten. Die Erzeugung desselben auf nur sehr wenige deutsche und englische Fabriken beschrä

Eigenschaften. An der Luft färbt sich das anfangs f lose Kreosot bald röthlich gelb; es besitzt eine höchst ei thümlichen Geruch, schmeckt brennend und ätzend und ist o Wirkung auf Lakmuspapier. Sp. G. = 1,03 bis 1,08; Si punkt ungefähr 203°. Das Kreosot ist etwas dickflüssig bleibt selbst bei - 27° noch flüssig; es ist mischbar mit Aet absolutem Alcohol, Benzin, Chloroform, Eisessig, Schwefelkol stoff, aber nur wenig löslich in Wasser. Einzelne Kreo sorten sind mit entwässertem Glycerin klar mischbar, dere nicht.

Mit 120 bis 150 Theilen heissen Wassers gibt das Kre eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und allmäh nach Ausscheidung von Kreosottropfen klärt. Eine solche, d ruhiges Stehen oder Filtration bereitete, noch ziemlich b

schmeckende Lösung ist die *Aqua Kreosoti*. Nimmt man nur 100 Th. Wasser, so erhält man ein trübes, sich langsam klärendes Kreosotwasser. Frisch bereitete klare wässrige Kreosotlösung nimmt mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung dieselbe blaue Farbe an wie eine Phenollösung, geht aber sofort in grau und auf Zusatz von Weingeist grün über. Bei Verdünnung von 1 Th. Kreosot auf 1000 tritt die Blaufärbung nicht mehr ein. Kreosot oder Kreosotwasser färben sich in Berührung mit Bromdampf rothbraun.

20 Th. Kreosot mit 1 Th. Eisenchloridlösung geschüttelt, färbt sich dunkler und nehmen auf Zusatz von 10 Th. Weinsteineisensäure eine gelbgrüne Farbe an, welche allmählich in braun übergeht; verdünnt man mit 200 Wasser, so scheidet sich Kreosot in Tropfen aus und die übrige Flüssigkeit ist nicht gefärbt. Mit reducirtem Eisen und Weingeist geschüttelt, färbt sich das Kreosot nicht.

In wässrigem Natron und Kali von der officinellen oder stärkeren Concentration ist das Kreosot reichlich löslich.

Fügt man zu Kreosot, das mit etwas Aether verdünnt ist, eine concentrirte alcoholische Kalilösung, so erhält man einen krystallbrei von Kreosolkali $C^8H^9KO^2 + OH^2$, welcher sich in Wasser klar löst.

Mit dem Phenol theilt das Kreosot die Eigenschaft, Fäulnis und Gärung zu hindern; die Giftigkeit des Kreosotes ist sehr geringer.

Zusammensetzung. Die hauptsächlichsten im Buchenholzkreosot vorhandenen Körper sind: die *Kresole* oder Hydroxytolole $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^3 \end{cases}$, von welchen wenigstens zwei der drei

theoretisch möglichen isomeren Modificationen hier vorkommen; ihre Siedepuncte liegen zwischen 185 und 200°.

Die *Phlorol*, entweder Dimethylphenol $C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ OH \end{cases}$ oder

Aethylphenol $C^6H^4 \begin{cases} C^2H^5 \\ OH \end{cases}$, eine bei 220° siedende, bei -18°

nicht erstarrende Flüssigkeit. *Guaiacol* oder Pyrocatechinmethyläther $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \end{cases}$ identisch mit dem aus Guaiakharz (§ 101), un-

löslich in Glycerin, endlich *Kreosol* $C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \\ CH^3 \end{cases}$, Siedepunct 219°.

Die Verhältnisse, in welchem diese Körper gemischt sind, wechseln, so dass auch das Verhalten der Kreosotsorten zu den Reagentien nicht genau gleich ist.

Prüfung. Das Kreosot kann mit Phenol verwechselt und verfälscht werden, mit dem es manche Aehnlichkeit hat. In reinem Zustande sind beide sehr leicht zu unterscheiden, nicht aber, wenn sie gemischt vorliegen. Von Interesse wäre es, in dem weit theureren und in vielen Fällen anders wirkenden Kreosot eine Beimischung von Phenol ausfindig machen zu können, aber die Eigenschaften des letztern werden durch die Gegenwart des Kreosots sehr verdeckt. Phenol in 100 Wasser gibt z. B. mit Eisenchlorid eine tagelang unverändert bleibende Mischung; schüttelt man aber wässrige Phenollösung mit Kreosot, so verschwindet die alsdann durch Eisenchlorid hervorgerufen blauer Farbe nunmehr eben so rasch, als wenn Kreosot allein genommen worden wäre. Es gibt kein sicheres Mittel, um kleine Mengen Phenol in einfacher Weise im Kreosot aufzufinden; erst bei starkem Zusatze von ersterem treten seine Eigenschaften hinlänglich in den Vordergrund.

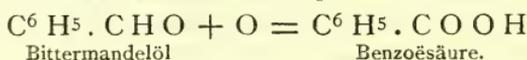
Die Prüfung muss darauf ausgehen, zu zeigen, dass Kreosot nicht von weniger als 120 Th. kalten Wassers gelöst werde, dass es nicht unter 200° siede und beim Schütteln mit 100 Th. Wasser demselben Geruch und Geschmack des Kreosots mittheile.

Geschichte. Das Kreosot wurde 1832 durch REICHENBACH zu Blansko in Mähren aus dem Buchenholztheer abgeschieden. Er setzte voraus, dass es beim Räuchern des Fleisches hauptsächlich mitwirke und benannte es demgemäss nach $\kappa\rho\epsilon\omicron\varsigma$ (Genitiv $\kappa\rho\epsilon\omicron\omega\varsigma$) und $\sigma\omega\zeta\iota\nu$, bewahren, retten. Das Kreosot wurde dann mit dem Phenol verwechselt, bis HLASIWETZ die Verschiedenheit nachwies.

§ 106. BENZOËSÄURE. — ACIDUM BENZOÏCUM.

Vorkommen. Das Microscop zeigt im Benzoëharze Krystalle von Benzoësäure, welche sich durch erwärmten Schwefelkohlenstoff ausziehen lassen. Perubalsam, Tolubalsam, das Canang oder Ilang - Ilang - Oel von *Cananga odoratissima* HOOKER und THOMS. (*Unona odoratissima* DUN.) auf den Philippinen, enthalten Ester der Benzoësäure; die beiden Balsame auch freie Benzoësäure und Zimmtsäure sowie Ester der letztern.

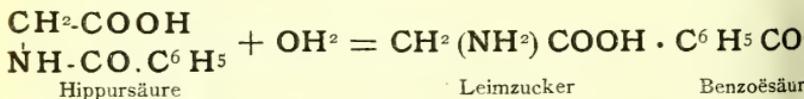
Bildung. Das Benzaldehyd (Bittermandelöl) geht an der Luft allmählig in Benzoësäure über, rascher bei gelinder Erwärmung und Wirkung von Chromsäure oder Salpetersäure:



B. *Darstellung der Säure aus Benzoë auf nassem Wege*
 Diese lässt sich auf die Löslichkeit des benzoësauren Calciums in kochendem Wasser gründen. Der Säuregehalt der Benzoë bleibt wohl immer unter 20 pC; 2 Mol. Säure = 244 verlässt zur Sättigung 56 Ca O, 20 Th. Benzoësäure also 4,6 Th. Amorpher Kalk. Da aber auch der amorphe Theil der Benzoë von saurer Natur ist, so beansprucht sie weit mehr Kalk, denn in der obigen Linie wird sich das unlösliche Calciumsalz der amorphen Hippursäure bilden. Man digerirt 4 Th. gepulverte Benzoë mit 10 Th. Kalk und 10 Th. Wasser einen Tag lang unter Erneuerung des Wassers, kocht dann mit 50 Wasser unter Umrühren auf 30 bis 40 ein, filtrirt heiss, kocht den Rückstand nochmals aus und concentrirt die gesammte Lösung auf 15 Th. Die Lösung kann durch Kohlensäure von überschüssigem Kalk und etw. Harz befreit werden und lässt hierauf nach Zusatz von Salzsäure allmählich die Benzoësäure anschiessen, welche mit wenig kaltem Wasser gewaschen, gepresst und aus ihrem zwanzigfachen Gewichte kochenden Wassers umkrystallisiert wird.

Dieser für sich den Anforderungen der Pharmacopöen entsprechende Säure können die vorgeschriebenen Eigenschaften ertheilt werden, wenn man sie mit etwas Benzoë der Sublimation nach A unterwirft.

C. *Benzoësäure aus Hippursäure.* Chinasäure, Benzoësäure und andere aromatische Verbindungen werden im Organismus in Hippursäure umgewandelt; Natriumsalze und Calciumsalze der letztern finden sich im Harn der Grasfresser. Von dem Harn der Pferde oder Kühe auf $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{10}$ concentrirt mit Salzsäure versetzt, so fällt die Hippursäure heraus. Durch Kochen mit Aetzlauge oder concentrirter Salzsäure zerfällt sie in Amidoessigsäure, den sogenannten Leimzucker (Leim-Glycöcoll) und Benzoësäure:



An dieser Benzoësäure pflegt ein unangenehmer, oder denfalls ein von der officinellen Säure abweichender Geruch stark zu haften, der sie von pharmaceutischer Verwendung ausschliesst.

<i>Zusammensetzung</i> der Benzoësäure.	7 C	84	68
	6 H	6	4
	2 O	32	26
	C⁶ H⁵ COOH	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 122	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100

§. 107.

Eigenschaften. Sublimirte Säure bildet Blättchen und sehr lockere weiche Nadeln; aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in sechsseitigen Säulen, deren spec. Gew. bei 17° höher ist als 1,27; sie sinken in Schwefelkohlenstoff unter. Bei 120° schmilzt Benzoësäure zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, welche bräunlich gefärbt ist, wenn man den Versuch nicht mit reiner, sondern mit officineller Säure anstellt. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten strahlig krystallinisch und schwimmt nunmehr auf Schwefelkohlenstoff. Bei 249° siedet die Säure und gibt Dämpfe aus, welche die Schleimhäute sehr stark angreifen. Mit Wasserdampf lässt sich Benzoësäure leicht verflüchtigen.

Dieselbe erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 500 Th. Wasser zur Lösung, bei 100° nur 15 Th. Sie löst sich ferner bei 15° in 3 Th. Weingeist von 0,830 sp. Gew. (bei Siedehitze schon in ihrem gleichen Gewichte), im doppelten Gewichte absoluten Alcohols bei 15° , in 3,2 Theile reinen Aethers, in 1 Theile Schwefelkohlenstoff von 30° . Auch ätherische Oele vermögen Benzoësäure zu lösen. Dieselbe ist geruchlos und schmeckt deutlich sauer; die wässerigen Lösungen röthen Lakmus und werden durch Eisenchloridlösung nicht verändert.

Von der reinen Säure weicht die ausschliesslich officinelle nur durch den Geruch, auch wohl durch schwach gelbliche Färbung ab. Der Schmelzpunkt wird zwar durch Verunreinigungen leicht herabgedrückt; in der richtig beschaffenen officinellen Säure fallen dieselben aber allzu wenig ins Gewicht.

Die Benzoësäure vermag Fäulniss und Gärung in ähnlicher Weise zu verzögern oder zu verhindern, wie das Phenol und die Silicysäure.

Prüfung. Die officinelle Säure muss den besondern angenehmen Geruch darbieten und bis auf etwas Kohle im Glasröhrchen vollkommen flüchtig sein. Mit wenig Ammoniak gibt sie eine gelbliche, nicht völlig klare Lösung.

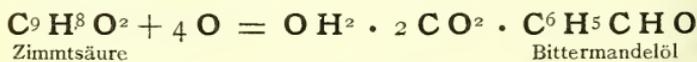
Von andern hier in Betracht kommenden organischen Säuren unterscheidet sie sich dadurch, dass sie vom fünfzehnten Theile kochenden Schwefelkohlenstoffes aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet sich die Benzoësäure allerdings wieder zum grössten Theil in Krystallnadeln ab. Reine Benzoësäure wird reichlich und ohne Färbung von kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst; officinelle Säure nimmt dabei namentlich bei gelinder Erwärmung, eine bräunliche Färbung

an, die aber nicht zu vergleichen ist mit der Schwärze, welche z. B. durch Weinsäure oder Citronensäure hervorgerufen wird, und in Wasser gegossen gibt die Benzoësäurelösung einen weissen Niederschlag von unveränderter Säure in farblose Flüssigkeit.

Oxalsäure mit Schwefelsäure erwärmt, zerfällt unter heftigem Aufbrausen in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser. $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ gibt $\text{OH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}^2$, während Benzoësäure ohne Gasentwicklung in gelinde erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst. Um auf Oxalsäure zu prüfen, würde man ausserdem die Benzoësäure mit 5 Th. Wasser schütteln, was durch in der Kälte sehr wenig Benzoësäure, wohl aber Oxalsäure in Lösung gehen würde. Die letztere mit Ammoniak neutralisirt, fällt aus Gypslösung oxalsaures Calcium.

Hippursäure schwärzt sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure; im Rohr für sich erhitzt, gibt sie ein roth Sublimat, hauptsächlich aus Benzoësäure bestehend, und von Kohle, so dass sie in Benzoësäure leicht aufzufinden ist.

Manche Sorten Benzoë enthalten *Zimmtsäure*, welche sich bei der Darstellung der Benzoësäure mit derselben sublimirt oder niederschlägt. Dieser letztern in ihrem Verhalten im Allgemeinen sehr ähnlich, unterscheidet sich doch die Zimmtsäure $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{COOH}$ dadurch, dass sie sich zu Bittermandelöl (Benzaldehyd) oxydiren lässt, während die Benzoësäure zunächst von Oxydationsmitteln wenig angegriffen wird. Der Geruch des Bittermandelöles ist eigenthümlich genug, selbst einen geringen Gehalt von Zimmtsäure erkennen zu lassen. Man zerreibt eine sehr kleine Menge der zu prüfenden Säure mit ungefähr gleich viel übermangansaurem Kalium oder Kaliumbichromat und etwas Schwefelsäure, erwärmt ganz gelinde mit 10 Wasser in einer Röhre, verschliesst leicht und beobachtet den Geruch nach dem Erkalten:



Da das Moleculargewicht der Zimmtsäure = 148 erheblich grösser ist, als dasjenige der Benzoësäure (122), so kann auch ein vergleichender Sättigungsversuch mit titrirter Aetzlauge über die Reinheit der Säure einigermassen belehren.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden verschiedensten Substanzen der trockenen Destillation unterworfen, um sogenannte flüchtige Öle zu gewinnen. Bei dieser Gelegenheit bemerkte schon 1556 der Astrolog MICHAEL NOST

die Sublimation von Benzoësäure, welche sehr bestimmt LAISE DE VIGENÈRE († 1596) als „*aiguilles et filaments*“ beschrieben wurde. Wahrscheinlich bereitete man die Säure sehr bald auch besonders; 1629 wurde sie als *Flores benzoes* in deutschen Apotheken gehalten und TURQUET DE VIGNE gab um diese Zeit eine Anleitung zur Sublimation von Benzoësäure, indem er das Harz in einem irdenen Topf übergestülpter Papiertüte erhitzen lehrte.

AGENDORN in Görlitz stellte sie 1671 zuerst auf nassem Weg dar, LÉMERY erkannte sie als Säure. 1832 wurde ihre Zusammensetzung durch LIEBIG und WÖHLER festgestellt.

DURCROY und VAUQUELIN entdeckten 1799 die Hippur- und hielten sie für Benzoësäure; LIEBIG erkannte 1830 die Eigenthümlichkeit.

108. SALICYLSÄURE. — ACIDUM SALICYLICUM.

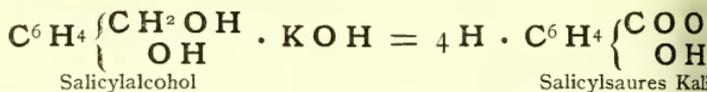
Vorkommen. Die Blüten von *Spiraea Ulmaria* L. geben Aether Salicylsäure ab und das mit Wasser destillirte Öl bestehen und der Blüten anderer krautiger *Spiraea*-Arten besteht grösstentheils aus Salicylaldehyd $C^6H^4 \begin{cases} CHO \\ OH \end{cases}$ und Salicylsäure. Die unterirdischen Organe dieser *Spiraeen* scheinen Salicylmethylester zu enthalten.

Die Blätter der nordamericanischen *Ericacee Gaultheria procumbens* L. geben ein ätherisches Öl, Wintergrünöl, welches 9 pC Salicylmethylester $C^6H^4 \begin{cases} COO(CH^3) \\ OH \end{cases}$, neben Gaultherin $C^{10}H^{16}$, enthält. Die Rinde der nordamericanischen *Gaultheria procumbens* L. liefert, nach einer Art Gärung der Destillation unterworfen, denselben Ester.

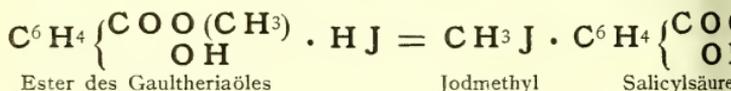
Die Blätter der *Gaultheria punctata* BLUME auf Java geben 5 pC ätherisches Öl, welches grösstentheils aus Salicylmethylester besteht, woran *Gaultheria leucocarpa* BL., eine ebenfalls in den Gebirgen Javas einheimische Art, etwas weniger reich an ätherischem Öl scheint. Beinahe ganz aus demselben besteht hingegen die Rinde der *Andromeda Leschenaultii* DC, einer in grosser Menge auf den Nilagiri-Bergen Vorderindiens wachsenden *Ericacee*. Die in Deutschland weit verbreitete *Monótropa Hypopitys* L. liefert, bei beginnendem Aufblühen destillirt, ein ätherisches Öl in äusserst geringer Menge.

Dem Öle der *Gewürznelken* lässt sich wenigstens bisweilen ebenfalls Salicylsäure entziehen; auch im Öle der Bukkula von *Barosma crenulata* HOOKER und anderer Arten, sowie in dem Öle der *Rutaceae*, scheinen Salicylsäure-Ester vorzukommen.

Bildung. Salicylsäure lässt sich unter anderem auch aus Salicin gewinnen, welches durch Mandeleiweiss in Traubenzucker und Salicylalcohol (Saligenin) gespalten wird; mit geschmolzenem Kalium liefert letzterer, oder auch das Salicin direct, saures Kalium:



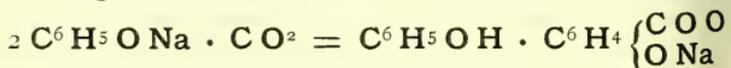
Letzteres Salz erhält man auch, wenn das Öl der Gaultheria mit starker Kalilauge destillirt wird; der Kohlenstoff geht, nebst wässerigem Methylalcohol, bei 160° über, der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von Salicylsäure fallen. — Wird jenes Öl mit Jodwasser gesättigt, so erstarrt es nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von Salicylsäure, von welcher das bei 43° siedende Jodmethyl nebst dem Gaultherienöl abdestillirt werden kann:



Durch Salpetersäure oder schon durch Kochen mit Kaliumoxyd lässt sich das Salicylaldehyd (salicylige Säure) zu Salicylsäure oxydiren.

Primula-Campher $\text{C}^{22}\text{H}^{24}\text{O}^{10}$ gibt durch Chromsäure destillirt Salicylsäure.

Darstellung. Man dampft möglichst concentrirte Natriumphenollauge mit der entsprechenden Menge Phenol (vergl. § 11) zu staubigem Pulver ein, welches sogleich in einer metallenen Retorte auf 100° erwärmt und einem Strom trockener Kohlensäure ausgesetzt wird. Man bringt die Temperatur sehr allmählich auf 180°, steigert sie, sobald die Kohlensäure übergeht, auf 220° und erhält sie zuletzt auf 250°, bis die Hälfte des Phenols abdestillirt. In der Retorte bleibt die Hälfte des Natriumphenols in Form des Dinatriumsalicylates zurück, die andere Hälfte entzieht sich der Umwandlung und geht unverändert in die Vorlage:

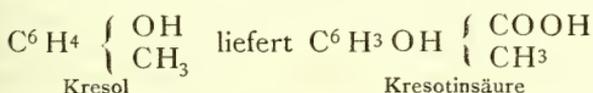


Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst, durch Salicylsäure zersetzt, die Salicylsäure abfiltrirt, gewaschen und durch Sublimation krystallisiren aus 25 Th. heissen Wassers und Sublimation überhitztem Wasserdampfe gereinigt.

Man erhält die Salicylsäure vollkommen farblos, wenn man die Lösung in warmem Wasser mit Natriumcarbonat sättigt und mit Zucker dazu tröpfelt, bis das Filtrat entfärbt ist, wobei man die Löslichkeit durch angemessenen Zusatz von verdünntem Ammoniak erhält. Man filtrirt von dem braunen Niederschlage ab, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fällt die geringe Menge Bleisulfid durch Schwefelwasserstoff und schlägt aus dem durch Aufkochen mit Schwefelwasserstoff befreiten Filtrate die Salicylsäure mit Salzsäure nieder. In den Fabriken scheint jedoch die Reinigung der Salicylsäure hauptsächlich durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Weingeist ausgeführt zu werden.

Salicylsäure wirkt bei obigem Verfahren auf das Phenol in gleicher Weise, doch entsteht nicht Salicylsäure allein, sondern die gleich zusammengesetzte *Paraoxybenzoësäure* (siehe bei Benzol § 102) welche sich in je nach der Temperatur sehr wechselndem Verhältnisse der erstern bei oder wird sogar ausschliesslich bildet.

Wird zur Fabrication von Salicylsäure Phenol verwendet, welches Kresol enthält, so mischen sich *Kresotinsäuren* bei:

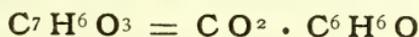


Letztere sind zwar in Wasser noch weniger löslich als die Salicylsäure, sind aber qualitativ kaum von Salicylsäure zu unterscheiden; gegen Eisenlösungen verhalten sie sich wie Salicylsäure.

Zusammensetzung.

$\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{cases}$	7 C	84	60,9
	6 H	6	4,3
	3 O	48	34,8
		138	100,0

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt aus Wasser in sehr geruchlosen Nadeln, aus Weingeist oder Aether in vierseitigen Säulen. Sie schmilzt bei 156°, beginnt jedoch schon in Wasserbade in feinen Nadeln zu sublimiren; durch rasches Erhitzen, besonders bei Gegenwart von Kalk oder Glaspulver, zerfällt sie der Hauptsache nach in Kohlensäure und Phenol:



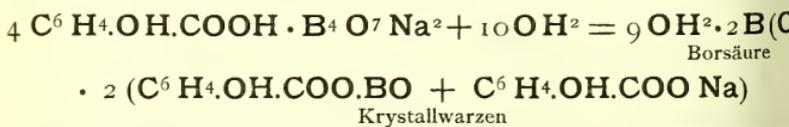
Wässrige Lösung der Salicylsäure schmeckt sauer, mit schwachem Nachgeschmacke, nur wenig und nicht unangenehm im Mund reizend; sie zeigt nicht giftige Wirkungen. Die Salze schmecken sehr süß.

Bei 0° bedarf die Säure über 1000 Theile, bei 23° 400 Th. Wasser zur Auflösung; von kochendem Wasser gen 20 Th. Die Auflösung in 500 Th. Wasser reagirt stark s und schmeckt ganz angenehm. Eisenvitriol ertheilt derse zunächst keine Färbung, aber beim Stehen an der Luft sie nach einem Tage sehr schön violett. Fügt man sog nach dem Eisenvitriol der Salicylsäure-Lösung etwas Natr acetat zu, so wird sie braunroth. Wässerige und weingei Salicylsäurelösung wird durch die geringsten Spuren E chlorid gleich prachtvoll und dauernd violett gefärbt. I Reaction tritt noch deutlich ein, wenn in 50 000 Theilen 1 Th. Salicylsäure vorhanden ist; eine Auflösung, welch wenig Eisenchlorid enthält, dass es durch Kaliumsulfocy (Rhodankalium) nicht mehr angezeigt wird, färbt sich mit e Körnchen Salicylsäure geschüttelt noch sehr deutlich. Kaliumsulfocyanat geht aber eben so weit, wenn man Lösung mit Salzsäure ansäuert.

Weingeist, der mit fein zertheiltem (reducirtem) Eisen Salicylsäure geschüttelt wird, färbt sich rothbraun.

Manche Salzlösungen, z. B. die des Natriumacetates, Borax, sind im Stande, weit mehr Salicylsäure aufzunel als das Wasser, indem sich Salze der letztern bilden.

Aus dem Borax z. B. eignet sich die Salicylsäure das trium und die Hälfte des Bors an; letzteres tritt in Form Boryl an Stelle von Wasserstoff, ähnlich wie das Antimony Brechweinstein. Das Borylsalicylat schießt beim Eindam einer Lösung von Borax mit Salicylsäure in Verbindung Natriumsalicylat in Krystallwarzen an:



In wenig Wasser lösen sich die letztern zu einer s *bittern*, Lakmus röthenden, Curcuma bräunenden Flüssig Mit mehr Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Sa säure, doch behält das Filtrat den bittern Geschmack, wel sofort auftritt, wenn Salicylsäure in Boraxlösung eingetr wird.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich reine Sa säure ohne Färbung und wird durch Wasser wieder rein v ausgefällt; ein unreines Präparat färbt die Schwefelsäure.

Salicylsäure wird aufgenommen vom doppelten Gev Aether und absolutem Alcohol bei 15°; sie ist ferner reich

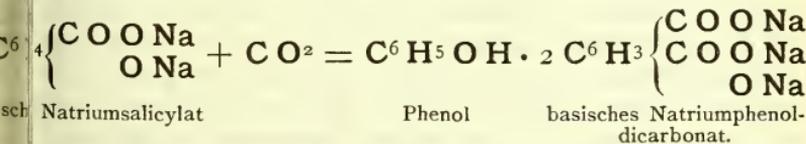
lich in Aceton, Methylalcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, der Wärme auch in Glycerin, ätherischen und fetten Phenol. Ihre Alkalisalze krystallisiren, zersetzen sich aber in wässriger Lösung unter Braunfärbung; neutrale Lösungen werden in Lösungen von Blei und Silber krystallinische Niederschläge.

Die Salicylsäure zeigt wie das Phenol fäulnisswidrige Wirkung und vermag Gärungsprocesse aufzuhalten oder zu verhindern. Diese Eigenschaften gehen den Salzen der Salicylsäure über; auch Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, obwohl nicht mit Salicylsäure isomer, besitzen jenes Vermögen nicht. In der medicinischen Anwendung empfiehlt sich nicht die sublimirte Salicylsäure.

Prüfung. Derselben kann sich etwas Phenol beimischen, welches durch die geringe Anwesenheit an seinem Geruche kenntlich ist. Sehr geringe Mengen Phenol lassen sich erstens in der Art nachweisen, dass man eine Salze mit wenig Glycerin durchfeuchtet, wiederholt mit kleinen Mengen warmen Wassers schüttelt und aus dem Filtrat durch Erhitzen die Kälte noch etwas Salicylsäure auskrystallisiren lässt. Das Phenol bleibt dann gelöst und kann mittelst Ammoniak durch Erhitzen (§ 103) erkannt werden. Wird zweitens die zu prüfende Salicylsäure mit schwach erwärmter Sodalösung neutralisirt und nach der Abkühlung mit Aether geschüttelt, so geht das Phenol in letztern über.

Die Salicylsäurelösung wird durch Brom weisse Bromsalicylsäure $C^6H^3Br \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$ gefällt und in salicylsaurem Ammonium keine Färbung hervorgerufen. Es scheint, dass sublimirte Salicylsäure bei der Aufbewahrung allmählich in Kohlensäure und Phenol zerfallen kann, daher die Prüfung auf letzteres nicht unterbleiben darf.

Die Salicylsäure liefert zwei Classen von Salzen, neutrale basische; in den letztern ist auch der Wasserstoff des Natriumsalicylats durch Metall vertreten, in den neutralen nur der Wasserstoff der Gruppe COOH. Wird das oben erwähnte basische Natriumsalz kurze Zeit bei 400° einem Kohlensäurestrome ausgesetzt, so geht es in das Salz der *Phenoldicarbonsäure* über:



Bei dieser Uebersetzung entsteht auch, besonders wenn die Temperatur 380° überschreitet, etwas *Phenoltricarbonsäure* $C^6H^2 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ OH \end{cases}$

deren Salze vier verschiedenen Classen angehören, je nach 1 bis 4 Wasserstoffatome durch Metall verdrängt werden.

Geschichte. Der Apotheker PAGENSTECHER in Bern entdeckte 1834 durch Destillation der Blüten von *Spiraea Ulmaria* erst das Salicylaldehyd und theilte es LÖWIG mit, welcher dasselbe durch Salpetersäure zu (unreiner) Salicylsäure destillirte und diese 1839 auch aus dem *Spiraea*öle abschied. dem er das Oel mit Kali schüttelte und das Gemenge Kalium-Salicylaldehyd und salicylsaurem Kalium mit Schwefelsäure destillirte, erhielt er nämlich zuletzt ein Sublimat von Salicylsäure. Diese lässt sich den Blüten der *Spiraea* sogleich durch Aether entziehen, nicht aber Salicylaldehyd, welches in Aether leicht löslich ist, also, wie LÖWIG zeigte, nicht fertig gebildet in den Blüten vorhanden sein kann.

Inzwischen war 1838 durch PIRIA aus Salicin „Hydrogène de salicyle“ dargestellt und von DUMAS als identisch mit dem Salicylaldehyd des *Spiraea*öles erkannt worden. Als PIRIA das Salicylhydrür durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure (acide salicylique) überführte, fanden sowohl DUMAS als LÖWIG dasselbe übereinstimmend mit der aus dem *Spiraea*öle erhaltenen.

PROCTER erkannte 1842 die Salicylsäure im Oele von *Gaultheria procumbens* und 1843 in der Rinde der *Betula lanata*. CAHOURS, mit PROCTER's Versuchen bekannt, wies 1843 nach, dass ersteres grösstentheils Salicylmethylester ist. Die feine, mässige Bereitung der Salicylsäure aus Phenol lehrte KÖHLER 1874 und führte dieselbe als fäulnisswidrig in die Praxis ein.

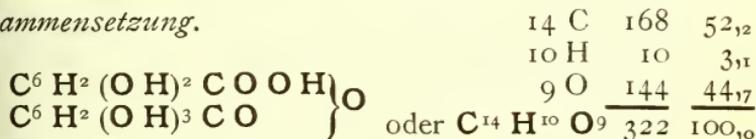
§ 109. GERBSÄURE. — ACIDUM TANNICUM.

Vorkommen. In den Galläpfeln jüngerer Triebe der ozeanischen Eichenart *Quercus lusitanica* WEBB, var. *infectoria* bildet sich dieselbe Gerbsäure, welche in China und Japan in einem entsprechenden Gebilde auf den Blattstielen von *Quercus semialata* MURRAY entsteht. In *Rhus coriaria*, dessen Blätter und Zweigspitzen im Gebiete der Mittelmeerflora unter dem Namen Gerber-Sumach gesammelt und vielfach auch zum Färben verwendet werden, findet sich die gleiche Gerbsäure, sonst ist diese *Gallusgerbsäure* nicht allgemeiner verbreitet.

Darstellung. Als zweckmässigster Rohstoff dienen eben genannten chinesischen (oder japanischen) Gallen, welche bis 70 pC Gerbsäure liefern und gewöhnlich billiger sind,

durchschnittlich ziemlich ebenso reichhaltigen, doch oft weit
 er Eichengalläpfel, die sogenannten Aleppo-Gallen. 8 Th.
 werden gröblich gepulvert, in einem Verdrängungsappa-
 rat wiederholt mit je 12 Th. Aether und 3 Th. Weingeist aus-
 gewaschen und die vereinigten Flüssigkeiten mit $\frac{1}{3}$ Volum Wasser
 geschüttelt. Die wässerige Schicht enthält den grössten Theil
 der Gerbsäure, während gefärbte Stoffe, Harz und Fett haupt-
 sächlich in dem aufschwimmenden Aether gelöst bleiben. Der-
 gleichen Unreinigkeiten lassen sich der untern wässerigen Schicht
 wieder entziehen, wenn man sie aufs neue mit Aether
 geschüttelt. Die wässerige Lösung im Wasserbade abge-
 dampft hinterlässt die Gerbsäure; auch die ätherische Schicht
 hinterlässt beim Abdestilliren des Aethers noch Gerbsäure, doch von
 grosserer Reinheit.

Zusammensetzung.



Die obige Structurformel entspricht dem Verhalten der
 Säure, darf aber noch nicht als sicher festgestellt erachtet
 werden.

Eigenschaften. Farbloses, geruchloses Pulver oder lockere,
 krümelige, doch immer amorphe, am Lichte gelblich werdende
 Masse. Bei weniger sorgfältiger Darstellung bietet die Gerb-
 säure stärker gelbliche Färbung und Geruch dar. Lakmus wird
 von Gerbsäure geröthet; sie löst sich in 6 Theilen Wasser,
 Glycerin und in 0,6 Weingeist, in Aether nur, insofern der-
 selbe Wasser oder Alcohol enthält. In reinem Aether, Schwefel-
 äther, Chloroform, Benzol und den flüssigen Ethanen
 unlöslich, in ätherischen Oelen ist die Gerbsäure nicht löslich;
 in fetten Oelen jedoch bildet das Bittermandelöl eine Aus-
 nahme, indem es Gerbsäure zu lösen vermag.

Die wässerige Lösung schmeckt stark zusammenziehend;
 in sehr verdünnten alkalischen Auflösungen färbt sie sich an-
 fangs gelblich, bald grün, mit Kalkwasser jedoch blau, mit Baryt-
 wasser blaugrün. Viele Salzlösungen und Mineralsäuren schlagen
 bei genügender Concentration die Gerbsäure aus ihren Auflösungen
 nieder. Aus den Salzen der Schwermetalle und der Alkaloide
 werden durch Gerbsäure unlösliche amorphe Salze (Tannate)
 gefällt. Frische verdünnte Auflösungen von Eisenvitriol und
 von Gerbsäure mischen sich ohne Veränderung, aber sehr bald
 tritt violette Färbung ein und allmählich entsteht ein blau-
 schwarzer Niederschlag, welcher sich in der Flüssigkeit sehr

lange schwebend erhält (Tinte). Setzt man dem Gemisch von Eisenvitriol und Gerbsäure essigsäures Natrium zu, so steht eine sehr starke violette Fällung und die Flüssigkeit klar und entfärbt sich.

Mit verdünnten Ferrisalzen gibt Gerbsäurelösung eine sehr blaue, klare Flüssigkeit, welche sich rasch grünlich färbt, wenn einen Niederschlag fallen lässt; das Eisenoxydsalz wird gleichzeitig zu Oxydulsalz reducirt. Alle diese Reactionen lassen Gerbsäure, ganz besonders in alkalischer Lösung, als sauerstoffbegierige Substanz erkennen.

Die in Wasser löslichen Salze der Vanadsäure sind die einzigen Metallverbindungen, welche ausser den Ferrisalzen Gerbsäure dunkel gefärbte Lösungen und Niederschläge geben; letztere entstehen selbst in concentrirten Vanadatlösungen rasch und sehen blauschwarz oder braun aus.

Auflösungen von Stärkemehl, Eiweiss, Alkaloïden, Indulin werden durch Gerbsäurelösung gefällt. Der letztere Niederschlag widersteht der Fäulniss nicht; die Gerbsäure der Gallenlösung ist in der That nicht brauchbar zur Darstellung von Ledern.

1 Th. gepulvertes Jod gibt mit einer Lösung von 7 Th. Gerbsäure in 50 Wasser eine trübe, rothbraune Flüssigkeit, welche ohne Abscheidung von Jod verdünnt werden kann. In Stärkemehllösung keinen blauen Niederschlag hervorrufen.

Setzt man einer selbst sehr verdünnten, wässerigen Lösung der Gerbsäure Chlorwasser oder Jodwasser und hierzu ein wenig Ammoniak oder Boraxlösung zu, so nimmt die Flüssigkeit vorübergehend prächtig rothe Farbe an. Höchst verdünnte Gerbsäurelösung mit Jodwasser versetzt, bis sie roth wird, geht in blau über, wenn man Kalkwasser zugeibt.

Die Gerbsäure stellt sich als eine einbasische Säure dar, deren Salze jedoch nicht gut characterisirt sind, weil die Salze sehr leicht der Zersetzung unterliegt. Ausser dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe COOH sind noch 5 weitere H-Atome durch Blei vertretbar, so dass die Gerbsäure zugleich sechswerthig und einbasisch erscheint.

Prüfung. Beim Verbrennen der Gerbsäure, das in offener Schale ziemlich rasch erfolgt, darf kein wägbarer Rückstand bleiben; eine geringe Spur Asche hinterlassen fast alle Soßen eine käuflicher Säure.

Die wässerige Lösung muss fast völlig klar und farblos sein und darf durch Alcohol nicht getrübt werden, auch nach Zusatz von Aether. Wasserfreier Aether wirkt nicht auf trockene Gerbsäure; fügt man wenig Wasser zu, so trennt sich der Aether von der wässerigen Säurelösung.

Andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren scheiden sich von der Gallusgerbsäure dadurch, dass s verdünnten Auflösungen von Ferrisalzen grüne Lösunge Niederschläge und bei der trockenen Destillation nicht e hydroxybenzol, sondern *Pyrocatechin* $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ ein drei Dihydroxybenzole, liefern. Obwohl erst bei 240 dend, geht dasselbe doch mit Wasserdämpfen sehr le genügender Menge über, um mit verdünntem Eisenchlorid gewiesen werden zu können.

Dergleichen *eisengrünende Gerbstoffe* kommen z. in der Eichenrinde, in den Chinarinden, Rhabarber, Ra in manchen Pflanzen begleitet von *eisenbläuendem Ger*. In vielen Fällen, z. B. in der Granatwurzel, in den Blätte *Arctostaphylos Uva ursi*, in den Mandelschalen, schein eisenbläuender Gerbstoff enthalten zu sein. — Wie die grünen Gerbstoffe verhalten sich auch *Catechu* und zu Eisen.

Geschichte. Die Reaction der Gerbsäure, d. h. de äpfelauszuges auf Eisenlösung, war im Alterthum wohl b und wurde z. B. von PLINIUS schon benutzt, um Eisen in K vitriol (*Chalcanthum*) zu erkennen.

Die Säure der Gallen wurde 1793 durch DEYEUX un genauer durch durch SÉGUIN als eigenthümliche Verb erkannt; ihre Beziehungen zur Gallussäure sind (1852) STRECKER und 1872 durch H. SCHIFF erläutert worden.

XII. AETHERISCHE ÖLE.

§ 110.

Vorkommen. Gewinnung. Das Aroma der Pflanz in den meisten Fällen bedingt von stark riechenden, i selben fertig gebildeten Verbindungen, welche ätherisch flüchtige Öle heissen, wenn sie flüssig sind und als S tene oder Campherarten bezeichnet werden, wenn sie in Form auftreten; letztere sind immer krystallisirbar, vie selben allerdings geruchlos und geschmacklos. In einigen liefern für sich geruchlose Pflanzen, zuvor gehörig zerk und mit kaltem Wasser zusammengebracht, bei der Dest

riechende Öle, welche im lebenden Organismus nicht vorkommen, sondern erst durch den Zerfall anderer, von der Pflanze gebildeter Verbindungen entstehen. So geben die Blätter und Rinde des Kirschlorbeers, auch die bittern Mandeln, sowie noch andere Pflanzen und Pflanzentheile, Bittermandelöl, Rosenessigsamen das Senföl, die Rinde von *Betula lenta* L Winter-Weidenöl (Methylsalicylester).

Obschon die Siedepuncte aller hierher gehörigen Verbindungen beträchtlich höher liegen als 100°, so gehen sie doch leicht mit Wasserdämpfen über und werden meist durch Fractionation mit viel Wasser erhalten. Nur bei den Früchten von Citrus-Arten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel aus den besondern Zellen, in denen es enthalten ist, durch geschickten Druck herauszupressen, indem durch die Destillation die Feinheit des Geruches schon beeinträchtigt wird.

Durch Erhitzung sehr verschiedenartiger Stoffe ohne Wasser, sogenannte trockene Destillation, hatte die mittelalterliche Pharmacie und Chemie ätherische Öle bereitet, welche in den natürlichen Stoffen nicht vorhanden sind. Von solchen empirischen Ölen sind in der heutigen Pharmacie nur noch Sternsteinöl und das *Oleum animale aetherum* gebräuchlich.

Aus dem Gebiete der Kryptogamen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, ist noch kein ätherisches Öl bekannt. In den allermeisten phanerogamischen Familien, die Palmen vielleicht auch die Cynareen ausgenommen, treten hingegen ätherische Öle auf. Manche Familien, wie z. B. die Labiatae, die Aurantiaceen, Umbelliferae, Rutaceae, einzelne Abtheilungen der Synanthereae, die Abietineae, sind auffallend reich an ätherischem Öl. Für einzelne weitverbreitete ölreiche Pflanzen ist nachgewiesen, dass der Süden der Pflanze die Menge noch die Feinheit des Öles im Vergleich mit nördlichen Standorten begünstigt.

Sehr gewöhnlich lassen sich besondere Räume im Zellgewebe der Pflanzen als Sitz des ätherischen Öles erkennen, welches zwar in den verschiedensten Organen. Bei manchen Pflanzen, wie bei *Cinnamomum*, bei Citrus-Arten, bei Abietineen, bei Labiatae, zeigen sich die Öle verschiedener Organe einer und derselben Pflanze nicht identisch.

Die reichlichsten Mengen ätherischer Öle gewähren die Balsamigen alsame und Terpentine bekannten Gemenge von Harz und ätherischem Öl, auch die Gummiharze, z. B. *Copaiva*, *Myrra*, *Gurjunbalsam*, *Lärchenterpenthin*, *Elemi*, *Galbanum*. Sehr reichhaltig sind ferner die Gewürznelken, der Kümmel und andere Früchte von Umbelliferae, die Fruchtschalen der Citrus-Arten.

Bei der Destillation der ätherischen Öle gehen mitunter auch Fettsäuren mit über, so z. B. bei denjenigen der Labradurbeeren, der Muskatnuss, der Iriswurzel, des spanischen Pfefferminz. Diese geringen Mengen solcher Säuren mögen wohl von Estern herrühren, sei es, dass in den in Arbeit genommenen Pflanzen vorhandene Fette (Glycerylester) durch das siedende Wasser zerlegt werden, sei es, dass es sich hierbei um Ester der Reihe $C^n H^{2n+2} O$ (§ 26) handle, welche mit den Ölen übergehen. Werden solche Ester im Laufe der Destillation oder Rectification zersetzt, so nimmt das betreffende, vorher neutrale Öl eine saure Reaction an, so z. B. das Citronellöl, das Myrrhenöl, bei deren Rectification Wasser und Ameisensäure entstehen. In andern Fällen, z. B. bei Arnica-wurzel, rührt die saure Reaction von Isobuttersäure her.

Sonst pflegen Säuren als Bestandtheile ätherischer Öle in Folge von späterer Oxydation an der Luft aufzutreten, am auffallendsten im Zimmtöl, welches gelegentlich Zimmtsäure absetzt, und im Öle der bittern Mandeln und der Kirschchlorbäume, welche in Benzoesäure übergehen.

Den durch Pressung erhaltenen Ölen, wenigstens dem Bergamottöl, mischen sich geringe Mengen von Chlorophyll bei und die durch trockene Destillation gewonnenen Öle besitzen einen besonderen empyreumatischen Geruch dar.

Das Thierreich hat kein genaueres gekanntes ätherisches Öl aufzuweisen, obwohl manche thierische Stoffe dergleichen enthalten scheinen.

§ 111.

Eigenschaften. Geruch und Geschmack der ätherischen Öle entsprechen dem Aroma der Pflanzen, aus welchen gewonnen wurden, doch häufig mit einigem Unterschiede. Die Stearoptene sind farblos, ebenso die allermeisten flüssigen ätherischen Öle, jedoch zeigen sich sehr viele bei der ersten Abscheidung oder bei längerer Einwirkung der Luft unbestimmt gelblich, bräunlich oder tiefbraun und werden erst durch Rectification farblos erhalten. Manchen Ölen ist eine bläulich grüne, mehr oder weniger reine, oft durch braun verdeckte Färbung eigen. Derartige Öle geben z. B. *Artemisia Absinthium*, *Achillea Millefolium*, *Achillea moschata* WULFEN (Moschuskraut), der Wurzelstock von *Acorus Calamus*, die Blüthen der *Anthemis nobilis*, Blüthen und Wurzeln der *Arnica montana*, die Wurzel der *Artemisia vulgaris*, Wurzelstöcke von

Ascum canadense und *A. europaeum*, die Früchte von *Carum Carvi*, die Rinde von *Croton Eluteria* BENNETT (Cascarillrinde).

Das in den Ericaceen vorkommende Ericolin und das Pimpinin der Coniferen liefern durch Spaltung mit verdünnten Säuren Zucker und das grünblaue *Ericinol* $C^{10}H^{16}O$, welches schon in den Blättern z. B. von *Ledum palustre* vorhanden ist. Blaue Öle lassen sich ferner erhalten, wenn nachstehende Drogen oder die Öle derselben destillirt werden. Die Wurzel von *Ferula Sumbul* HOOKER (Euryangium), die Blüten von *Matricaria Chamomilla*, die Samen von *Nectandra Pichuv* (Pichurimsamen), das Kraut von *Pelargonium roseum* (Genium), von *Pogostemon Patschuli* PELLETIER, die Wurzel von *Valeriana officinalis* u. s. f.

Werden diese Öle der Destillation unterworfen, so erhält man anfangs farblose, dann bräunliche, endlich grünliche und später meist rein und satt blau gefärbte Antheile, welchen gewöhnlich oft wieder weniger gefärbte Tropfen folgen; auch das ein gelbe Öl der *Asa foetida* gibt einen blauen Antheil. Die schönste und prachtvoll blaue Farbe bietet besonders und zwar schon von vornherein das Öl der *Matricaria Chamomilla* dar, weniger wohl das Öl der Wurzel von *Pimpinella nigra* WILLD, ferner im höchsten Grade die durch trockene Destillation des *Asafoetida*-Harzes, des *Galbanum*harzes, des Harzes der *Sumbul*-Wurzel und des sogenannten aromatischen *Guaiak*harzes zu gewinnenden empyreumatischen Öle. Vermuthlich stimmen diese blauen Öle überein und entsprechen wohl der Formel $C^{10}H^{16}O$.

Einzelne grüne Öle verdanken ihre Färbung einem Gehalt an Chlorophyll; so besonders das *Bergamothöl*, welches durch Kali braun wird und bei der Rectification farblos übergeht. Die spectroscopische Prüfung, welche hier das Chlorophyll leicht erkennen lässt, zeigt auch in andern Ölen einen Gehalt an einem ähnlichen Stoffe.

Von schön gelber Farbe ist das *Curcumaöl*.

Wenige ätherische Öle sind fluorescirend, so z. B. das *Salaöl*, dasjenige von *Nigella sativa* L., das *Neroliöl*, der Theil des *Rautenöles*, der mit Bisulfiten verbindbare Theil des *Rautenöles*. Die ausgezeichnetste Fluorescenz wird in *Pfefferminzöl* hervorgerufen, wenn man es mit *Salpetersäure* schüttelt (§ 128). Bei der Rectification des *Citronellaöles* zeigt sich dasselbe in der Wärme, nicht in der Kälte, grünlich grau fluorescirend.

Die ätherischen Öle sind in verschiedenem Grade flüchtig; während die meisten sehr beweglich sind, zeichnen sich andere

durch Dickflüssigkeit aus, besonders solche, deren Zusammensetzung aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formeln $C^{15}H^{24}$ oder $C^{20}H^{32}$, nicht durch $C^{10}H^{16}$, ausgedrückt werden muss, so z. B. Copaivabalsamöl, Cubebenöl, Pappelknospöl, Pfefferöl, der specifisch leichtere Antheil des Nelkenöles, Öl des Weihrauchs. Auch die Rückstände, welche bei Rectification der verschiedensten ätherischen Öle erhalten werden, sind durch Dickflüssigkeit ausgezeichnet; dieselben scheiden sich durch Verdichtung mehrerer Molecüle, sogenannte Polymerisation, zu entstehen.

Die ätherischen Öle sind, etwa mit Ausnahme des Oeles der Spiraea Ulmaria, an sich nicht von saurer Reaction, sondern mischen sich manchen bei der Destillation geringe Mengen organischer Säuren bei und viele sind fähig, bei längerem Verweilen an der Luft Sauerstoff aufzunehmen und erlangen so oft saure Reaction. Das Baldrianöl verdankt dieselbe der Baldriansäure, das Pelargoniumöl der Pelargonsäure $C^9H^{18}O$.

Das specifische Gewicht der so sehr zahlreichen Öle, deren Zusammensetzung C^5H^8 und den Multipeln dieser Formel ist geringer als das des Wassers und schwankt zwischen $0,980$ und $0,980$. Von den in der Natur vorkommenden sauerhaltigen Ölen besitzen einige wenige ein höheres specifisches Gewicht als das Wasser, z. B. das Öl von Asarum europaeum ($1,018$), das Nelkenöl, Zimmtöl, das Safrol ($1,114$ bei 0° , im flüssigen Zustande). Das Öl der Petersilienfrüchte theilt sich bei 15° in einen leichtern aufschwimmenden und einen in Wasser sinkenden Antheil von $1,114$ spec. Gew. Das Öl der Arnica sinkt in Wasser von 0° bis 15° und schwimmt auf wärmerem Wasser. Endlich sind auch Senföl ($1,017$ bis $1,020$), Bittermandelöl ($1,040$ bis $1,070$), Gaultheriaöl ($1,173$) schwerer als Wasser.

Das specifische Gewicht des Camphers fällt bei 0° beinahe fast genau mit dem des Wassers zusammen und ist bei 15° Temperatur etwas geringer als dieses. Die übrigen festen ätherischen Öle (Stearoptene) sind etwas schwerer als das Wasser. Das Safrol ($C^{10}H^{10}O^2$ aus Sassafrasöl) z. B. bei $6^\circ = 1,245$ wohl eines der schwersten.

Der Schmelzpunkt der Stearoptene ist sehr verschieden. Das Safrol schmilzt bei 9° , Menthol bei 42° , Thymol bei 104° , das Stearopten des Maticoöles bei 104° , gewöhnlicher Campher bei 175° , Borneocampher bei 198° .

Der Siedepunkt einzelner Sorten Terpenthinöl liegt beinahe höher als 150° ; nur das Senföl siedet noch um 2 Grade

grig, die andern ätherischen Öle höher. Eine ganze Anzahl
 nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzten Öle siedend
 bei Temperaturen zwischen 156° und 175° , während die Öle
 von der Formel $C^{15}H^{24}$ und $C^{20}H^{32}$ bis gegen 300° erhitzt
 werden müssen, um zu vollem Kochen zu gelangen.

Der Siedepunkt der sauerstoffhaltigen Öle und der Stearoter
 liegt höher als der der Öle $C^{10}H^{16}$, z. B. für Carvol bei
 25 Thymol 230° , gewöhnlichen Campher 204° , Menthol 212° ,
 Borneocampher 216° , Safrol bei 233° .

Bei der Destillation ohne Wasser steigt der Siedepunkt
 der ätherischen Öle fortwährend; sie erleiden zum grossen Theil
 eine Verdichtung und der Geruch des Destillates sowohl als des
 Rückstandes pflegt verschieden zu sein von dem des ursprünglichen
 Öles.

Die nicht Sauerstoff enthaltenden ätherischen Öle scheinen
 mit sehr wenigen Ausnahmen *Rotationsvermögen* zu besitzen;
 sie lenken die Polarisationssebene nach rechts, andere nach
 links ab. Sehr stark links dreht das französische Terpenthinöl
 und besonders auch das Öl der Zapfen von *Abies pectinata*
 De, ferner das Öl des Patchulikrautes und das der Blätter
 von *Eucalyptus amygdalina* LABILL. Fast scheint es, als seien
 in der Natur zahlreicher vorhanden als rechts drehende
 Öle.

Nach rechts wird die Polarisationssebene abgelenkt durch
 das amerikanische Terpenthinöl, das Öl der Dillfrüchte (*Anethum
 graveolens* L), am stärksten wohl durch das Carven (§ 126).

Unter den Ölen der Abietineen, der Citrus-Arten, der
 Eucalypten kommen linksdrehende und rechtsdrehende vor;
 ebenso gibt es Carvol, Campher und Borneol von beiden Richtungen
 des Drehungsvermögens.

Das Rotationsvermögen fehlt den sauerstoffhaltigen Bestandtheilen
 des Nelkenöles, Gaultheriaöles, Zimmtöles, Sassafrasöles,
 Anisöles, Thymianöles, Cyminumöles, während die in diesen
 Ölen neben Eugenol, Salicylsäuremethylester, Zimmtaldehyd,
 Safran, Anethol, Thymol, Cuminol, in untergeordneten Mengen
 vorhandenen Kohlenwasserstoffe die Polarisationssebene obwohl
 nur schwach abzulenken vermögen. Auch Bittermandelöl und
 Sassafrasöl sind optisch unwirksam. Dasselbe gilt von der
 wässrigen Lösung des Terpins (§ 319). Auch die Verbindung
 $C^{10}H^{16}$ lässt sich in flüssiger, nicht drehender Form darstellen,
 z. B. durch Destillation der Verbindung $C^{10}H^{16}HCl$ mit
 Baryt.

Die Öle indischer Gräser, z. B. das Citronella-Öl von dropagon Nardus I., lenken die Polarisationssebene bisweilen nicht ab, weil ihre Bestandtheile in entgegengesetzter Richtung drehen. Waltet nun nicht einer derselben vor, so erscheint das rohe Öl optisch unwirksam, gibt aber bei der Rectification links und rechts drehende Antheile.

Künstlich dargestelltes Cymen (Cymol) dreht nicht, während das in der Natur vorkommende, wenigstens das Römisch-Kümmelöl (Cyminumöl) vorhandene Cymen rot dreht. Das Öl der Ajowan-Früchtchen, von *Ammi copticum* (Ptychotis DC) besitzt kein Rotationsvermögen.

Da die ätherischen Öle Gemenge verschiedener Substanzen sind und selbst die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden sich nicht als homogene Körper erweisen, so ist nicht zu erwarten, dass das Öl einer bestimmten Pflanze in dasselbe Rotationsvermögen darbiete.

§ 112.

Zusammensetzung. Viele ätherische Öle sind nach der Formel $C^5 H^8$ zusammengesetzt, jedoch sprechen die Dampfdichten und andere zum Theil bereits (§ 111) angedeutete Verhältnisse dafür, dass den einen die Formel $C^{10} H^{16}$ zukommt, andere durch $C^{15} H^{24}$ oder $C^{20} H^{32}$ ausgedrückt werden müssen, manche sind Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe. Die meisten dieser hierher gehörigen Öle werden von metallischem Natrium angegriffen, scheinen also doch von oft gewiss sehr geringen Mengen sauerstoffhaltiger Öle begleitet zu sein. Nach der Formel $C^5 H^8$ sind auffallender Weise auch Gutta Percha, Kautschuk und der in absolutem Alcohol unlösliche Theil des Dammarharzes procentisch zusammengesetzt.

Manche der Öle $C^{10} H^{16}$ verbinden sich mit trockenem Chlorwasserstoff zu Krystallen $C^{10} H^{16} H Cl$ oder $C^{10} H^{16} 2 H Cl$, die Öle $C^{15} H^{24}$ und $C^{20} H^{32}$, aber auch manche von der Formel $C^{10} H^{16}$ liefern nur flüssige Chlorwasserstoffverbindungen. Stearoptene zerfließen in trockenem Chlorwasserstoff und lassen ihn an der Luft wieder, ohne sich verändert zu haben, und werden meist durch trockenes Chlorwasserstoffgas einmal gefärbt, während die flüssigen Öle durch dasselbe eine dunkle Färbung tiefer zersetzt werden.

Unter den bei Terpenthinöl hervorgehobenen Umständen verbinden sich auch manche, vermuthlich wohl alle Öle $C^{10} H^{16}$ nicht die übrigen procentisch gleich zusammengesetzten, sondern $3 O H^2$ zu einem wohl in allen Fällen identischen Körper,

erin, welches auch in der Natur, z. B. in Stämmen von *Brybalanops aromatica* GÄRTN., in californischen Fichten, vorkommt und sich gelegentlich aus dem Öle von *Ocimum Basilicum* L absetzt.

Ein anderes Hydrat, nämlich $C^{15}H^{24} + OH^2$, stellt das *ubensteinstearopten* dar; aus *Elemi* lassen sich gewinnen das *myrin* $(C^5H^8)^5O H^2$ und das *Bryoidin* $(C^5H^8)^4 3 O H^2$. Viele ätherische Öle liefern mit Leichtigkeit jenes erste krystallirte Hydrat, z. B. das *Rosmarinöl*, *Citronöl*, die *Kohlenwasserstoffe* des *Dillöles*, des *Cajuputöles*, andere Öle, obwohl nicht der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechend, wie etwa das *Elemiöl*, sind dazu weniger geneigt. Doch kommt man auch hier zum Ziel, wenn man das Öl in dünner Schicht auf der verdünnten Säure ausbreitet, wie hiernach p. 320 bei *Terpenthinöl* angegeben.

In einigen Ölen, z. B. in denen von *Cicuta virosa* L., *Eucalyptus amygdalina* LABILL., *Thymus vulgaris* L., *Cuminum cyminum* L., *Monarda punctata*, kommt auch *Cymen* (*Cymol*), von welchem mit dem aus den Ölen $C^{10}H^{16}$ künstlich gewonnenen *Cymol* übereinstimmt; es verbindet sich weder mit HCl noch mit OH^2 zu Krystallen, liefert dagegen mit rauchender *Schwefelsäure* die krystallisirbare zerfließliche *Cymensulfonäure* $C^{10}H^{13}SO^3H$.

Abgesehen von diesen *Kohlenwasserstoffen* von den Formeln C^5H^8 und C^5H^8 ist im *Rosenöl* noch ein dritter *Kohlenwasserstoff* (§ 120) getroffen worden, welcher zugleich ein nicht sauerstoffhaltiges *Stearopten* darstellt.

Viele Öle sind Gemenge von *Kohlenwasserstoffen* $(C^5H^8)^n$ mit sauerstoffhaltigen Ölen; man pflegt die Namen der erstern auf *yl*, die der letztern auf *ol* endigen zu lassen; *Kümmelöl* besteht der Hauptsache nach aus *Carvol* $C^{10}H^{14}O$ und *Thymianöl* aus *Thymol* und *Thymen*. Demselben ist auch das *Cymol* als *Cymen* zu bezeichnen, um so mehr als es auch künstlich aus sauerstoffhaltigen Ölen und *Campher* gewonnen werden kann (§ 134).

Die sauerstoffhaltigen Öle und *Stearoptene* zeigen sehr verschiedene Zusammensetzung; in den meisten ist nur 1 At. Sauerstoff vorhanden, z. B.:

$C^{10}H^{12}O$ *Anethol*,

$C^{10}H^{14}O$ *Carvol*, *Carvacrol*, *Thymol*, *Myristicol*, *Eucalyptol*, *Cuminalcohol*, *Safranöl* (durch Spaltung des *Polychroits* entstehend),

$C^{10}H^{16}O$ gewöhnlicher *Campher*, Öle von *Mentha Pulegium* und *Artemisia Absinthium*, *Citronellol*

(von *Andropogon Nardus* L.), Stearopten
Öles von *Chrysanthemum Parthenium* P.
Caryophyllin, Alantcampher und Alantol, Ur-
aus Arctostaphylos und Epacris.

C¹⁰ H¹⁸ O Blumeacampher, Corianderöl, Borneocampfer,
Cajuputol, Wurmsamenöl, Bernsteincampher,
Theil des indischen Grasöles von Andropogon,
Öl von *Osmitopsis asteriscoides* CASS.

C¹⁰ H²⁰ O Menthol.

C¹⁵ H²⁶ O Stearopten des Patchuliöles.

C²⁸ H⁴⁸ O Stearopten des Porsches, *Ledum palustre* L.

Sauerstoffreicher sind Safrol C¹⁰ H¹⁰ O², Cubebin C¹⁰ H¹⁰
Petersiliencampher C¹⁰ H¹⁴ O⁴, Primulastearopten C²² H²⁴ O²¹

Ihrer chemischen Natur nach sind wenige Öle *Aldehyde*,
so das Bittermandelöl C⁶ H⁵.COH; die Hauptbestandtheile
Zimmtöles (§ 124), des Römisch Kümmelöles (von *Cuminum*
Cyminum L.) und des Spiraeaöles gehören gleichfalls in die
Classe von Verbindungen, welche sich mit den Bisulfiten
Alkalimetalle zu Krystallen vereinigt. In einigen andern ä-
therischen Ölen kommen Aldehyde in untergeordneter Menge,
z. B. im Pfefferminzöl, im Ilang-Ilang-Öle (vergl. bei Benzol-
säure § 106), im Citronellaöl.

Im Öle der Raute findet sich ein ebenfalls mit Bi-
sulfiten zusammenkrystallisirender Körper, Nonylmethyl-
C⁹ H¹⁹ COCH³, welcher jedoch in die Classe der *Ketone* geh-
ört, die durch Austritt von H² aus secundären Alkoholen (§ 105)
in ähnlicher Weise entstehen, wie die Aldehyde aus den
primären Alkoholen.

Es scheint, dass auch wohl primäre *Alkohole* in gerin-
ger Menge in ätherischen Ölen vorkommen. Das Menthol bildet
das Beispiel eines vermuthlich secundären Alkohols.

In manchen ätherischen Ölen finden sich auch *Ester*, z.
Salicylsäuremethylester C⁶ H⁴ $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ im Öle der *Gaultheria*
procumbens (§ 108), Butylester und Amylester der Ac-
etic Säure und der Baldriansäure im Öle des *Ledum palustre*,
der Römischen Kamille, Methyläther des Thymohydrochirons
(§ 125) im Arnicaöle. Die Öle der Früchte von *Heracleum*
giganteum HORTOR. und *H. Sphondylium* L. enthalten eine ge-
wisse Reihe von Hexylestern und Octylestern der Fettsäuren, z.
der Capronsäure, Caprinsäure, Laurinsäure; Aethylbutyrat
scheint sich in den genannten Früchten, so wie in denjeni-

von *Pastinaca sativa* L. und *Anthriscus Cerefolium* HOFFM.
 t den.

Unter den Bestandtheilen des Öles von *Lepidium sativum* L.
 und *Tropaeolum majus* L. ist die Verbindung C^8H^7N als
 Nitril der Phenyllessigsäure $C^6H^5.CH^2.CO.OH$ erkannt wor-
 den. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, entwickelt dasselbe
 Ammoniak und aus der Flüssigkeit wird durch Salzsäure Phe-
 nyllessigsäure gefällt. Im Öle von *Nasturtium officinale* R.
 kommt C^9H^9N , das Nitril der Phenylpropionsäure
 $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.OH$, vor.

Die *Cyanüre* sind unter den ätherischen Ölen ferner vertreten
 durch das Senföl und das Löffelkrautöl, welche sich wie das Knob-
 lauchöl durch hohen Schwefelgehalt auszeichnen. Letzteres gilt
 als vom Öle der *Asa foetida*, dessen Zusammensetzung nicht
 bekannt ist; es ist linksdrehend und gibt schon in der Kälte Schwefel
 und Quecksilber ab, was bei Senföl nicht der Fall ist.

Ein vereinzelttes Beispiel eines *Alkylsulfids* bietet das Öl
 des Knoblauchs, das Allylsulfid $\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ C^3H^5 \end{matrix} \right\} S$ dar, welches auch
 in Zwiebeln und in einigen Cruciferen vorkommt.

Verbindungen aus der Classe der *Phenole* treten als Haupt-
 bestandtheil auf in den Ölen von Anis, Sternanis, Fenchel,
 Estragon, Gewürznelken, Thymian und sind auch in geringer
 Menge nachzuweisen in den Ölen von Calmus, Kümmel, Sassa-
 parasinsofern als sich aus denselben durch fractionirte Destilla-
 tion Antheile abscheiden lassen, welche durch weingeistiges
 Eisenchlorid violett oder grün gefärbt werden.

§ 113.

Durch den Einfluss von Luft und Licht, sowie auch durch
 die Destillationswärme erleiden die ätherischen Öle, abgesehen
 von den schon erwähnten Beispielen von Sauerstoffaufnahme
 beim Mandelöl und Bittermandelöl, Veränderungen, welche als *Ver-
 änderung* bezeichnet zu werden pflegen. In der That nehmen
 sie dabei dickflüssige Consistenz an und werden endlich sehr
 zäh beinahe fest. Doch sind die hierbei eintretenden Vor-
 gänge noch nicht genau erkannt; keines der so entstandenen
 sogenannten Harze scheint mit einem in der Natur vorkommen-
 den Harze übereinzustimmen.

Die Verharzung der Öle erhöht ihr specifisches und ihren Siedepunkt und vermehrt auch den Rückstand bei der Rectification der Öle erhalten wird.

Die *Mischbarkeit* der flüssigen ätherischen Öle mit Flüssigkeiten wird durch die Verharzung ebenfalls sehr vermindert. Wasser, das mit ätherischen Ölen oder Stear geschüttelt wird, nimmt meist in hohem Grade Geruch und Geschmack an, obwohl keines derselben reichlich in Wasser löslich ist. Bittermandelöl und Senföl, welche zu den am wenigsten von Wasser auflösbaren Ölen gehören, erfordern mehrere hundert Theile desselben zur Auflösung. Umgekehrt vermögen die ätherischen Öle eine kleine Menge Wasser zu lösen, welche sich bei der Rectification durch Spritzen verräth. — Aether und Aetherarten, Eisessig, die Alcohole, Chloroform, fette Öle lösen mit Leichtigkeit die ätherischen Öle auf. Das Lösungsvermögen des Alcohols mindert sich mit seinem Wassergehalte; in gewöhnlichem Alcoholgeiste von 0,832 sp. G. sind manche der nicht sauerstoffhaltigen Öle, sowohl von der Formel $C^{10}H^{16}$ als die der Formel $C^{10}H^{14}O$ wenig löslich, so das Terpenthinöl, Wachholderöl, Cinnamonöl und Cubebenöl. Diese mischen sich dagegen in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, was besonders bei Nelkenöl, Pelargoniumöl, Zimmtöl, Bittermandelöl und noch bei vielen andern Ölen in geringerm Grade der Fall ist.

Manche ätherische Öle geben mit concentrirten Mineralsäuren eigenthümliche Färbungen, welche in einigen Fällen zur Characterisirung der Öle dienen können. Es ist meistens eine gelbe oder braune Färbung, die hierbei eintretenden Zersetzungen durch die Zugabe von Wasser zu prüfen des Öles mit Schwefelkohlenstoff zu verhindern. Auffallende derartige Färbungen sind hiernächst bei Baldrianöl, Anisöl, Pfefferminzöl, Majoranöl angeführt. Bei gehöriger Vorsicht, ohne Färbung durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, während sich die übrigen Öle selbst stark färben.

Diejenigen Öle, welche Phenole enthalten, werden durch Eisenchlorid gefärbt; eine wie es scheint nicht bedingte sehr schöne rothe Farbe nimmt das Öl der inneren Rinde von *Galipea Cusparia* ST. HIL. mit Eisenchlorid an.

In Betreff der chemischen Natur der Öle sind, wie oben angedeutet, folgende Versuche in vielen Fällen geeigneter zur Aufklärung zu geben:

1. Beim Schütteln mit gesättigter Auflösung von Kaliumbisulfit vereinigen sich die Aldehyde und Ketone zu Krystallblättchen.

. Mit Salpetersäure geht Zimmtaldehyd eine feste Verbindung ein (vergl. Zimmtöl).

. Mit manchen Ölen der Formel $C^{10}H^{16}$ liefert trockener Wasserstoff krystallisirbare Verbindungen, oft erst, wenn sie mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig oder Chloroform verdünnt sind. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff verhalten sich ähnlich.

. Durch *Atzlaug*e, am besten alcoholische, werden Öle zertrüffelt, welche als Bestandtheil oder als Begleiter Säuren, Alkohole oder Phenole enthalten. Das Ammoniak wirkt weit mehr auf die beiden letzten Classen von Verbindungen. Öle, welche zu der Classe der Nitrile gehören (§ 315), zerfallen beim Kochen mit weingeistigem Natron Ammoniak liefern das Natriumsalz der dem Nitril entsprechenden Säure.

. Concentrirte *Schwefelsäure* verbindet sich zu festen Verbindungen mit dem Thymol und dem Cymen.

. Mit *Schwefelwasserstoff* liefert das Carvol zwei Verbindungen (§ 126).

Verfälschungen. Der hohe Preis mancher ätherischen Öle gibt Anlass zu Fälschungen, deren Erkennung oft dadurch erschwert wird, dass wenigstens die sauerstoffhaltigen Öle in Gemenge und ausserdem leicht Veränderungen unterworfen sind. Als Zusatz zu ätherischen Ölen eignen sich fremde Körper weit weniger als die Verdünnung theurer Öle billige. In ersterer Beziehung können Alcohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff genannt werden, deren Siedepuncte so viel tiefer liegen als die der ätherischen Öle, dass die Flüssigkeiten leicht in genügender Reinheit abzudestilliren und erkannt werden zu können. Dasselbe gilt auch von flüssigen Ethanen (Benzin aus Petroleum), sofern ihre Siedepuncte tief genug liegen. Höher siedende derartige Benzine würden die Mischbarkeit der ätherischen Öle mit Weingeist sowie ihr Aroma beeinträchtigen.

Der Zusatz anderer ätherischer Öle gibt sich in manchen Fällen durch Vergleichung des Drehungsvermögens zu erkennen; Anisöl, Zimmtöl, Sassafrasöl, Rosenöl z. B. besitzen ein nur unbedeutendes Drehungsvermögen, welches durch Zusatz drehender Öle leicht sehr erhöht werden würde. Senföl und Bittermandelöl besitzen gar kein Drehungsvermögen. Die diesen Eigenschaften ausgestatteten Öle aber zeigen dieselbe Drehung immer in genau gleichem Betrage, da sie entweder Gerüche oder doch leicht veränderliche Körper sind, so dass ein

unwandelbar bestimmtes Drehungsvermögen keinem roh zugeschrieben werden kann. Ferner gibt es z. B. links drehende und rechts drehende Terpenthinölsorten, ein bestimmter Zusatz derselben könnte daher so bemessen werden, dass das Drehungsvermögen des gefälschten Öles nach wie vor das gleiche wäre. Die Beobachtung des Drehungsvermögens ist hiernach nur unter besondern Umständen von Nutzen.

In Berücksichtigung des Gesamtcharacters der ätherischen Öle ist es demnach dringend zu empfehlen, die Beurtheilung derselben auf die genaue Vergleichung aller ihrer Eigenschaften mit denen einer authentischen oder doch erfahrungsgemäss brauchbaren Waare zu stützen. Zu diesem Zwecke sind dann namentlich auch die durch concentrirte Minerale hervorgerufenen Färbungen herbeigezogen werden.

Geschichte. Einige wenige ätherische Öle waren schon sehr früher Zeit bekannt, z. B. in Indien dasjenige des Sandelholzes von *Santalum album L.*, das auf Ceylon schon im Jahrhundert zum Einbalsamiren diente. In Europa wurden erst am Ende des XVI. Jahrhunderts manche wohlriechende ätherische Öle destillirt.

§ 114. TERPENTHINÖL. — OLEUM TEREBINTHINUM

Vorkommen. Der Harzsaft der Abietineen und Conifereen enthält ätherische Öle, welche fast immer nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt sind (eine Ausnahme bildet das stoffreiche Öl von *Thuja occidentalis*). Die in den Grotten gelangenden Kohlenwasserstoffe der Abietineen heissen Terpenthinöl.

Gewinnung. Die grösste Menge desselben wird in North Carolina aus dem Terpenthin der unter Colophonium genannten Sumpffichten gewonnen. In zweiter Linie wird auch Westfrankreich Öl von *Pinus Pinaster*; die Destillation wird befördert, indem man zu dem auf 135° erhitzten Terpenthin heisses Wasser tropfen lässt. Etwas Terpenthinöl wird auch in Oesterreich *Pinus Laricio* POIRET, in Russland und Schweden *Pinus silvestris L* und *Pinus Abies L excelsa DC*). Sogenanntes „Deutsches Terpenthinöl“ aus Russland eingeführte Sorte.

Zusammensetzung.

10 C	120	88,23	10 Vol. C Dampf	8,292
16 H	16	11,77	16 „ H „	1,107
$C^{10}H^{16}$	136	100,00	2 Vol. Terpenthinöldampf	9,399
			1 „ „	4,699

Die Hauptmenge der Terpenthinöle besteht aus Kohlenstoff von dieser Zusammensetzung, doch kommen darin sauerstoffhaltige Antheile (Hydrate?) in sehr untergeordneter Menge vor.

Eigenschaften. Frisch rectificirtes Terpenthinöl ist farblos, dünnflüssig, bei 15° bis 17° von 0,855 bis 0,865 sp. G. je nach der Sorte. Die Siedepunkte liegen zwischen 150° und 170° und erheben sich in einigen nicht im Grosshandel vorkommenden Terpenthinölen auf 175°. Frisch rectificirte Öle bläuen Lakmuspapier nicht, wohl aber die im Handel vorkommenden Sorten. Der Geruch ist je nach der Abstammung verschieden, bei americanischem und französischem Öle angenehm zu nennen. Es gehört zu den weniger leicht verdunstenden (0,830 sp. G.) löslichen ätherischen Ölen, indem von 5 bis 10 Theile bedarf.

Die Polarisationsebene wird durch das Terpenthinöl abgelenkt und zwar nach rechts durch die americanische Sorte und die der Fichte (*Abies excelsa*) und der Föhre (*Pinus sylvestris*). Linksdrehung bietet das französische von *Pinus Pinaster* dar. Der Dampf des Terpenthinöls besitzt ebenfalls Lösungsvermögen, was noch bei keinem andern Dampfe beobachtet ist, ausgenommen den des Camphers.

Längere Zeit, besonders bei Zutritt von Licht und Luft aufbewahrt, zeigt Terpenthinöl sehr beträchtliche Veränderungen. Es färbt sich gelblich, verdickt sich, geht nur noch zum Theil zum frühern Siedepunkte über, reagirt sauer und nimmt auch wohl einen andern Geruch an. Selbst das optische Verhalten scheint von diesen Einflüssen berührt zu werden. Hierin unterscheidet sich das Terpenthinöl, wie übrigens auch die andern ätherischen Öle Sauerstoff auf und besitzt dann manche der Eigenschaften zukommenden oxydirenden Wirkungen. Natrium reagirt unter Terpenthinöl bald mit einer braunen schmierigen Masse, ohne jedoch bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Einwirkung zu äussern.

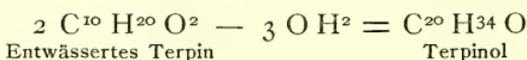
Das Terpenthinöl verbindet sich mit Wasser zu Krystallen von *Terpin* $C^{10}H^{16} + 3 OH^2$, welche sich in geringer Menge aus Terpenthinöl sublimiren, das mit Wasser in Berührung gestanden hatte und dann längere Zeit hindurch im Wasserbade erwärmt wird; ansehnliche Krystalle desselben

sind auch schon in der Natur, z. B. in Stämmen von c
nischen Fichten und in Dryobalanops (§ 134) getroffen w

In reichlichen Mengen wird das Terpin erhalten,
man den Eintritt des Wassers durch Alcohol vermittelt; G
wart von Säuren wirkt dabei ebenfalls günstig.

Stellt man 1 Th. Salpetersäure (1,20 spec. Gew.),
Weingeist (0,830) 4 Wasser und 8 Terpenthinöl in einer
räumigen Kolben in Zimmertemperatur zusammen, so ents
im Laufe eines oder zweier Jahre 18 pC vom Gewicht
Öles an Terpin in grossen wohl ausgebildeten und wen
färbten Krystallen des monoklinischen Systems. Je gr
die Berührungsfläche zwischen dem Öle und der untern v
rigen Schicht, desto rascher geht die Terpinbildung vor sich;
man z. B. eine Mischung von 1 Weingeist, 1 Salpetersäure, 4
penthinöl auf flachen Tellern ausbreitet, so erhält man sch
wenigen Tagen über 20 pC.

Das Terpin löst sich in alcoholischen und äthera
Flüssigkeiten, auch in kochendem Wasser und schiess
heissem Eisessig besonders schön an. Es ist geruchlos
schmeckt nur sehr schwach aromatisch. Durch Schme
bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur verli
Wasser; die so erhaltene Verbindung $C^{10}H^{16}(O$
 $= C^6H^8(OH)^2 \begin{cases} C^3H^7 \\ C H_3 \end{cases}$ ist unzersetzt in Nadeln sublim
Werden diese oder das Terpin mit mässig verdünnten Mi
säuren gekocht, so tritt das sehr wohlriechende *Terpinol*
ein bei 168° siedendes Öl von 0,852 spec. Gew.:



Trockenes Chlorwasserstoffgas, bis zur Sättigung in Te
thinöl geleitet, das mit dem doppelten Volum Schwefelk
stoff verdünnt ist, verbindet sich mit demselben zu sogenan
künstlichen Campher $C^{10}H^{16} + HCl$.

Dieses Chorhydrat bildet eine weiche knetbare Kry
masse, welche je nach der Abstammung des Terpenth
verschiedenen Schmelzpunkt (115° bis 131°) und, in
holischer Lösung verschiedenes Drehungsvermögen zeigt. I
samer Sublimation unterworfen liefern diese Verbindu
federartige Krystalle des regulären Systems. Ihr Ge
keineswegs aber der nur unbedeutende Geschmack, er
an den Campher; im polarisirten Lichte erscheint letz
doppelt brechend, das Terpenthinölchlorhydrat nicht.
die Lösung des Terpenthinöles in Eisessig, Aether oder Al
mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht die ebenfalls kry

Die Verbindung $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Auf Wasser gestreut bilden diese Verbindungen nicht jene Drehungserscheinung der Campher; wenn man sie anhaltend mit weingeistigem Natrium erwärmt, so erhält man wieder den Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$, doch mit etwas andern Eigenschaften, namentlich auf verschiedenem Geruche, ausgestattet als das in Arbeit gebrachte Terpenthinöl.

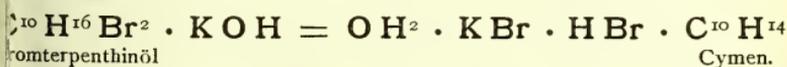
Die Bromwasserstoffverbindungen $C^{10}H^{16}HBr$ sind den Verbindungen des Chlorwasserstoffes äusserst ähnlich; $C^{10}H^{16}HJ$ hingegen ist eine wenig beständige Flüssigkeit.

Mischt man 20 Theile Terpenthinöl mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, wascht letztere mit viel Wasser weg und destillirt das Öl, so verliert es das Rotationsvermögen, nimmt einen ziemlich angenehmen Geruch an und ist grösstentheils in *Terebinthensäure* $C^{10}H^{16}$, bei 156° siedend, umgewandelt; ausserdem bildet sich bei der Entwicklung von schwefeliger Säure etwas Cymol.

Wird Terpenthinöl oder Terpin mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gekocht, so entsteht die in Wasser unlösliche krystallisirbare *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4$.

Von Salpetersäure wird das Terpenthinöl äusserst heftig angegriffen. Bei sehr vorsichtiger Behandlung entstehen zahlreiche Producte, z. B. Blausäure, Oxalsäure, Säuren der Fettsäurenreihe, ferner *Terephthalsäure* C^6H^4 $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$, *Toluylsäure*, *Terebinsäure* $C^7H^{10}O^4$ und *Terpenylsäure* $C^8H^{12}O^4 + OH^2$. Die vier letztern gut krystallisirenden Säuren lassen sich besser als dem Terpin darstellen, Terpenylsäure mittelst Chromsäure, die drei andern durch Kochen mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew.

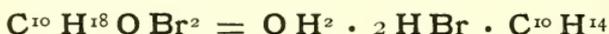
Lässt man Brom und Phosphor auf Terpenthinöl einwirken, so bildet sich die flüssige Verbindung $C^{10}H^{16}Br^2$, welche durch Destillation mit alcoholischem Kali in *Cymen* (Cymol) übergeht wird:



Noch leichter geht diese Reaction vor sich, wenn das Terpenthinöl mittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Terpenthinöl gewonnene Terebinthensäure dazu verwendet wird; auch mittelst Jod oder Phosphorpentasulfid erhält man Cymen aus Terpenthinöl und etwas Cymen scheint sogar durch die langsame Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft im Terpenthinöl zu entstehen. Dieses Cymen besitzt kein Drehungsvermögen.

Rauchende Schwefelsäure verbindet sich mit dem zu Krystallen von Cymensulfonsäure $C^{10}H^{14}SO_3 + 2H_2O$, welche in Wasser lösliche Baryumsalze und Calciumsalze bilden.

Sehr viele andere Öle von der Formel $C^{10}H^{16}$ Cymen, aber auch aus sauerstoffhaltigen kann es erhalten werden, so z. B. aus einer Sorte sogenannten indischen Grönöl, dessen Bromverbindung beim Erhitzen in Cymen, Bromwasserstoff und Wasser zerfällt:



Das Cymen kommt auch in der Natur vor (§ 125) und gehört zu den Alkylbenzolen, in denen Wasserstoff des Benzols gegen Alkyle ausgetauscht ist. In dem natürlichen Cymen und in dem aus Terpenthinöl entstehenden sind Methyl- und Propyl an Stelle des Wasserstoffes vorhanden: von Benzol, ist abzuleiten $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^7 \end{array} \right.$, das Cymol. Das Cymol ist hier das normale oder primäre $CH^3.CH^2.CH^2$.

Das Cymen ist zur Classe der aromatischen Verbindungen zu zählen, und das Terpenthinöl, welches sich nur durch den Mehrgehalt von 2 H unterscheidet, muss daher ebenfalls derselben Classe eine Stelle erhalten. Dafür spricht auch die durch Salpetersäure aus Terpenthinöl entstehende Terpenthinthalsäure, aus welcher so leicht durch Destillation methylbenzol erhalten wird: $C^6H^4(COOH)^2 = 2CO_2 \cdot C^6H^4$.

Prüfung. Das Terpenthinöl ist das billigste aller aromatischen Öle und durch seine Eigenschaften so auffallend, dass es wohl kaum jemals verfälscht wird. Es erleidet aber in hohem Grade durch Oxydation die schon angedeuteten Veränderungen, daher es zu medicinischem Gebrauch mit 6 Th. Wasser rectificirt werden muss; saure Reaction des rohen Öles beseitigt man durch Schütteln mit etwas Kalkmilch. Frisch rectificirtes Terpenthinöl wirkt nicht entfärbend auf ein Körnchen Jod, das man in kochendes Terpenthinöl bringt, noch auf Linnöl, und aus Jodkalium wird nicht Jod frei gemacht, wie es bei länger aufbewahrtem, ozonisirtem Terpenthinöl geschieht. Das rectificirte Öl an der Luft sehr bald wieder sauer macht; so darf es nicht lange aufbewahrt werden und vor Licht und Luft zu schützen.

Durch Beimischung von Ethanen (Benzin) würden die Siedepunct und specifisches Gewicht des Terpenthinöles herabgedrückt werden.

Geschichte. Das Terpenthinöl wurde schon im Alterthum dargestellt und im Mittelalter häufig als Spiritus terebinthinae bezeichnet.

die bezeichnet, seltener als Oleum. Die erste Elementaranalyse des Terpenthinöls wurde 1818 von HOUTOU-LABILLARDE ausgeführt und ergab 87,6 pC Kohlenstoff und 12,3 pC Wasserstoff. Die krystallisirte Chlorwasserstoffverbindung des Terpenthinöles entdeckte 1803 KINDT, Apotheker in Eutin. Das reine wurde 1727 durch CLAUDE JOSEPH GEOFFROY, Apotheker in Paris, zuerst beobachtet, seine Zusammensetzung jedoch erst 1834 durch DUMAS und PÉLIGOT ermittelt.

§ 115.

WACHOLDERBEERÖL. — OLEUM JUNIPERI.

Die Wacholderbeeren geben bei der Destillation $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ C ätherisches Öl von eigenthümlichem Geruche und Geschmacke. Es besteht aus einem bei 155° übergehenden und dem hauptsächlich bei ungefähr 205° abdestillirenden Antheile; letztere herrscht, wenigstens im Öle der reifen Früchte, beide sind nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt, die für den höher siedenden Antheil wohl richtiger $C^{20}H^{32}$ schreiben ist. Das rohe Öl dreht die Polarisationssebene links; es verharzt auffallend rasch durch den Einfluss von Licht und Luft, wird dickflüssig und löst sich nun reichlicher in Weingeist und Eisessig als frisches Öl. Mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt liefert das Wacholderöl nicht eine feste Verbindung.

SEVENBAUMÖL. — OLEUM SABINAE.

Die Zweigspitzen des Sadebaumes oder Sevenstrauches, *Juniperus Sabina*, liefern bis 4 pC Öl; weit reicher sind die Blätter, welche jedoch nicht für sich destillirt werden. Das Öl besitzt in hohem Grade den unangenehmen Geruch der Terpene, geht fast ganz bei 155° bis 160° über und entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$; es dreht die Polarisationssebene stark nach rechts und tritt mit Chlorwasserstoff nicht direct zu einer krystallinen Verbindung zusammen.

BERNSTEINÖL. — OLEUM SUCCINI.

Durch trockene Destillation des Bernsteins (§ 99) ermannt man 20 bis 25 pC dunkelbraun gefärbtes Öl, das mit heissem Wasser gewaschen und mit Wasser wiederholt rectificirt

wird, bis es nur noch blass gelblich erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht angenehmen Geruch und Geschmack und ist ein Gemenge von Ölen, welche der Formel $C^{10}H^{16}$ angehören. Das Sieden beginnt bei 160° , aber das Thermometer steigt bis 260° und höher. Rectificirtes Bernsteinöl gibt mit trockenem Chlorwasserstoff keine feste Verbindung; es dreht die Polarisationsebene sehr schwach nach rechts. Durch wiederholtes Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure scheint es theilweise in Cymen umgewandelt zu werden.

§ 116.

POMERANZENBLÜTHENÖL, NEROLIÖL. — OLEUM FLORUM AURANTII.

Die frischen Blüten von *Citrus vulgaris* RISSO, des bitterfrüchtigen Pommeranzenbaum, liefern bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge dieses äusserst wohlriechenden Öles, welches seines hohen Preises wegen mit dem ätherischen Öle der Blätter und Früchte desselben Baumes und der mit ihm verwandten Arten, der sogenannten *Essence de petit grain*, auch wohl mit Bergamottöl verdünnt in den Handel gebracht zu werden pflegt. Reines Öl ist etwas bräunlich; giesst man eine dünne Schicht Weingeist auf dasselbe und bewegt sie hin und her, so erscheint besonders die Berührungsfläche schön violett fluorescirend; die Lösung schmeckt bitterlich.

Das Neroliöl dreht die Polarisationsebene nach rechts und nimmt in Berührung mit gesättigter Auflösung von Natriumbisulfid eine prächtige, sehr beständige Purpurfarbe an. Der grösste Theil geht bei 185° bis 195° über und zeigt keine Fluorescenz sehr deutlich. Wird der Rückstand mit gleichviel absolutem Alcohol verdünnt und Wasser bis zu eben beginnender Trübung zugefügt, so erheben sich in geringer Menge krystallinische Flocken von *Neroli-Stearopten* an der Oberfläche. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Weingeist erhält man dasselbe farblos und geruchlos; es schmilzt bei 55° und ist ohne Wirkung auf Lakmuspapier. Frisches Neroliöl gibt etwas mehr als älteres, doch nicht über ein Procent dieser Stearoptens, auch *Aurade* genannt, welches nach der Formel $C^n H^n$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Obwohl sehr wenig löslich in Wasser, ertheilt das Pommeranzenblüthenöl demselben doch bei der Destillation seinen Wohlgeruch, besonders wenn die Blumenblätter ohne Kelch verarbeitet werden; das im Süden dargestellte Destillat, *Aqua florum Aurantii* s. *Naphae*, ist feiner. Es schmeckt bitterlich.

und nimmt auf Zusatz von Salpetersäure rothe Farbe an. Da es oft in Kupferflaschen versendet wird, so ist es auf Metallgehalt zu prüfen. Aqua Naphae wurde in deutschen Apotheken schon 1680 gehalten.

Das Neroliöl wird hauptsächlich in Grasse, Cannes und Nizza dargestellt; es wurde schon 1598 von PORTA in Neapel beschrieben und erhielt hundert Jahre später den Namen Neroli mit Bezug auf die römische Stadt Nerola oder Neroli unweit Tivoli.

POMERANZENSCHALENÖL. — OLEUM AURANTIORUM CORTICIS.

Die beste Sorte dieses Öles wird von den Schalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* RISSO, gewonnen, welcher in Frankreich Bigaradier heisst. Weniger geschätzt als diese „Essence de Bigarade“ ist die „Essence de Portugal“ aus den Fruchtschalen der unreifen süßen Pomeranze. Die Ölräume der Fruchtschalen werden gepresst, indem man letztere mit der Hand quetscht und gegen einen Schwamm presst; das von demselben aufgesogene Öl wird in ein irdenes Gefäss ausgedrückt, worin sich das Wasser absetzt. Statt dieses in Messina üblichen Verfahrens bedient man sich in Südfrankreich der bei Limonenöl beschriebenen „Écuelle à piquer“. Man erhält ungefähr $2\frac{1}{3}$ pC von frischen Schalen.

Das Bigaradeöl besitzt einen besondern, angenehmen Geruch und schmeckt bitter, mischt sich nicht klar mit gleich viel Weingeist von $0,83$ sp. Gew. und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Es entspricht der Formel $C^{10}H^{16}$ und liefert mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt Krystalle $C^{10}H^{16} + 2HCl$.

§ 117. LIMONENÖL. — OLEUM LIMONIS (OLEUM CITRI).

Dieses Öl stammt von *Citrus Limonum* RISSO, wird aber meist als Oleum Citri oder Oleum de Cedro bezeichnet und von den Fruchtschalen der *Citrus medica* RISSO abgeleitet. Letzterer jedoch, der Citronenbaum, wird selten angebaut, da er weit weniger einträglich ist.

Zur Gewinnung des Öles dienen die zu früh abfallenden, überhaupt die unansehnlichen, nicht gut verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo wird das Öl vermittelt eines Schwammes gewonnen, wie bei Pomeranzenschalenöl angedeutet; in Nizza und Umgegend werden die Limonen durch messingene

Nadeln angestochen, welche in einer Schüssel, „Ecuelle pi- quer“, aufrecht stehen. Das Öl sammelt sich in einer Fhre, in welche der Grund der Schüssel ausläuft; ist erstere v, so wird das Öl abgegossen, der Klärung überlassen, vom vss- rigen Saft abgehoben und endlich filtrirt. Werden die Scalen der so behandelten oder auch nicht gestochener Limone der Destillation mit Wasser unterworfen, so geht ein weit we ger- feines Öl über. Nur wenn diese Öle der Aurantiaceenfr hte- unmittelbar aus den Ölbehältern gesammelt werden, ist nen- das volle Aroma eigen. Die Zusammensetzung des Limone öles- entspricht der Hauptsache nach ebenfalls der Formel $C^{10}H^{16}O$ doch enthält es auch einen nach $C^{10}H^{18}O$ zusammenges tet- Antheil. Es dreht stark rechts und gibt mit Chlorwasse toff- die krystallisirte Verbindung $C^{10}H^{16} + 2 H Cl$. Lange Zeit aufbewahrtes Öl bildet einen amorphen, schmierigen A atz- vermuthlich Bergapten oder bisweilen auch Krystalle ($C^{10}H^{16}$ 4). Werden allmählich 2 Theile Jod in 16 Theile Limonenö ein- getragen, jedesmal durch Erwärmung die Reaction zu nde- geführt und schliesslich die Flüssigkeit einige Zeit erwärn so- entsteht Cymol in reichlicher Menge.

In Weingeist löst sich das Limonenöl nicht sehr reich, es wird meist mit destillirtem Citronenöl oder Limonenöl, ach- wohl mit Terpenthinöl verfälscht, was sich nur durch Ve lei- chnung mit einer unzweifelhaft echten und gleich alten Prob des- Öles erkennen liesse. In Ermangelung derselben wird die Ware nach Geruch und Geschmack beurtheilt.

Es ist nicht festgestellt, ob das Limonenöl und Citronenöl übereinstimmen oder chemische Unterschiede darbieten. We aus- der grösste Theil des unter dem Namen Citronenöl in len- Handel gelangenden Öles wird in Messina und Palermo aus- Limonen vermittelt des Schwammes gewonnen; man kan die- Menge desselben auf etwa 80000 kg jährlich anschlagen, zu- über 100 Millionen Stück Limonen erforderlich sein mög-

§ 118. BERGAMOTTÖL. — OLEUM BERGAMOTTAE.

In Reggio und in der Gegend von Palermo wird die Form der *Citrus vulgaris* gezogen, welche man ihrer ge- en- sauer und bitterlich schmeckenden und eigenthümlich wol- lie- chenden Früchte wegen als *Citrus Bergamia* RISSO et POR AU- unterscheidet. Das Bergamottöl wird aus denselben nicht hr- vermittelt des Schwammes, sondern durch eine eigene or-

ung gewonnen, welche aus einer starken, blechernen inwendig scharf gerippten Schlüssel besteht, deren Mitte nach innen erhöht ist. Der sehr schwere Deckel, innen ebenfalls scharfe Rippen tragend, wird durch ein Zahnrad in rasche kreisförmige Bewegung gebracht, um die Ölräume der 6 bis 8 Bergamottfrüchte, mit welchen man die Vorrichtung auf einmal beschickt, aufzureissen. Das Öl fließt durch kleine Löcher, die im Boden der Schüssel angebracht sind, in ein cylindrisches Glas, in welchem die ganze Vorrichtung steckt. 100 Früchte geben 80 bis 90 g Öl, welches stärker grün gefärbt ist, als das ehemals mittelst des Schwammes gewonnene; die Rückstände, obwohl weit weniger sauer als die Limonen, werden verwendet, um den Saft auf Citronensäure zu verarbeiten. Die jährliche Production von Bergamottöl beträgt ungefähr 40000 kg.

Die in Schichten von wenigen Millimetern Dicke noch deutlich grünlich-gelbliche Färbung des Bergamottöles beruht hauptsächlich auf der Gegenwart von Chlorophyll, welches sich spectroskopisch durch das Auftreten dunkler Bänder zu erkennen gibt. Das specifische Gewicht des Oles beträgt 0,86 bis 0,880; es beginnt bei 170° zu kochen, aber der Siedepunct steigt fortwährend, so dass bis 195° ungefähr die Hälfte des Oles farblos wird und von da bis 240° schwach gelblich gefärbtes Öl übergeht. Diese Antheile sind von weit weniger angenehmem Geruch, als das rohe Öl; die Antheile des Destillates, welche bei steigenden Temperaturen aufgefangen werden, zeigen sich je stärker, je weniger rechts drehend und die bei 300° übergehenden bräunlichen Antheile drehen die Polarisationssebene schwach nach links. Im Rückstande, der in der Retorte bleibt, schießen nach längerer Zeit Krystallblättchen an.

Bergamottöl löst sich reichlicher in Weingeist (0,835 sp. G.) als die meisten andern Aurantiaceenöle; 4 Th. desselben nehmen 1 Th. Schwefelkohlenstoff klar auf, trüben sich aber meistens bei stärkerem Zusatze. Durch alcoholische Auflösung von Eisenhydrat wird das Öl bräunlich gefärbt, nicht mehr aber, wenn es zuvor mit weingeistigem Kali gekocht worden war, auch nach der Rectification.

Das Bergamottöl besteht der Hauptsache nach aus $C^{20}H^{26}$, abgeleitet von sauerstoffhaltigem Öle. Das bei der Darstellung zur Klärung hingestellte Öl lässt einen schmierigen gelblichen Absatz fallen, welcher sich in geringerer Menge auch später noch bei der Aufbewahrung des abgelagerten Oles bildet. Wird das Öl aus demselben mittelst Weingeist gewaschen, der Absatz getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform umkrystallisirt, so erhält man weisse fedrige geruchlose Krystalle

von *Bergapten* $C^9H^6O^3$; beim längeren Verweilen am werden sie bräunlich. Eine feste Verbindung des Bergöles mit Chlorwasserstoff lässt sich nicht erhalten.

Das Bergamottöl wird sehr gewöhnlich durch wohl Öle der Aurantiaceen oder durch Terpenthinöl und Pet verdünnt, welche dessen Löslichkeit in Weingeist verm und auch, bei einigermassen beträchtlicher Menge, den geruch vermindern.

Die Bergamotte scheint erst im XVII. Jahrhundert in in der Cultur entstanden und ihren Namen wegen einiger lichkeit mit einer besonderen Art Birne erhalten zu welche Bergamotta hiess. Die Stadt Bergamo steht da keiner unmittelbaren Beziehung, da in ihrer Umgebung motten nicht gedeihen. 1688 wurde Bergamottöl in deut Apotheken, z. B. in Giessen, gehalten.

§ 119.

ROSMARINÖL. — OLEUM ROSMARINI vel ANTHOS

Durch Destillation der Blätter des Rosmarinstrauches man gegen 1 pC ätherischen Öles, welches in etwas grö Menge wohl nur auf der dalmatischen Insel Lesina darg wird. Es besteht der Hauptsache nach aus links dreh Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$, der bei 165° siedet, und einem stoffhaltigen, bei 200° bis 210° übergehenden, rechts dreh Öle, woraus sich in der Kälte Stearopten von der F $C^{10}H^{16}O$ absetzt; die abgegossene Flüssigkeit liefert au satz von Salpetersäure noch mehr davon. Die Krystalle ein Gemenge von links drehendem und rechts drehendem pher, letzterer vermuthlich identisch mit dem gewöhnlichen pher. Durch Mischung des Rosmarinöles mit sehr verd Salpetersäure erhält man Krystalle von Terpin (p. 320).

Beim Erwärmen mit stärkerer Salpetersäure soll das marinöl krystallisirbare „*Limettsäure*“ $C^{11}H^8O^6$; (viellei Terephthalsäure $C^8H^6O^4$ -- ?) liefern.

Geschichte. RAIMUNDUS LULLUS stellte zu Anfang XIV. Jahrhunderts Rosmarinöl dar, reiner wurde es w Ende des XVI. Jahrhunderts von PORTA erhalten; das R rinstearopten ist 1685 von KUNCKEL bemerkt worden. Öl wird schon seit 1738 und wohl lange vorher aus Dal ausgeführt.

KAMILLENÖL. — OLEUM CHAMOMILLÆ.

Frische getrocknete Kamillen geben nur Bruchtheile Procentes an ätherischem Öle; die Ausbeute ist am günst

anwendung der Dampfdestillation. Weit weniger Öl geben
 e Zeit aufbewahrte Blüten. Es ist von prachtvoller so
 äigt blauer Farbe, dass es in Schichten von 4 bis 5 mm
 schon undurchsichtig ist. Bei 0° wird es dickflüssig,
 jedoch selbst bei viel niedrigerer Temperatur zu krystal-
 oder überhaupt zu erstarren. Bei Abschluss von Luft
 e Farbe des Öles sehr haltbar; bei Luftzutritt wird es
 draun. Es ist in Weingeist etwas schwer löslich; durch
 reistiges Aetznatron wird das Öl in der Wärme braun.

Dasselbe besteht aus einem farblosen, stark und angenehm
 zu Kamillen riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$, das bei 150 bis 165°
 iehet, einem ebenfalls ungefärbten, bis etwa 255° abdestil-
 len Antheile, vermuthlich von der Formel $C^{10}H^{16}$ und end-
 em zwischen 270° bis 300° mit prachtvoll blauer Farbe
 ehenden, wenig riechenden Öle $C^{10}H^{16}O$ oder wohl rich-
 $C^{30}H^{48}O^3$. Es ist dickflüssig und tritt an Kalium leicht
 u Sauerstoff ab, indem es in einen farblosen, bei 254° sie-
 ch Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ übergeht. Ein ganz ähnliches,
 rthlich identisches blaues Öl erhält man durch trockene
 station des Galbanumharzes.

Vird das Kamillenöl mit verdünnter Aetzlauge gewaschen,
 gen Fettsäuren, namentlich Caprinsäure $C^{10}H^{20}O^2$, in die
 srige Flüssigkeit über.

Geschichte. Das Kamillenöl ist seiner Farbe wegen schon
 von dem Nürnberger Arzte und Botaniker JOACHIM CA-
 RIUS hervorgehoben und 1608 in deutschen Apotheken
 en worden. Um ein billigeres Öl zu erhalten, wurden
 h die Kamillen oft mit Citronenöl destillirt und dadurch
 eist nur grünlich gefärbtes Öl erhalten.

§ 120. ROSENÖL. — OLEUM ROSAE.

Das Rosenöl wird durch Destillation der Blüten von
 s *damascena* MILLER gewonnen, welche man in grosser
 ne am Südabhange des Balkans, hauptsächlich in der Ge-
 n von Kisanlik anbaut. Das zuerst übergegangene Wasser
 r wieder in die sehr einfachen kupfernen Blasen zurück-
 gen, bis sich Öltropfen an der Oberfläche des Destillates
 gi, worauf dasselbe während einiger Tage bei einer Tem-
 ratur, welche nicht unter 15° sinkt, der Ruhe überlassen
 ei. Alsdann wird das Öl abgeschöpft und das Wasser
 ie zur Destillation verwendet.

Dieses Rosenöl ist in Temperaturen über 16 bis 18° eine
 llche Flüssigkeit von 0,87 bis 0,890 spec. Gewicht, welche

die Polarisationssebene sehr schwach nach rechts ablenken. In tiefen Temperaturen krystallisiren in dem Öle mehr oder weniger beträchtliche Mengen Stearopten heraus, welche so durchsetzen, dass es eine ziemlich feste durchsichtige Masse darstellt. Der Erstarrungspunct des Öles von Kisanlik sinkt von ungefähr 11° bis 16° . Der Geruch des Öles ist etwas weniger angenehm als der des Rosenwassers.

Das Rosenöl ist ein Gemenge eines flüssigen, sauren, haltigen, noch nicht näher untersuchten Öles, welchem ein Geruch eigen ist, mit einem festen geruchlosen Kohlenwasserstoffe, der in gutem Öle gegen 20 pC beträgt. Man erhält letztern am besten, wenn man Rosenöl so erstarrt, dass der flüssige Antheil nach dem Umschütteln von den Stearopten abgegossen werden kann. Dieses wird in wenig Wasserform gelöst und in der Kälte durch Zusatz von Eisessig von Weingeist ausgefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Weingeist und nachdem man es tagelang krystall erhalten hat, verliert das Stearopten den Geruch des in dem ölartig anhängenden Öles und nimmt sogar einen unangenehmen Fettgeruch an. Die Krystalle sind sehr leicht und weich. Unter dem Microscop zeigen sie abgestumpfte sechsseitige Pyramiden und schmelzen bei 32° bis 33° . Ihre Zusammensetzung spricht der Formel $C^n H^{2n+2}$, vielleicht $C^{20} H^{42}$. Mit raucher Salpetersäure behandelt gibt das Rosenstearopten Braunstein, Salpetersäure und riechende Fettsäuren; es dürfte demnach zu den Paraffine gehören.

Prüfung. Dem bulgarischen Rosenöl wird so wie in dem Ort und Stelle das ihm nicht unähnlich riechende Öl von *Andropogon Schoenanthus* L zugesetzt. Dieses Grasöl ist im centralen und nördlichen Theil Indiens angebaut, das daraus gewonnene Öl, Rusa-Öl in Indien, Geranium-Öl in Europa rosa-Öl in Europa genannt, durch herumziehende Händler von der Türkei gebracht. Statt dasselbe dem Rosenöl zuzusetzen besprengt man wohl auch die zur Destillation bestimmte Rosenöl damit. Dieses indische Grasöl kann auf optischem Wege erkannt werden, da es ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen besitzt; jedoch verträgt das Rosenöl nicht so viel davon, weil das Grasöl in der Kälte flüssig bleibt, während im Beginn der Krystallisation des Stearoptens auf niedriger Temperatur herabsetzt. Diese Erstarrungstemperatur dürfte unter 11° bis $12,5^{\circ}$ liegen; scheiden sich Krystalle des Stearoptens aus, so ist jedoch die Abwesenheit des Grasöls nicht bewiesen. In kühleren Lagen oder in nördlichen Gegenden destillirtes Rosenöl pflegt nämlich viel reicher an Stearopten zu sein.

in, kann also mit viel Grasöl verdünnt werden, ohne dass durch dem Stearopten die Fähigkeit benommen würde, bei gewöhnlichen Temperatur herauszukrystallisiren. Selten wird die Verfälschung des Rosenöles im Zusatze von Paraffin und Walrat bestehen. Walrat scheidet sich in grössern Blättern aus als das Rosenstearopten und schmilzt bei 45° bis 50° wie auch die gewöhnlichen Paraffinsorten, während der Schmelzpunkt des Rosenstearoptens bei etwa $32,5^{\circ}$ liegt. Die Vermeidung des letztern würde daher zu empfehlen sein, wenn keine Zusätze geprüft werden soll.

Das eigentliche Geraniumöl von *Pelargonium*-Arten, welche in Algerien und Südfrankreich cultivirt werden, besonders *P. roseum* WILLD., dreht stark links und röthet wegen der durch aufgelösten Pelargonsäure mit Weingeist befeuchtetes Filterpapier sehr stark, was weder bei Rosenöl noch bei Geraniumöl der Fall ist.

Geschichte. Das Rosenöl der alten Welt war nicht ätherisch, sondern fettes Öl, welches mit Rosen digerirt wurde. Im Mittelalter wurde viel Rosenwasser gebraucht und endlich dessen Darstellung auch wohl das Rosenöl beobachtet. Die ersten Kunde davon gaben 1582 HIERONYMUS ROSSI aus Ravenna und 1589 J. B. PORTA; in deutschen Apotheken wurde Rosenöl seit Anfang des XVII. Jahrhunderts gehalten, 1604 in Freiburg.

§ 121. BALDRIANÖL. — OLEUM VALERIANAE.

Frische Baldrianwurzel liefert, je nach dem Standorte, wo sie gesammelt wurde, und je nach der Jahreszeit $\frac{1}{2}$ bis 1 pC ätherischen Öles, welches sogleich destillirt nicht sauer ist. Die getrocknete Wurzel gibt aber ein baldriansäurehaltiges, saures ätherisches Öl.

Dasselbe ist schwach gelblich oder bräunlich, mit einem schwachen Schimmer, nicht ganz dünnflüssig, von ungefähr $0,936$ d. S. bei 10° und von starkem eigenthümlichem Geruche und bitterem Geschmacke, an der Luft rasch verharzend; es dreht die Polarisationsebene stark links. Je nach der Menge des bei der Destillation verwendeten Wassers ist der Gehalt des Öles an Baldriansäure verschieden, doch im Durchschnitt auf ungefähr 1 pC anzuschlagen; etwa $\frac{1}{4}$ des Öles besteht aus einem bei 100° siedenden Kohlenwasserstoffe (*Valeren*) und die Hauptbestandtheile, etwa 70 pC, kommt auf Baldriansäureester und andere Bestandtheile eines flüssigen Alcohols $C^{10}H^{18}O$, so wie auf Campher $C^{15}H^{26}O$, welcher mit dem Borneocampher von Dryobalanops

aromatica (§ 134) übereinstimmt. Wird zuletzt der dickflüssige Rückstand noch weiter erhitzt, so gibt er von eben so tiefblauer Farbe, wie das Kamillenöl. hängen die Farbenreactionen zusammen, welche das Baldrianöl darbietet. Verdünnt man dasselbe z. B. mit 20 Th. Schwefelkohlenstoff und fügt 1 Th. Schwefelsäure zu, so wird es roth, dann grünlich und auf Zusatz von 1 Th. concentrirter Salpetersäure (1,20 sp. G.) prachtvoll violett oder blau. Ein Tropfen des Öles genügt, um diese Färbungen hervorzubringen. ebenso oder doch sehr ähnlich verhalten sich die Öle des terocarpus - Balsams (Gurjunbalsams), des Pelargoniumöl (sogenanntes Geraniumöl) und der Pichurimsamen von Laurus - Arten (Lauraceae), sowie das Myrrhenöl. — Durch verdünntes weingeistiges Eisenchlorid wird Baldrianöl nicht verändert. Durch Schütteln mit alkalischen Bisulfiten gibt es nur eine kleine Menge einer krystallisirenden Verbindung.

§ 122.

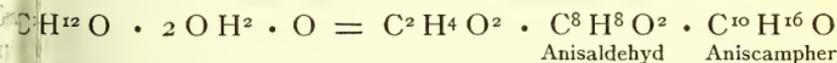
ANISÖL. — OLEUM ANISI.

Die Anisfrüchte geben gegen 3 pC Öl, welches in Charkow, in Südrussland, in vorzüglicher Sorten gewonnen wird. Es ist farblos, von dem angenehmen Geruche und milden süßen Geschmacke des Anis; sp. G. bei 17° = 0,983. In niedrigerer Temperatur, meist schon bei 15° und 10°, erstarrt es zu einer harten Krystallmasse, welche sich bei 17° wieder verflüssigt.

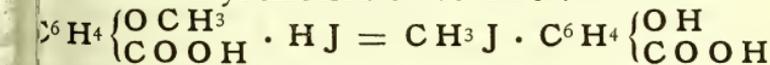
Das beste Anisöl enthält ungefähr 90 Procent Anethol $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CHCHCH^3 \end{cases}$ begleitet von einem mit Terpenhinen gemischten Öle; letzterem allein kommt Rotationsvermögen zu, so dass das Anisöl die Polarisationssebene nur sehr wenig ablenkt. Das Anethol erhält man durch Auffangen des Anethols bei der Rectification des Anisöles zwischen 230° und 234° gehenden Antheiles, den man in der Kälte krystallisiren lässt, zwischen Löschpapier presst und nochmals in derselben Weise behandelt oder durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist reinigt; letzterer wird durch Pressen und Schmelzen der Krystalle beseitigt. Das Anethol besitzt den Anisgeruch; es schmilzt bei 20° und siedet bei 231°, sein sp. G. beträgt 1,014 bei 17°. Bei längerer Aufbewahrung verflüssigen sich bisweilen die Krystalle und bilden sich dann selbst bei — 15° nicht wieder.

geschmolzenes, der Luft ausgesetztes Anethol die Krystallfähigkeit ein. Mit trockenem Chlorwasserstoffe vereinigt das Anethol zu der flüssigen, wenig beständigen Verbindung $C^{10}H^{12}O + HCl$. Wird Anethol in viel Aether gelöst, Mol. Brom unter guter Abkühlung zugetropft und der Aether verjagt, so entsteht ein braunes Öl, das bald in Krystalle übergeht, welche aus warmem Aether farblos schmelzen. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Anisöl und das Anethol prachtvoll roth; letzteres wird dabei in das gleich zusammengesetzte, nicht leicht krystallisirende und in Alcohol wenig lösliche *Anisoïn* verwandelt. Ausserdem entsteht bei der Vermischung von Anisöl mit concentrirter Schwefelsäure auch eine Sulfonsäure $C^{10}H^{12}SO_4$, welche Salze sich mit Eisenchlorid dunkelviolett färben.

Wenn 2 Th. Anethol mit 7 Th. trockenem Chlorzink zusammengebracht überhitztem Wasserdampfe ausgesetzt werden, so krystallisirt *Metanetholcampher* über, ungefähr 5 bis 10 pC des Gewichtes des Anethols betragend. Von letzterem, dessen chemische Zusammensetzung der Metanetholcampher noch unbekannt ist, unterscheidet er sich durch Geruchlosigkeit, durch die Krystallform und den hohen, bei 132° liegenden Schmelzpunkt. Die Schwefelsäure liefert er eine in Wasser lösliche Sulfonsäure. Wird Anethol mit 6 Th. Salpetersäure ($1,26$ sp. G.) eine halbe Stunde lang gekocht, so entstehen Essigsäure, Anisaldehyd und Aniscampher:



Der Anisaldehyd $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CHO \end{cases}$ ist eine bei 248° siedende Flüssigkeit, welche im Gegensatz zum Anethol mit Bisulfiten krystallisirende Verbindungen bildet; der Aniscampher ist ebenfalls flüssig und siedet bei 193° . Er liefert mit Kaliumchromat und Schwefelsäure sehr leicht *Anissäure* $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ COOH \end{cases}$; letztere lässt sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jodäther und Paraoxybenzoësäure überführen:



Umgekehrt ist Anissäure aus Paraoxybenzoësäure dargestellt worden.

Die Anissäure wird rein erhalten, indem man sie zunächst mit Ammoniak bindet, das Ammoniaksalz wiederholt umkrystallisirt und mit Salpetersäure zerlegt. Aus heissem Wasser krystallisirt die Anissäure in grossen rhombischen Säulen, welche

bei 175° schmelzen und bei 280° sieden; die Säure ist löslich, reichlich in kochendem, nicht in kaltem Wasser, in Weingeist und Aether löslich.

Das Anisaldehyd wird durch Wasserstoff leicht in Alkohol $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CH^2OH \end{cases}$ übergeführt, welcher bei 280° schmelzende harte Krystalle bildet.

Die Beziehungen des *Safrols* $C^{10}H^{10}O^2$, des präparirten krystallisirenden Antheiles des Sassafrasöles, zu dem $C^{10}H^{12}O$ sind noch nicht aufgeklärt.

Aus heisser, alcoholischer Lösung von Chinin und Quinine krystallisirt die Verbindung $2(C^{20}H^{24}N^2O^2) + C^{10}H^{12}O +$ welche auch in Aether löslich ist und ohne Zersetzung so wie aus Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Wird Anethol mit geschmolzenem Kali längere Zeit digerirt und der wässerige Auszug der Schmelze mit Salzsäure abgelaugert, so erhält man Flocken von *Anol*, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Die bei 93° schmelzenden Krystalle dieses Körpers sind Allylphenol $C^6H^4 \begin{cases} C^3H^5 \\ OH \end{cases}$

Das Anethol bildet auch den Hauptbestandtheil des Sternanis (Früchte von *Illicium anisatum* LOUREIR) des Fenchelöles, des Öles von *Artemisia Dracuncululus* L. (Essig) und dürfte wohl noch weiter in der Natur verbreitet sein. Das Sternanisöl stimmt so sehr mit demjenigen des Anisöles überein, dass es kein bestimmtes Unterscheidungsmittel gibt.

Geschichte. Die Krystallisationsfähigkeit des Anisöles und des Fenchelöles wurde schon um 1540 von VALERIUS CORDELLUS vorgehoben, welcher vorzüglich ersteres deshalb mit dem Sternanisöl verglich.

FENCHELÖL. — OLEUM FOENICULI.

Die verschiedenen Sorten der Fenchelfrüchtchen liefern bis 7 pC Öl, welches sich von dem Anisöle hauptsächlich durch unterscheidet, dass es viel reicher an dem Kohlenstoffstoffe zu sein pflegt, daher auch die Polarisations Ebene rechts dreht und erst bei niedrigeren Temperaturen zu krystallisiren lässt; ausserdem ist auch der Geruch und Geschmack des Fenchelöles eigenthümlich. Das in Süddeutschland reich, besonders in Nimes, aus dem süssen oder röhlichen Fenchel gewonnene Öl wird seines milden, süssen Geschmacks wegen besonders geschätzt; es dreht stärker, als die meisten Sorten, vermuthlich, weil es immer am wenigsten Wasser enthält.

§ 123. NELKENÖL. — OLEUM CARYOPHYLLI.

Die Gewürznelken enthalten bis 20, die Nelkenstiele bis 10 Theile ätherischen Öles, hauptsächlich aus Eugenol und einem Sauerstoffwasserstoff bestehend. Eugenol ist auch sonst einigermaßen verbreitet und findet sich z. B. im Nelkenpfeffer, den Blättern von *Pimenta officinalis* LINDLEY, den Blättern von *Myrcia acris* BERG (*Myrcia acris* DeC), in der Rinde von *Caryophyllus alba* MURRAY, in der Nelkenkassie (Rinde des *Dicoryophyllum caryophyllatum* NEES, Familie der Lauraceen), in den Blättern der Zimmbäume und ihren als *Flores Cassiae* ehemals bekannten blühenknospen. Auch *Ravensara aromatica* DRAT (Lauracee) enthält wie es scheint Eugenol.

Aus den Nelken wird das Öl fabrikmässig nicht nur durch Destillation gewonnen, sondern auch mittelst Aether auszuwaschen. Dasselbe besitzt in hohem Grade den Geruch und den Geschmack der Nelken; es siedet bei ungefähr 250° und ist nur frisch rectificirt farblos, sonst bräunlich, von specif. Gew. 1,058 sp. G., ohne Drehungsvermögen, Lakmus nicht färbend. Es mischt sich mit Weingeist, gibt aber mit Schwefelkohlenstoff ein trübes Gemenge.

Beim Schütteln mit Wasser und mittelst Wasserstoffoxyd oder einem Eisen oder Eisenoxyd nimmt das Nelkenöl bald eine violette Farbe an; nimmt man Weingeist statt des Wassers, so erhält man eine schön violette Lösung, welche jedoch durch Wasser entfärbt wird. Weingeistiges Eisenchlorür färbt das Nelkenöl nicht, durch Eisenchlorid hingegen wird es grün oder braun. Beim Vermischen mit starkem weingeistigem Ammoniak oder mit concentrirter Aetzlauge gibt das Nelkenöl einen Krysalloide. In der abgepressten Mutterlauge findet sich ausser dem Öle ein kreosotartiges Körper der oben erwähnte, nach dem Geruch nach Phenol riechende Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ von 0,918 spec. Gew. welcher mit Chlorwasserstoff nicht zu einer krystallisirbaren Verbindung zusammentritt. Dieses bei 254° siedende Öl geht bisweilen in etwas grösserer Menge zu Anfang der Destillation über und ist als *leichtes Nelkenöl* bekannt; es färbt sich mit weingeistigem Eisenchlorid nicht und dreht die Polarisationsebene schwach nach links. Wenn Nelkenöl mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniumcarbonat geschüttelt wird, fällt man oft geringe Mengen von salicylsaurem Ammonium, welches die *Salicylsäure* durch Salzsäure gefällt und nach § 108 abdestillirt werden kann. Den weitaus vorwiegenden Bestandtheil des

Nelkenöles bildet aber das *Eugenol* C^6H^3 $\left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \\ CH \cdot CH \cdot CH^3 \end{array} \right.$

Diese phenolartige, in Wasser und Glycerin unlöslich, auch *Nelkensäure* genannt, bleibt zurück, wenn das Nelkenöl mit starker Aetzlauge der Destillation unterworfen wird. Nachdem der schon erwähnte Kohlenwasserstoff übergegangen ist, setzt man Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu und leitet unter Luftabschluss das Eugenol ab. Es siedet bei 185° = 1,063. Obschon eben so wenig saurer Reaction wie das Phenol und gleichfalls die Carbonsäure nicht enthaltend, ist das Eugenol auch im Stande, mit Alkalimetallen krystallisirbare Verbindungen zu liefern.

Baryumsalz z. B. $\left(\begin{array}{c} \text{O C H}^3 \\ \text{O} \\ \text{C}^3 \text{H}^5 \end{array} \right)^2 \text{Ba}$ lässt sich umkrystallisiren,

wird aber schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. Mit Bisulfiten verbindet sich das Eugenol nicht. In wässriger Lösung einer ammoniakalischen Lösung von Silberzusatz, bewirkt das Eugenol Abscheidung eines Silberniederschlags, doch reducirt es nicht alkalisches Kupfertartrat.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert das Eugenol bei tieferer Zersetzung etwas Jodmethyl, beim Erhitzen mit wässrem Kali Protocatechusäure $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2\text{COOH}$ und

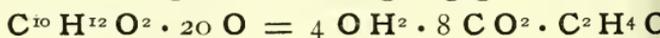
und Zinkstaub etwa 10 pC Methyleugenol $\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O C H}^3 \\ \text{O H} \\ \text{C H}^3 \\ \text{C}^3 \text{H}^5 \end{array} \right.$

In derselben Art behandelt wie das Phenol zum Zweck der Darstellung der Salicylsäure (§ 108) geht das Eugenol in *Eugetinsäure* über: $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2 + \text{CO}^2 = \text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{O}^4$,

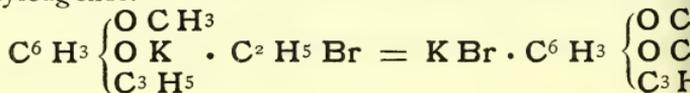
säure $\text{C}^6\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O C H}^3 \\ \text{O H} \\ \text{C}^3 \text{H}^5 \\ \text{C O O H} \end{array} \right.$ bildet bei 124° schmelzende, in Wasser

wenig lösliche Krystalle, welche beim Erhitzen in Wasser zerfallen; ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Durch ein Gemisch von Kaliumchromat und Salicylsäure wird das Eugenol sehr heftig angegriffen und zerlegt.

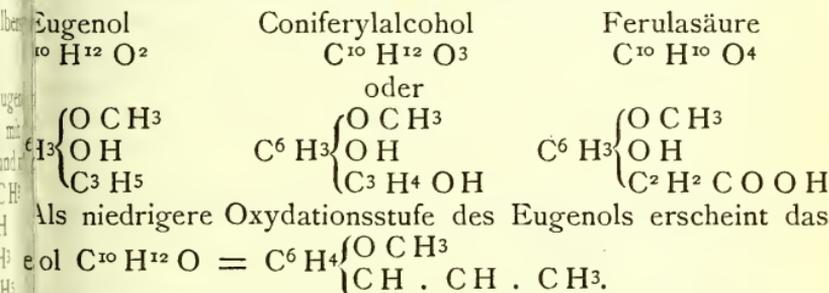


Erhitzt man Eugenolkalium mit Aethylbromür, so wird Aethyleugenol:



Aethyleugenol riecht angenehmer als Eugenol, siedet bei 185° sp. Gew. = 1,012; es kann auch in Krystallen erhalten werden, welche bei 125° schmelzen und gewöhnlich eine polymere Form der Verbindung darstellen.

Mit Essigsäureanhydrid $\left. \begin{matrix} \text{C H}_3\text{.CO} \\ \text{C H}_3\text{.CO} \end{matrix} \right\} \text{O}$ gekocht, liefert das Eugenol in der Kälte krystallisirendes, bei 270° siedendes Eugenol, das in schwach saurer Lösung durch Kaliumpermanganat grossentheils zu Acetvanillinsäure oxydirt wird, welche beim Kochen mit schwacher Kalilauge in *Vanillin* übergeht. Dasselbe wird ausgezogen, wenn man die Flüssigkeit abdestillirt und mit Aether schüttelt. Das Nelkenöl wird gewöhnlich in der That zur Darstellung von Vanillin benutzt. Man erhält letzteres auch durch Oxydation des Coniferylalcohols und aus demselben weiterhin die in *Asa foetida* in geringer Menge vorkommende Ferulasäure. Die beiden letzten Verbindungen stellen die höchsten Oxydationsproducte des Eugenols dar:



Prüfung. Zusatz von Terpenthinöl drückt das spec. Gew. des Nelkenöles herunter. Heisses Wasser, welches mit Nelkenöl geschüttelt wird, darf nach dem Erkalten nicht saure Reaction zeigen; mit einer Spur Eisenchlorid oder Eisenvitriol versetzt keine Reaction zeigen; die etwas Eisenvitriol enthaltende Mischung färbt sich sofort violett, wenn man ein wenig Ammoniak zugebt.

Geschichte. VALERIUS CORDUS hob schon um 1540 das Nelkenöl als eines der im Wasser untersinkenden destillirten Oele hervor; auch JOH. BAPT. PORTA stellte dasselbe gegen Ende des sechzehnten Jahrhunderts dar.

§ 124.

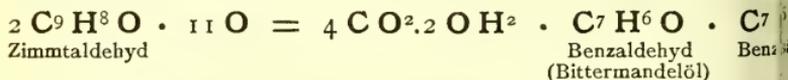
ZIMMTÖL. — OLEUM CINNAMOMI.

Zur Gewinnung des feinsten Zimmtöles dienen die bei der Gewinnung des Ceilon-Zimmts an Ort und Stelle abfallenden Holzstücke, welche gegen 1 pC ätherisches Öl liefern.

Es ist von bräunlicher Farbe, wenn es nicht frisch ficirt vorliegt, von $1,035$ spec. Gew. bei 15° , von süßbrennend aromatischem Geschmacke und feinem Zimmtgeruch. Es siedet bei ungefähr 220° ; mit Weingeist befeuchtetes Filterpapier wird durch Zimmtöl geröthet, Eisenchloridpapier nicht verändert. Die Polarisationsebene erleidet durch Zimmtöl keine oder nur eine höchst unbedeutende Drehung.

Das Zimmtöl enthält nur eine sehr geringe Menge Kohlenwasserstoffes, vermuthlich $C^{10}H^{16}$ und besteht grösstentheils aus *Zimmtaldehyd* $C^6H^5.CH = CH.CO.H$, aus welchem an der Luft etwas *Zimmtsäure* $C^6H^5.CH = CH.COO.H$ entsteht, die sich aus sehr altem Zimmtöl krystallisirt scheidet. Das reine Zimmtaldehyd lässt sich gewinnen, wenn man das rohe Öl mit einer gesättigten Auflösung von Kaliumbisulfit schüttelt, die sofort auskrystallisirende Verbindung $(C^9H^8O, KHSO^3)^2 + OH^2$ trocknet, mit kaltem Weingeist von nicht gebundenem Öle (Kohlenwasserstoff) befreit, aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Je frischer das Öl ist, desto leichter erhält man die Krystalle der Bisulfitverbindung. Dieselben werden unter möglichster Abhaltung von Luft mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Aldehyd als Kohlensäurestrome abdestillirt und durch Schütteln mit freiem Wasser und etwas Bleihyperoxyd von schwefeliger Säure befreit, hierauf entwässert und bei Luftabschluss rectificirt. Das Aldehyd ist etwas schwerer als Wasser, farblos, wird an der Luft durch Oxydation rasch braun.

Mit concentrirter Salpetersäure tritt das Aldehyd zu gasförmigen farblosen Krystallen C^9H^8O, NO^3H zusammen, welche am besten erhält, wenn frisches Zimmtöl mit 4 Th. Schwefelkohlenstoff auf 40° erwärmt und mit 1 Th. Salpetersäure ($1,33$ spec. Gew.) von derselben Temperatur geschüttelt wird. Beim Erkalten des Schwefelkohlenstoffes schießen gasförmige Krystalle der Salpetersäure-Verbindung an; sie ertragen die Wärme des Umkrystallisirens nicht und zerfallen selbst bei sorgfältiger Aufbewahrung sehr bald, wobei auch Bittermandelöl und Benzoesäure entstehen:



Die Umwandlung des Aldehyds in Zimmtsäure wird durch eine sehr vorsichtige Erwärmung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure rascher und vollständiger erreicht.

In Wasser ist das Zimmtöl nur wenig löslich; so wird man jedoch 500 Th. frisch destillirtes Zimmtwasser bei $0,25$ Th. Jod, die mit Hülfe von 8 Th. Jodkalium und

asr in Lösung gebracht werden, so scheiden sich metall-
nnde grüne Krystalle $KJ + 3 J + 6 (C^9 H^8 O)$ ab, welche
er Schwefelsäure getrocknet in zugeschmolzener Röhre halt-
nd und darin bei 30° ohne Zersetzung schmelzen, an der
ft ber rasch zerfliessen und Jod verlieren.

rüfung. Das Aroma des Zimmtöles, welches ihm den
er verleiht, verträgt kaum eine Verfälschung desselben;
urtheilung des Geruches und Geschmackes eignet sich
h das Zimmtwasser. Das hohe specifische Gewicht und
gänzliche oder doch fast vollständige Mangel an Drehver-
ge bezeichnen das Zimmtöl hinlänglich; dazu kommt seine
reichhalt, in der Kälte zunächst ohne alle Gasentwicklung
oncentrirter Salpetersäure zusammen zu treten; ganz
ch schwach gelbliches Zimmtöl färbt sich hierbei nicht,
hlaber jedes nicht völlig frische Öl. In weingeistiger
sur darf das Zimmtöl durch Eisenchlorid oder reducirtes
ernicht gefärbt werden.

it gesättigter Lösung von Kaliumbisulfit erstarrt es zu
blen Krystallblättchen der schon erwähnten Verbindung.

CASSIAÖL.

eser Name wird dem ätherischen Öle des chinesischen
ns, der sogenannten Zimmtcassia, beigelegt. Es stimmt
hoischer und physicalischer Hinsicht im wesentlichen mit dem
e des Ceilonzimmts überein, besitzt jedoch bisweilen ein höheres
eiches Gewicht, bis $1,066$, und schwaches Drehungsver-
ge nach rechts. Der Geruch des chinesischen Zimmtöles,
ch in beträchtlichen Mengen aus China ausgeführt wird,
jedoch viel weniger fein als der des ceilonischen.

eschichte. Wie bei Nelkenöl erwähnt, beobachtete schon
LEIUS CORDUS, dass auch das Zimmtöl in Wasser sinke,
wde in der Mitte des XVI. Jahrhunderts in deutschen
otken gehalten. TROMMSDORFF nahm 1780 die Bildung
mmtsäure in Zimmtwasser wahr, welche später auch
i dern im Zimmtöle selbst auskrystallisirt gefunden wurde.
MA & PÉLIGOT bewiesen 1834 die Eigenartigkeit der
näre.

§ 126. THYMIANÖL. — OLEUM THYMI.

Das Thymiankraut, *Thymus vulgaris* L, gibt bei der
stition gegen 1 pC ätherischen Öles von braunrother Farbe,

welches bei der Rectification farblos erhalten wird, z. B. aus Nimes rothes und weisses Thymianöl in den gelangt. Afrikanisches Thymianöl oder *Zahateröl*, he aus Algerien ausgeführte Öl des *Origanum compactum* HAM; (Zahar oder Satar ist der arabische Name n aromatischer Labiaten) es enthält kein Thymol.

Im wesentlichen ist das Thymianöl ein Gemeng schwach links drehenden Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$ (*T* der bei 165° siedet, mit *Cymen* (§ 112) und Thymol. L beträgt bisweilen die Hälfte des rohen Öles, meist ab weniger und fehlt häufig in dem käuflichen Thymian ersteren Falle krystallisirt das Thymol mitunter in de heraus und lässt sich gewinnen, indem man bei 175° b das Thymen abdestillirt und den Rückstand nach dem I auf $60^{\circ} - 80^{\circ}$ mit beinahe gleich viel warmer Natr von $1,330$ spec. Gew. wiederholt durchschüttelt, die M nach einigen Stunden mit ihrem gleichen Volum heissem verdünnt, das aufschwimmende Thymen und Cymol l und das Thymol durch Salzsäure aus der Natriumver frei macht. In flüssigem Zustande leichter als Wasser, es sich als Ölschicht, welche entweder ohne weitere Stehen krystallisirt oder doch, wenn man einen Thymo hineinwirft.

Das abgehobene Gemenge von Thymen und Cym bei längerer Aufbewahrung an der Luft im Stande sei Mengen von Thymol an Aetzlauge abzugeben. — S man rohes Thymianöl mit allmählich zuzusetzender conc Schwefelsäure, so nimmt diese das Thymol auf; na dünnung mit Wasser bildet sich eine untere farblose von Thymolschwefelsäure, auf welcher das nicht ange stark gefärbte Öl schwimmt. Bei vorsichtigem Eindam erstern erhält man Krystalle der Sulfonsäure.

Leichter als aus dem Thymianöl lässt sich Thym scheiden aus dem in Centralindien in einiger Menge de Öle der Früchtchen von *Ammi copticum* L (Synonym chotis Ajowan DeC und Ptychotis coptica DeC, Caru wan BENTHAM et HOOKER; Familie der Umbelliferen Thymol kann zum Theil schon nach der Destillati Öles mit Wasser abgeschöpft werden, da die Krystall anhängende Luft auf Wasser schwimmend erhalten oder schießt an, wenn das Öl kühl gestellt wird. Unt Namen Ajwain-ka-phul, d. h. Blumen der Ajawa-Same die Früchtchen des Ammi dort heissen, ist das so gew Thymol in Indien als äusserliches Heilmittel längst al bekannt.

usserdem ist das Stearopten des Öles der nordamerica-
 Labiate *Monarda punctata* L. als Thymol erkannt
 di. Das Öl von *Thymus Serpyllum* L. (Quendel) gibt an
 zige ebenfalls ein Phenol ab, welches in verdünntem Wein-
 st durch Eisenchlorid gelblich grün gefärbt wird und mit
 wfelsäure eine Sulfonsäure liefert, deren Kaliumsalz nicht
 stlisirt. Hiernach scheint dieses Phenol von Thymol ver-
 en zu sein.

as Thymol bildet grosse Krystalle des hexagonalen Systems
 28 sp. G., welche bei 44° zu schmelzen beginnen, doch
 grossern Mengen sich erst bei 49° bis 51° verflüssigen; ge-
 mzenes Thymol ist leichter als Wasser. Bei der Tempe-
 rales Wasserbades verdampft es rasch, siedet jedoch erst
 20°. Wie viele derartige Substanzen, bleibt geschmolzenes
 ymol oft sehr lange, selbst in der Kälte flüssig. Es riecht
 schmeckt sehr aromatisch, doch nicht scharf, löst sich
 in Alcohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Petroleum-
 er Schwefelkohlenstoff. 900 Th. Wasser vermögen bei Siede-
 ze Th. Thymol zu lösen; in der Kälte krystallisirt es zum
 eiheraus, so dass in 1200 Wasser kaum noch 1 Th. gelöst
 ib aber demselben einen sehr aromatischen Geschmack ver-
 at. Heisses Glycerin löst viel Thymol auf.

ie alcoholiche Lösung des Thymols färbt sich nicht mit
 erchloridlösung, ist neutral und ohne Rotationsvermögen.
 ss concentrirte Aetzlaug löst das Thymol bei gelinder
 wärmung auf; aus concentrirter Lauge erhebt sich eine Ver-
 üdug des Thymols mit dem Alkali als ölige Schicht. Auch
 s Ammoniak vermag etwas Thymol aufzunehmen.

um Cymen $C^6 H^4 \begin{cases} C H^3 \\ C^3 H^7 \end{cases}$ (Methylpropylbenzol) steht das

Thymol $C^6 H^3 \begin{cases} O H \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{cases}$ in derselben Beziehung wie das Phenol

benzol; das Thymol ist das Phenol des Cymens. Diese
 eoretische Beziehung hat Veranlassung gegeben, das Thymol
 acie *thymique*“) als Antisepticum zu ähnlichen Verwendun-
 n anzuschlagen, zu denen das Phenol dient. Doch steht
 n neben der hohe Preis des Thymols entgegen. Fügt man
 mlich zu geschmolzenem Thymol gleich viel concentrirte
 wfelsäure und erhält das Gemisch während einer Stunde
 f 0°, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse von
 y. *sulfonsäure*, welche rein erhalten wird, indem man sie
 opelten Volum warmem Wasser auflöst, dem nicht ange-
 iffnen Thymol in der Kälte Zeit gibt, zu krystallisiren, die

untere wässrige Flüssigkeit abgiesst und auf die Hälfte ein
worauf luftbeständige Krystalle einer der verschiedene

retisch möglichen Thymolsulfonsäuren $C^6 H^2$ $\left\{ \begin{array}{l} S O^3 H \\ O H \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{array} \right.$

anschiessen. Von den letzten Spuren anhängender Schwefel
kann man sie reinigen, wenn man sie an Blei bindet und
in heissem Wasser lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff
zerlegt. Die wässrige Lösung der Thymolsulfonsäure färbt sich
mit Eisenchlorid lila, weit schöner ist dieses der Fall bei
Auflösungen ihrer Salze.

Andere Sulfonsäuren des Thymols entstehen, wenn man
die Verbindung $S O^3 H Cl$ (Sulfuryloxychlorid, erhalten durch
Zusammenbringen von wasserfreiem $H Cl$ mit $S O^3$) auf
mol einwirken lässt.

Werden Krystalle der zuerst genannten Thymolsulfonsäure
in 7 Th. Wasser gelöst und mit Schwefelsäure und übermang-
ligem Braunstein destillirt, so erhält man eine gelbe Krystall-

masse von *Thymochinon* $C^6 H^2$ $\left\{ \begin{array}{l} O^2 \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{array} \right.$ welches durch Re-

duction gereinigt, bei $45,5^\circ$ schmilzt und bei 200° unzersetzt d-
sich aber am Lichte allmählich in eine weisse porzellanartige
verwandelt. Das Thymochinon ist isomer mit Eugenol.

Die schwefelige Säure geht es in *Thymohydrochinon* $C^6 H^2$

über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt

kann. Der Dimethyläther desselben, $C^6 H^2$ $\left\{ \begin{array}{l} O C H^3 \\ O C H^3 \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{array} \right.$ ist ein

bestandtheil des Öles der Wurzeln von *Arnica montana*.

Durch Erhitzen des Thymols mit Schwefelphosphor

geht es in Cymen und *Thiothymol* $C^6 H^3$ $\left\{ \begin{array}{l} S H \\ C H^3 \\ C^3 H^7 \end{array} \right.$ über. Letz-

tere ist eine durchaus nicht unangenehm riechende, bei 230°
dende Flüssigkeit.

Wenn Thymolnatrium in trockenem Kohlensäuregas
wird, wie bei Salicylsäure (§ 108) angegeben, so entsteht

Thymiansäure $C^{11}H^{14}O^3 = C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ C^3H^7 \\ OH \\ COOH. \end{array} \right.$ Sie ist wenig löslich

Wasser, schmilzt bei 120° und sublimirt unverändert. Die geringe Lösung wird durch Eisenchlorid allmählich schön und das Ammoniumsalz färbt sich sogleich.

Durch Phosphorsäureanhydrid wird das Thymol in Propanol C^3H^6 und in Kresol zerlegt.

Geschichte. Das Thymol aus Thymianöl ist schon 1735 von CASPAR NEUMANN als Camphora Thymi beschrieben worden. 1796 wurde es von dem Apotheker BRUNN zu Güstrow bei der Monarda didyma L. bemerkt. ARPPE untersuchte 1846 das Thymol der Monarda punctata, DOVERI 1847 dasjenige des Thymianöles; den Namen Thymol erhielt es 1853 von LALLEMAND, welcher das letztgenannte Öl genauer erforschte. STENHOUSE wurde 1855, durch STOCKS, mit dem Thymol des Thymianöles bekannt; GERHARDT behauptete um diese Zeit die Identität des Stearoptens aus Monarda mit LALLEMAND's Thymol und H. MÜLLER bewies 1869 die Uebereinstimmung des Thymol mit dem Stearopten von STENHOUSE und 1856 von HAINES studirten Ajourantens mit dem Thymol.

§ 126. KÜMMELÖL. — OLEUM CARVI.

Der Kümmel liefert 3 bis 7 pC dieses Öles, und zwar mehr in den im Norden gewachsenen Früchte reichhaltiger zu sein als die im Süden. In Leipzig und seiner Umgebung werden jährlich über 30 000 kg Kümmelöl destillirt.

Es besteht aus ungefähr 30 pC Carven $C^{10}H^{16}$ und 65 pC Carvol $C^{10}H^{14}O$. Das Carven riecht schwächer als das Carvol, ist in vollkommen reinem Zustande, der sich nur schwer erweichen lässt, wohl gar nicht mehr nach Kümmel. Es besitzt ein sp. G. von $0,861$, siedet bei 173° und vereinigt sich mit trockenem Chlorwasserstoffe zu Krystallen $C^{10}H^{16} + 2 HCl$, welche bei $50,5^\circ$ schmelzen.

Das Carven lenkt in einer Säule von nur 25 mm Länge die Polarisationsebene um $26,8^\circ$ nach rechts ab; es ist eine der stärksten drehenden Flüssigkeiten. Ueber Natrium rectificirt riecht es weit angenehmer als das rohe Öl. Nachdem das Carven abdestillirt ist, geht das erst bei 224° kochende, nach Kümmel riechende Carvol über und wird durch wiederholte Rectification vollends von Carven befreit. Unter

den oben erwähnten Umständen dreht das Carvol nur um nach rechts; es besitzt bei 20° ein sp. G. von 0,953. auch das Carvol aus dem rohen Kümmelöle abdestillirt geht in geringer Menge ein grünlich gefärbtes Öl über, ein bräunliches, welches einen phenolartigen Körper enthält, sofern es durch weingeistiges Eisenchlorid tief violett färbt und zum Theil von Aetzlauge aufgenommen wird. Wenn man diese alkalische Lösung mit Wasser und übersättigt mit Säure, so scheidet sich ein nicht mehr nach Kümmelöl riechendes Öl ab.

Werden 8 Th. Carvol, oder auch nur durch Rectificiren von dem grössten Theile des Carvens befreites Kümmelöl 2 Th. Weingeist verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erstarrt das Gemenge auf Zusatz von 1 Th. concentrirtem Ammoniak grösstentheils zu Krystallnadeln von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{14}O)^2SH^2$ oder $C^{20}H^{30}O^2S$, welche nach Abwaschen und Umkrystallisiren aus Chloroform zuletzt geruchlose, monoklinische, bis 3 cm lange Prismen erhalten werden können, die bei 215° zu schmelzen beginnen. Sie lösen sich in Aether, Alcohol und Schwefelkohlenstoff wenig löslich; ist nach dem Zusatze des Ammoniaks nochmaliges Erhitzen von Schwefelwasserstoff erforderlich, um die Krystalle zu erhalten; gewöhnlich aber lassen sie sich selbst aus dem Kümmelöl sofort darstellen. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Schwefelwasserstoff-Carvol gelber Farbe gelöst und selbst beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Die weingeistige Lösung wird weder durch Salpetersäure noch durch geistige Bleizuckerlösung noch durch Sublimatlösung zerlegt. Von alcoholischer Natronlauge werden die Krystalle des Schwefelwasserstoff-Carvols sofort zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol entstehen; letzteres lässt sich durch Wasser abscheiden. Von andern ätherischen Ölen sind, mit Ausnahme des Kümmelöl, Anisöl und Dillöl, Schwefelwasserstoffverbindungen darstellbar; auch das mit Carvol isomere Thymol gibt solche.

Wird Schwefelwasserstoff-Carvol mit Weingeist gesättigt und längere Zeit einem Strom von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so verwandelt es sich besonders bei Gegenwart von Ammoniak in eine ölige Masse, welche sich nach dem Abdampfen in kochendem Weingeist und im Wasser unlöslich zeigt; sie ist in der Kälte glasartig, schwach gelblich, schmilzt bei 78° und besitzt anfangs einen angenehm gewürzhaften Geruch an Kümmel erinnernden Geruch, obwohl sie, nach der folgenden Formel: $(C^{10}H^{14}S)^2SH^2$ oder $C^{20}H^{30}S^3$, nicht weniger als 26 pC Schwefel enthält. Dieses Schwefelwasser-

Carvacrol ist nach vollständigem Auskochen mit Weingeist unlöslich und löslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff, nicht in Essig; aus der Chloroformlösung wird es durch Weingeist gefällt und von Salpetersäure sehr heftig angegriffen.

Wird das Carvol mit etwas Wasserdampf über erhitzten Kupfer getrieben, das Destillat entwässert und über Natrium destillirt, so wird es in $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{14}$ (Cymen) verestert.

Bei wiederholter Destillation über glasiger Phosphorsäure oder gepulvertem Aetzkali oder Aetznatron erleidet das Carvol eine Veränderung der Zusammensetzung eine Umlagerung. Dieses sogenannte *Carvacrol*, auch Cymophenol, Oxycymen, Oxycymophenol, Camphokreosot genannt, siedet bei 236° , ist sehr stark riechend, dickflüssig, schwebt anfangs in Wasser, erst allmählich an dessen Oberfläche erhebend. Mit Carvacrol befeuchtete Korkstöpsel knirschen beim Drehen in dem Halse der Flasche nicht wie es bei Carvol der Fall ist. Das Carvacrol schmeckt sehr scharf, doch nicht anhaltend kreosotartig. Im Gegensatze zu Carvol ist es ausser Stande, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden und die Polarisations Ebene zu drehen. Ferner wird das Carvacrol in weingeistiger Lösung durch Kälte durch Eisenchlorid dauernd grün gefärbt. Es ist in Aetzlauge löslich.

Carvacrol entsteht auch beim Schmelzen von cymensulfonirtem Kalium mit Aetzkali, durch Einwirkung von Jod auf Carvacrol (§ 134) oder auf das Öl der *Thuja occidentalis*; gewöhnlich lässt es sich aus noch andern Ölen eben so gewinnen.

Aus der Behandlung von Carvacrol mit Natrium und Kohlenstoff geht die mit der Thymotinsäure (p. 343) isomere *Carvacrolsäure* hervor, welche bei 134° schmilzt und sich zu Natriumchlorid gleich verhält wie die Thymotinsäure.

Das Oxycymen (Carvacrol) liefert Sulfonsäuren, welche mit Natriumbichromat oder Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, Pyochinon, identisch mit dem aus Thymol (§ 125) dargestellt, geben.

Aus Carvacrol lässt sich mittelst Phosphorsäure - Anhydrid Propylengas C^3H^6 gewinnen, mit P^2S^3 sowohl als mit S^2 Thiocymol und Cymen. Das Carvol gibt mit P^2S^3 hauptsächlich Cymen, mit P^2S^5 mehr nur Thiocymol $C^{10}H^{13}SH$. Als Kümmelspreuöl, *Oleum carvi e paleis*, bezeichnet man das gegen Ende der Destillation unter Zusatz von Terpenthinöl dargestellte Öl.

Dass Carvol auch in dem Öle der Curcumaknolle vorkommt, hat sich nicht bestätigt, wohl aber enthält das stark

rechts drehende Öl der Dillfrüchte (*Anethum graveolens*) ungefähr 30 pC Carvol und vielleicht noch reicher das Krauseminzöl.

Vom Kümmelöl ganz verschieden ist dagegen das römischen Kümmels, *Cuminum Cyminum* L., aus welchem zuerst das *Cymol* $C^{10}H^{14}$ und das Cumin-Aldehyd (*Cuminaldehyd*) $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} COH \\ C^3H^7 \end{array} \right.$ abgeschieden wurden. Wird letzteres mit geistigem Kali eine Stunde lang gekocht, so geht es zum *Cuminalcohol* $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^2OH \\ C^3H^7 \end{array} \right.$ über, welcher mit dem Kümmelöl isomer ist.

Prüfung. Das Kümmelöl ist namentlich in Betreff des Siedepunctes zu untersuchen; mitunter wird der Kümmelöl durch kurze Destillation unterworfen, wieder getrocknet und in den Handel gebracht. Das in dieser Weise erhaltene Destillat steht nothwendig fast ausschliesslich aus dem niedriger siedenden Carven, während der grösste Theil des Carvols in der Kümmelfrucht zurückbleibt. Diesem letztern Antheile des Öles ist es aber der eigenthümliche Kümmelgeruch vorzugsweise zuzuschreiben.

§ 125. KRAUSEMINZÖL. — OLEUM MENTHAE CRISPAE

Die verschiedenen durch die Cultur krausblättrigen Formen der Minzen enthalten, wie es scheint, dasselbe Öl, welches sich durch eigenthümlichen krautigen Geruch und Geschmack und chemisches Verhalten sehr vom Pfefferminzöl unterscheidet. Die Krauseminzen geben getrocknet ungefähr 1 pC Öl, welches aber nirgends in grösserer Menge dargestellt wird.

Die Farbe des Krauseminzöles pflegt etwas mehr gelblich oder bräunlich zu sein, als die des Pfefferminzöles. Es enthält ungefähr 30 pC eines Öles, welches wohl, trotz der grossen Verschiedenheit im Geruche, mit dem Carvol übereinstimmt; wenigstens liefert das Krauseminzöl eben so gut als dem Kümmelöl erwähnte krystallisirende Schwefelwasserstoffverbindung in sehr reichlicher Menge und die davon erhaltene Mutterlauge gibt bei fernerm Durchleiten von Schwefelwasserstoff den amorphen Körper $C^{20}H^{30}S^3$. Durch Salzsäure oder gesättigte Lösung von Natriumbisulfid nimmt das Krauseminzöl weder die Fluorescenz noch jene Färbung an, welche diese Reagentien im Pfefferminzöl hervorrufen; letztere geht dagegen keine Verbindung mit Schwefelwasserstoff an.

Mit Schwefelkohlenstoff mischt sich das Krauseminzöl klar; wird einem solchen Gemisch etwas concentrirte Schwefelsäure zugetropft, so wird das Öl schön gelb, dann gelb und endlich roth.

Das Krauseminzöl dreht die Polarisationsebene stark links; aus demselben vermittelt Schwefelwasserstoff das Carvol abgeschieden, so zeigt sich die von den Krystallen $C^{20}H^{30}O^2S$ abgossene Flüssigkeit nach dem Verjagen des Weingeistes schwächer links drehend als das rohe Öl. Daraus folgt schon, dass das Carvol dieses Öles die Polarisationsebene nach links drehen muss. Diese Thatsache lässt sich erweisen, indem vermittelst weingeistigen Kalis jene Krystalle leicht zersetzt werden und reines Carvol liefern, welches nun, *im Gegensatze zum Camelcarvol*, links dreht.

Die in America und England unter dem Namen Spearmint gebaute *Mentha viridis L.*, wahrscheinlich eine Abart von *Mentha silvestris L.*, liefert ein mit dem deutschen Krauseminzöle übereinstimmendes Öl.

Mentha rotundifolia L. enthält ein Öl, das völlig den Geruch der Krauseminze besitzt, sehr stark links dreht, aber nicht so leicht, sich mit Schwefelwasserstoff zu vereinigen. Eben so wenig liefert das Öl der *Mentha aquatica L.* eine krystallinische Schwefelwasserstoff-Verbindung.

Geschichte. In der älteren Pharmacie hiess das Krauseminzöl gewöhnlich Balsamum Menthae.

12. PFEFFERMINZÖL. — OLEUM MENTHAE PIPERITAE.

Das getrocknete Pfefferminzkraut gibt $\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{4}$ pC Öl, dessen Geruch und Geschmack sehr grosse Schwankungen darbietet, die ohne Zweifel besonders bedingt sind durch die Art der Pflanze, welche in verschiedenen Culturformen gezogen wird und durch die grössere oder geringere Sorgfalt bei der Auswahl des zur Destillation benutzten Materials. Durch Beibringung der Stengel und beschädigten Blätter z. B. wird die Reinheit des Öles beeinträchtigt. Mit diesen Unterschieden, welche der so sehr ungleiche Handelswerth der Pfefferminzsorten entspricht, gehen auch chemische und physicalische Verschiedenheiten Hand in Hand, über welche genauere Kenntnisse noch fehlt. So z. B. drehen die Pfefferminzsorten die Polarisationsebene nach links, aber in sehr verschiedenem Betrage.

Das Pfefferminzöl wird im grössten Masstabe in Nottawa, St. Joseph County, im südwestlichen Michigan und in Lyons,

Wayne County, im Staate New-York, destillirt. Vier Fünftel des alljährlich destillirten Pfefferminzöles, welches im Ganzen auf reichlich 50 000 kg zu schätzen ist, dürften aus diesen Gegenden stammen. 1870 brachte das Haus H. G. HOTCHKISS in Lyons allein über 25 000 kg auf den Markt. Geringere Mengen Pfefferminzöl werden auch in Ohio, in Frankreich, Deutschland, sowie in China gewonnen.

Das Öl ist schwach gelblich oder farblos, mit gleichem Weingeist klar mischbar, aber mit Schwefelkohlenstoff unlöslich. Lösungen gebend.

Der sehr eigenthümliche Geruch und Geschmack dieses Öles zeichnen dasselbe in sehr hohem Grade aus; kein anderes Öl erregt auf der Zunge dasselbe Kältegefühl. Es verdunstet aus einem flüssigen, nicht genauer untersuchten Antheile, welches bei 190° zu sieden beginnt und dem krystallisirten *Menthol* oder *Menthacampher* $C^{10}H^{19}O$, dessen Krystalle sich hier und da in der Kälte aus dem rohen Öle oder besser aus seinem höher siedenden Antheile ausscheiden.

Menthol ist reichlich enthalten in dem Öle einer ostasiatischen *Mentha*, vermuthlich einer Varietät der *Mentha arvensis*, welche namentlich in Canton, wie es scheint auch in Japan, destillirt wird. Dieses *chinesische Pfefferminzöl* ist offenbar nahezu reines Menthol in trockenen oder von nur wenig fremdem Öle durchtränkten Krystallen. Letzteres riecht mehr wie Krauseminze, während das reine Menthol feinen Pfeffergeruch besitzt. Doch zeigt das chinesische Menthol gewöhnlich einen bitteren Nachgeschmack; die feste Sorte ist stets mit Magnesiumsulfat, die flüssige mit Alcohol verfälscht gekommen.

Die Krystalle des Menthols gehören dem hexagonalen System an, sind optisch unwirksam, drehen jedoch in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links. Das Menthol schmilzt bei 42° und kocht bei 212° ; es verhält sich wie ein Isoalcohol oder Pseudoalcohol, indem es mit Chlor, Brom und Jod die Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}Br$ und $C^{10}H^{19}J$ mit den Sauerstoffsäuren Ester liefert, z. B. den Essigmenthol ester: $C^{10}H^{19}C^2H^3O^2$. Durch Oxydation entsteht aus dem Menthol nicht einfach eine entsprechende Säure $C^{10}H^{18}O^2$, überhaupt noch unbekannt ist, sondern harzartige Producte.

Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt, liefert es linksdrehendes *Menthen* $C^{10}H^{18}$, bei 163° siedend, von welchem sonderem, nicht an Minze erinnerndem Geruche. Dasselbe verbindet sich mit Brom zu $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$ verbinden; Erhitzen zerfällt das erstere Bromür in $C^{10}H^{16}$ und 2 HBr, das zweite in Cymol $C^{10}H^{14}$ und 4 HBr.

Der flüssige Antheil des Pfefferminzöles, vermuthlich der Antheil $C^{10}H^{18}O$ entsprechend, wird durch sehr geringe Menge von Salpetersäure, z. B. beim Schütteln eines Tropfens Säure von $1\frac{1}{2}$ sp. G. mit 70 Tropfen des rohen Öles, in der Farbe bräunlich, dann allmählich grün und zuletzt prachtvoll blau oder blau, mit kupferrothem Schimmer im auffallenden Lichte. In der Wärme treten diese Veränderungen rascher aber weniger schön ein. In der Kälte gefärbtes Öl verliert die Farbe oft erst nach Wochen und behält sie besonders nach der Verdünnung mit Alcohol oder Aether sehr lange. Das Öl nach dem Messen verdünnte, durch Säure gefärbte Öl zeigt, mittelst des Spectroscopes geprüft, breite Absorptionsbänder im rothen und gelbrothen Theile des Spectrums. Auch das Öl der *Mentha piperita* färbt sich mit Salpetersäure langsam, aber sehr stark, doch gänzlich verschieden von Pfefferminzöl.

Viele andere Flüssigkeiten, ausser Salpetersäure, bewirken ähnliche oder mehr rothe Färbungen des Pfefferminzöles, z. B. Schwefelsäure und andere Säuren, Brom, Chloral, Chloralhydrat, besonders bei Salzsäuregehalt; gesättigte Lösung von Natriumcyanid, aber kein anderes Öl zeigt gleiches Verhalten. Bei verschiedenen Pfefferminzölsorten gehen diese Färbungen und Fluorescenzerscheinungen ziemlich weit auseinander, so dass es wohl möglich ist, durch dieselben eine Sorte von der andern unterscheiden, nicht aber die Reinheit des Öles festzustellen, denn das Auftreten der Fluorescenz wird z. B. selbst durch kleinen Zusatz von Terpenthinöl nicht verhindert. Der krystallisirbare Antheil des Pfefferminzöles, das Menthol, wird durch die angeführten Flüssigkeiten zunächst nicht verändert, auch längere Zeit aufbewahrtes, dickflüssig gewordenes Pfefferminzöl wird durch die genannten Reagentien nicht mehr gefärbt.

Prüfung. Die brauchbarsten Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Öles beruhen auf der Vergleichung des Geruches und Geschmackes.

Geschichte. Die Pfefferminze wurde 1696 in England aufgefunden und in Deutschland nicht vor 1780 bekannt, so dass erst seit dieser Zeit von dem Öle die Rede sein kann.

§ 129. CAJUPUTÖL. — OLEUM CAJUPUTI.

Die Blätter der *Melaleuca Leucadendron* L., namentlich die früher als besondere Art, *Melaleuca minor* SMITH, unterschiedenen Varietät des Baumes, werden auf Celebes und auf der kleinen Insel Buru oder Buro, in der Gruppe der Molukken,

auch wohl auf den Philippinen, in einfachster Weise des um das ätherische Öl zu gewinnen, welches nach dem dortigen Namen des Baumes: *Kaju puti* (weises Holz) *Cajuputöl* heißt.

Es ist sehr dünnflüssig, von $0,916$ bis $0,926$ spec. Gew. bei 20° , von schön hellgrüner Farbe, aromatischem bitterlichem Geschmacke, der auch an Campher erinnert, mit dessen Geruch derjenige des *Cajuputöles* nahezu übereinstimmt. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Die grüne Farbe rührt von einer nur wenige Tausendstel betragenden Menge Kupfer, welche das Öl bei der Destillation oder Aufbewahrung in kupfernen Gefäßen aufnimmt. Es beträgt so wenig, dass verdünnte Salzsäure, welche man mit dem Öle schüttelt, das selbe das Kupfer entzieht, ohne selbst gefärbt zu werden, ja häufig organische Kupferverbindungen lebhafter gefärbt als anorganische. In einer Platinschale, in welcher nachher eine kupferhaltige Salzsäure mit Zink in Berührung gebracht wird, schlägt sich ein schwarzer Flecken nieder, der schon durch Reiben Kupferfarbe annimmt. Befeuchtet man den Flecken mit etwas Bromwasser, so verschwindet er und wird nach völliger Austrocknen auf dem Wasserbade wieder als schwarzes Kupferbromid sichtbar; eine Spur concentrirter Schwefelsäure, welche man dazu fließen lässt, wirkt zunächst nicht auflösend.

Rascher lässt sich das Kupfer in dem Öle nachweisen, wenn man einen Papierstreifen mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumsulfocyanat (*Rhodankalium*) in 100 Th. Wasser trinkt, nach dem Eintrocknen mit frischer *Guaiakholzinctur* befeuchtet, wieder trocknet und nun den Streifen mit dem Öle bestrichelt. Die Gegenwart des Kupfers verräth sich durch tief blaue Färbung des Papiers.

Es ist wahrscheinlich deshalb Gebrauch geworden, *Cajuputöl* grün gefärbt in den Handel zu bringen, weil die meisten anderer dem *Cajuputbaume* verwandter *Myrtaceen* eine grüne, nicht von Kupfer herrührende Farbe besitzen; selbst das *Cajuputöl* soll ausnahmsweise seine Farbe nicht dem Kupfer verdanken.

Für die pharmaceutische Verwendung ist das Oel durch die Vorschrift einiger *Pharmacopöen* durch *Rectification* zu reinigen zu färben.

Das *Cajuputöl* mischt sich nicht klar mit Schwefelkohlenstoff. In der bei *Terpenthinöl* p. 320 angegebenen Weise durch Salpetersäure (oder auch Schwefelsäure) und Weingeist geschichtet, liefert dasselbe langsamer als das *Terpenthinöl* Krystalle von *Terpinhydrat*.

Mit $\frac{1}{3}$ Volum *Alcohol* verdünntes *Cajuputöl* gibt bei Sättigen mit trockenem *Chlorwasserstoff* Krystalle der Ve-

$C^{10}H^{16}(HCl)^2$, welche für sich oder mit Kalilauge destillirt flüssige Chlorhydrat $C^{10}H^{16}HCl$ liefern; Salpetersäure und Wasserstoff führen dasselbe in die krystallisirbare Verbindung $C^{10}H^{16}Cl^2$ über.

Brom wirkt ziemlich heftig auf das Cajuputöl ein, färbt es prachtvoll grün und verdickt es. Nach längerer Zeit wird die Mischung körnig und gibt an Weingeist die in farblosen Krystallen anschliessende Verbindung $C^{10}H^{16}Br^4$ ab.

Erwärmt man 5 Th. Cajuputöl auf 50° und trägt 1 Th. allmählich ein, so dass die Temperatur nicht viel höher steigt, so erhält man bald einen Krystallbrei, von welchem die flüssig gebliebene Öl abgegossen wird. Die grünen Krystalle trocknet man rasch auf einer Thonplatte und löst sie wenig warmem Eisessig, worauf beim Erkalten metallglänzende Blättchen $(C^{10}H^{16}HJ)^2OH^2$ anschliessen, welche sich doch nicht einmal in der Mutterlauge selbst aufbewahren lassen. Giesst man Cajuputöl nach und nach zu Schwefelkohlenstoff welcher Phosphor und Jod in Auflösung enthält, so scheidet sich rother Phosphor ab und die dunkle Flüssigkeit beträchtlich wochenlangem Stehen dunkelgrüne metallglänzende Blättchen der ebenfalls wenig beständigen Jodverbindung $C^{10}H^{16}HJ$, welche in Alcohol und Aether löslich und selbst durch kochende Salpetersäure nicht zersetzbar sind; in warmem Eisessig lösen sie sich reichlich und schiessen beim Erkalten in prachtvollen sechsseitigen Prismen an. Eben so eigenthümlich verhält sich das Cajuputöl zu Brom; benetzt man die Wände eines Reagirglases mit wenig Oel und lässt Bromdampf Zutreten, so bildet sich sogleich eine Bromverbindung in den schönsten Krystallen, welche aber sehr rasch wieder verschwinden und eine dunkelgrüne Flüssigkeit liefern. Wird diese nach und nach vollständig mit Bromdampf gesättigt und monatelang hingestellt, so krystallisiren schwarzgrüne den obigen Jodverbindungen ähnliche Blättchen heraus.

Obwohl diese Derivate des Cajuputöles sich auf $C^{10}H^{16}$ beziehen, besteht doch der grösste Theil derselben aus *Cajuputol* $C^{10}H^{18}O$, einer bei 174° siedenden, links drehenden Flüssigkeit, welche sich leicht mit Brom zu $C^{10}H^{18}OBr^2$ verbindet. Das Bromcajuputol, mit Wasser erhitzt, liefert leicht Bromwasserstoff:



Auch entsteht letzteres bei der Einwirkung von P^2S^5 auf *Cajuputol*. Mit Phosphorsäureanhydrid wiederholt destillirt verwehrt sich das Cajuputol allmählich in *Cajuputen* $C^{10}H^{16}$, welches nach Hyacinthen riecht und bei 165° siedet. Schliesslich

entstehen polymere höher siedende dickliche und fluorescirende Oele, *Isocajuputen* und *Paracajuputen*.

Ueber Natrium kann das Cajuputöl unverändert erhalten werden.

Mit dem Cajuputöle stimmen sehr nahe überein die Oele mehrerer australischer *Eucalyptus*-Arten, z. B. E. *SMITH*, E. *linariifolia* SM., E. *oleosa* F. MÜLLER, doch sind sie rechtsdrehend. Das abweichend riechende Oel des E. *g.* enthält auch Cymen.

Geschichte. In Indien vermuthlich seit langem in Anwendung, wurde das Cajuputöl 1702 zuerst durch RUMPHOLDT in Europa bekannt und gelangte seit 1717 in norddeutsche Apotheken.

§ 130. CALMUSÖL. — OLEUM CALAMI.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus gewinnt man bis $2\frac{3}{5}$ pC meist ziemlich dunkel bräunliches Oel, welches die Polarisationsebene stark rechts dreht und sich klarer Weingeist, nicht aber mit Schwefelkohlenstoff mischt. Ein weingeistiges Eisenchlorid wird es etwas dunkler gefärbt.

Bei der Rectification erhält man zwischen 158° und 160° einen Kohlenwasserstoff, welche über Natrium rectificirt und in Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$ zeigt und sich mit Chlorwassersäure in Krystallen vereinigt, die bei 63° schmelzen. Auch die bei etwa 250° siedenden Antheile des Calmusöles sind in gleicher procentischer Zusammensetzung, fast geruchlos, und verbinden sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden, schwer löslich in Weingeist. Von 250° ab geht blau gefärbtes Oel über, welches durch Rectification über Natrium entfärbt wird.

§ 131.

LAVENDELÖL. — OLEUM LAVANDULAE.

Zur Destillation des feinsten Lavendelöles dienen die Blüthen der *Lavandula vera* DC (*L. officinalis* CHAIX), die Blüthen an den Spitzen liefern ein weniger angenehm riechendes Oel, die ganze Pflanze ein sehr geringes Öl; auch zeigen die zuerst abgehenden Antheile jeweilen den vorzüglichsten Wohlgeruch. Lavendelöl wird bei Avignon und Montpellier, auch in Paris, in einiger Menge von wild wachsenden Pflanzen destillirt. In England gewinnt man von cultivirtem Lavendel ein weit besseres Öl. Die Blüthen geben $1,5$ pC. desselben.

Das Öl ist farblos oder schwach gelblich, klar mit Wein-
 st. trübe mit Schwefelkohlenstoff mischbar, links drehend.
 e. hält einen bei 200° bis 210° siedenden Kohlenwasser-
 ff. $C^{10}H^{16}$ und ein Stearopten, das mit dem gewöhnlichen
 mp. er übereinzukommen scheint; aus spanischem Lavendel-
 sl sich bisweilen die Hälfte seines Gewichtes an solchem
 arpten abscheiden. Da bei der Destillation des Lavendels
 th. Essigsäure und Baldriansäure übergehen, so kommen ver-
 th. auch Ester derselben in dem Öle vor; wird dasselbe
 er Destillation neutralisirt, so geht doch wieder Essig-
 re über.

Bei der Sättigung des Öles mit trockenem Chlorwasser-
 ff. bildet sich keine krystallisirte Verbindung; das Öl färbt
 i. ankel-rothbraun.

Das *Spiköl*, von *Lavandula Spica* DC, ist dem Lavendelöl
 r. ähnlich, lenkt jedoch die Polarisationsebene nach rechts
 er. nur schwach nach links ab. Durch Oxydation liefert
 ein Campher, welcher mit dem gewöhnlichen Campher
 ere. zustimmen scheint.

MACISÖL. — OLEUM MACIDIS.

Die Macis gibt 11—17 pC farbloses, schwach rechts drehen-
 Ö. das sich mit Weingeist und mit Schwefelkohlenstoff nicht
 r. mischt. Es besteht zum grössten Theile aus *Macen* $C^{10}H^{16}$,
 lch. bei 160° siedet, sich mit Chlorwasserstoff zu Krystal-
 C $C^{10}H^{16}HCl$ vereinigt, dagegen die dem Terpin entsprechende
 r. Bildung nicht liefert.

Er in geringer Menge in dem Öle vorhandene sauer-
 f. ftige Antheil ist nicht untersucht.

Das ätherische Öl der Muscatnuss dreht auch rechts und
 hä. ebenfalls einen Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (*Myristicen*),
 lch. bei 165° siedet und mit Chlorwasserstoff keine Krystalle
 let. der andere Bestandtheil, *Myristicol* $C^{10}H^{14}O$, liefert
 tz. gleicher Zusammensetzung, wie das Carvol, doch keine
 hw. Chlorwasserstoffverbindung.

MAJORANÖL. — OLEUM MAJORANAE.

Getrocknetes Majorankraut gibt ungefähr 1 Procent rechts-
 cheles Öl von bräunlicher Farbe, das grösstentheils aus
 em. bei 163° siedenden Kohlenwasserstoffe besteht und bei

längerem Stehen in der Kälte ein Stearopten $C^{10}H^{16}O$ krystallisiren lässt, welches kein Drehungsvermögen besitzt. Das rohe Öl mischt sich nicht klar mit Schwefelkohlenstoff, wohl aber mit Weingeist.

Mit trockenem Chlorwasserstoff färbt sich das Majoranöl schön dunkel violett, ohne Krystalle zu liefern; mit Weingeist und Salpetersäure geschüttelt, nimmt es rothe Farbe an, und Terpin (§ 114) zu bilden. Wird zu einem Gemenge von Majoranöl mit 10 Th. Schwefelkohlenstoff ein wenig concentrirte Schwefelsäure getropft, so färbt es sich gelblich; mit gesättigter Lösung von Natriumbisulfit wird es schön gelb.

Das heute noch nicht genauer untersuchte Majoranöl ist schon 1686 von CRÜGER bemerkt worden.

§ 132. CAMPHER. — CAMPHORA.

Darstellung. Der gewöhnliche Campher, Japancampher oder Laurineencampher, entsteht im Campherbaume, *Cinnamomum Camphora* FR. NEES et EBERMAIER (Synonym: *Camphora officinarum* C. BAUHIN), vermuthlich durch Oxydation des darin den Campher begleitenden Oles $C^{10}H^{16}$. Zum Zweck der Gewinnung des Camphers wird hauptsächlich die Wurzel, weniger die oberirdischen Theile des Baumes, klein geschitten und auf der Insel Formosa auf den durchlöcherten Deckel mit Lehm beschlagenen Troges gebracht, der aus einem Campherbaume selbst gefertigt sein kann. In diesem erhältnisse Wasser im Sieden, so dass es die Holzschicht durchströmt und den Campher mitreisst, welcher sich in die zehn gradigen irdenen Töpfe sublimirt, womit das Holz bedeckt ist. Nachdem dieses Geschäft einige Tage betrieben worden, nimmt man den Campher heraus und presst ihn in Fässern oder grossen Glasröhren, auf deren Grunde sich Wasser und Campher sammeln. Von diesem befreit, doch oft etwas graulich, leuchtlich und meist noch feucht, wird der Campher in Kisten verpackt, welche mit Bleiblech ausgelegt sind. Formosa (Taiwan), der südöstlichen Küste Chinas gegenüber, liefert jährlich 600 000 bis gegen 1 Million kg Campher.

Nicht viel weniger wird in den japanischen Häfen Fukuoka, Nagasaki, Osaka in Doppelröhren aus Bambuhalmen verpackt. Er wird besonders in der Provinz Tosa auf Sikok gewonnen, indem man eine hölzerne Tonne mit den Holzstückchen des Campherbaumes füllt, fest schliesst und Wasserdämpfe d

ib welche in einer eisernen Pfanne entwickelt werden, deren
 öcherter Deckel den Boden der Tonne darstellt. Aus
 ztern werden die Dämpfe durch ein Bamburohr in einen
 cfließendes Wasser gekühlten hölzernen Kasten geführt,
 sh der Campher und das Öl verdichten. Der japanische
 mer, durch Abgiessen und Pressen vom Campheröle ge-
 nn bildet trockene, klare, oft röthliche Körner, welche
 streiner sind, als derjenige von Formosa.

idei Sorten werden in Europa einer Reinigung unter-
 rf, da sie, von Feuchtigkeit abgesehen, 2 bis gegen 10 pC
 ps Salz, Schwefel oder Holzsplitter enthalten. Der Roh-
 nger wird zu diesem Zwecke mit etwas Kohle, Sand, Eisen-
 e der Kalk gemischt, aus besondern flachen Kolben, welche
 eim Sandbade stecken, der Sublimation unterworfen, wo-
 urch anfangs sehr rasche Erhitzung auf 120° bis 190°
 rs das Wasser ausgetrieben und nachher die gleichmässige
 ht Anlagerung des Camphers an der obern Wölbung des
 inr lose verstopften Kolbens dadurch erzielt werden muss,
 ss an die Temperatur während 24 Stunden auf 204° erhält.
 Während des Erkaltes bringt man die Kolben durch Auf-
 en von kalten nassen Tüchern zum Springen und nimmt den
 mperkuchen heraus. In Europa beschäftigen sich nur
 nig Fabriken, in London, Paris, Hamburg, Aussig in Böhmen,
 sem Geschäfte; in Indien wird ein wenig Campher von
 gornen aus kupfernen Retorten raffiniert und in America
 rin dazu eiserne Retorten in Anwendung gebracht. Der
 fine Campher bildet durchscheinende krystallinische zähe
 ss, meist Scheiben von 4 bis 6 kg.

Zusammensetzung:

10 C	120	78,94	10 Vol. C	8,292
16 H	16	10,53	16 „ H	1,108
O	16	10,53	1 „ O	1,106
C¹⁰ H¹⁶ O	<u>152</u>	<u>100,00</u>	2 „	<u>10,506</u>
			1 „	5,1253

Eigenschaften. Der Campher bildet bei freiwilliger lang-
 ne Sublimation glänzende zähe, nicht harte Krystalle des
 agnalen Systems, welche in Eiswasser sehr langsam sinken
 d li 12° ein sp. G. von 0,995 besitzen. Er lässt sich erst
 n ein pulvern, wenn er mit einer der Flüssigkeiten besprengt
 rd, welche Campher zu lösen vermögen. Durch hydraulische
 essu kann er beträchtlich zusammengedrückt werden und
 rdapft dann langsamer.

af einer reinen Wasseroberfläche zeigen Campherstückchen
 hae kreisende Bewegung, welche sogleich aufhört, wenn

sich z. B. ein Tropfen Öl auf dem Wasser ausbreitet. (erst bei 175° schmelzend und bei 204° siedend, verdampft Campher doch bei gewöhnlicher Temperatur an offener Luft sehr rasch, womit jene kreisende Bewegung auf Wasser zusammenhängt. Er wird reichlich gelöst von alcoholischen und ätherartigen Flüssigkeiten von Estern, ätherischen und fetten Ölen, flüssigen Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Essig, bedarf aber von Wasser 1300 Th. zur Lösung. Concentrirten Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts, die Drehung nimmt aber bei steigender Verdünnung sehr stark ab und ist z. B. bei 15° in dem officinellen Camphergeiste (Campher 1, Weingeist von 85 Gew.-Proc. 7, Wasser 2 Th.) bei einer Säulenlänge von 100 mm des WILHELM'Schen Polaristrobometers schon auf nur ungefähr 4° abgesehen. Die Krystalle des Camphers selbst sind doppelt brechend ohne Circularpolarisation. Phenol oder Chloralhydrat in trockenen Krystallen mit Campher zusammengeschüttelt bewirken die Verflüssigung der ganzen Mischung; auch in trockener Schwefelsäure und in Schwefeligsäure-Anhydrid wird der Campher schon in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei der Luft wieder HCl oder SO₂ verliert und zu Krystallen veränderten Camphers erstarrt. Durch Salzsäure von 1,025 wird der Campher bei 190° in eine bei -17° noch flüssig bleibende, gegen 193° siedende Modification übergeführt.

Derivate des Camphers. Wird zu gepulvertem Campher in einer Retorte unter Umrühren Brom getropft, bis die Flüssigung eintritt, so entsteht hauptsächlich *Campherdibromid*, welches beim Stehen der Flüssigkeit in rothen, an der Luft bald zerfallenden Krystallen erhalten werden kann. Wenn die Flüssigkeit sofort im Wasserbade erhitzt wird, so wird der Bromwasserstoff ab und *Monobromcampher* bleibt als gelbliche Flüssigkeit zurück:



Die Flüssigkeit wird aus der Retorte in Wasser eingegossen und damit kurze Zeit erwärmt, bis der ausgeschiedene Monobromcampher weiss wird und Brom und Bromwasserstoff grossentheils verjagt sind. Ersterer wird gesammelt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol gereinigt. Er siedet bei 76° und beginnt ohne Zersetzung bei 274° zu kochen. Monobromcampher riecht etwas verschieden vom Campher, sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber redestillirt von 75° ab in sehr langen farblosen Nadeln. Er löst

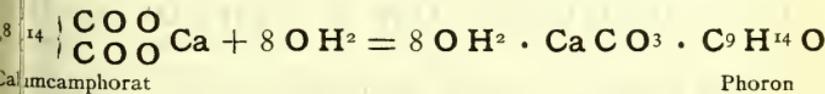
in diesen Flüssigkeiten wie der Campher, doch viel spärlicher in kaltem Alcohol. In alcoholischer Lösung mit Natriumcyanam oder mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Campher.

Wird Campher mit dem doppelten Gewichte Brom in geschlossener Röhre erhitzt, so erhält man beim Erkalten oder bei längerem Stehen *Dibromcampher* $C^{10}H^{14}Br^2O$, dessen röhrenförmige Krystalle terpenthinartig riechen, in kaltem Alcohol nur wenig löslich sind, bei 114° schmelzen und nicht unter 114° sublimiren.

Erhitzt man Jod längere Zeit mit 5 Th. Campher, destillirt ab, bis das Thermometer 170° zeigt, nimmt den Rückstand mit starker Natronlauge auf, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure *Carvacrol* (*Oxycymol*) $C^{10}H^{14}O$, früher *Camphoreol* genannt, aus, welches mit dem aus Carvol gewonnenen übereinstimmt; es krystallisirt bei -20° in Nadeln, welche bei 20° schmelzen.

Wenn Campher mit Salpetersäure von 1,37 sp. G. destillirt wird, so schwimmt auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von bestimmter Zusammensetzung ($C^{10}H^{16}O$) $^2N^2O_5$, welche durch Wasser in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Gießt man diese Flüssigkeit öfter zurück, bis sie sich nicht ferner bildet und bis nach dem Erkalten des Retorteninhaltes kein Campher mehr krystallisirt, wozu sehr langes Erhitzen erforderlich ist, so enthält die Flüssigkeit neben mehreren andern kohlenstoff-

haltigen Säuren hauptsächlich *Camphersäure* C^8H^{14} $\left\{ \begin{array}{l} CO\ OH \\ CO\ OH \end{array} \right.$, welche beim Concentriren der Lösung krystallisirt; die Ausbeute beträgt etwa 50 pC. Nach öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, zuletzt aus Weingeist, ist die Säure geruchlos, saurem, nachher bitterem Geschmacke, Lakmus röthend. Sie löst sich bei 15° in 80, bei 100° in 8 Th. Wasser, reichlich in organischen Flüssigkeiten, welche Campher zu lösen vermögen; diese Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Die Ammoniumsäure-Salze der Alkalimetalle, des Baryums, Strontiums, Calciums sind krystallisirbar und in Wasser reichlich löslich, etwas weniger das Calciumsalz. Dieses letztere zerfällt bei der wässrigen Destillation in Carbonat und *Phoron* (*Camphoron*):



Das Phoron bildet pfefferminzartig riechende Krystalle, welche mit Bisulfiten keine Verbindungen eingehen.

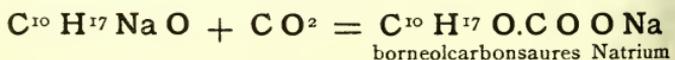
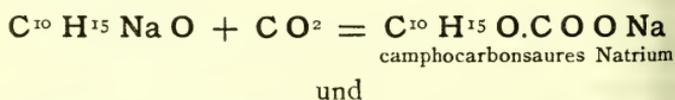
Die Camphersäure schmilzt bei 170° bis 175° , zersetzt

sich aber sehr bald in Wasser und *Camphersäure* $C^8 H^{14} \left\{ \begin{array}{l} C O \\ C O O \end{array} \right.$, welches für sich schon bei 130° zu sublimiren beginnt, bei 217° schmilzt und bei 270° destillirt. Es löst sich in kochendem Wasser zunächst unverändert und geht erst allmählich wieder in *Camphersäure* über; durch Zusatz Alkalien wird diese Rückbildung sehr rasch vermittelt.

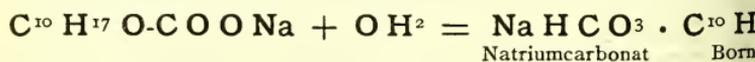
Die von der *Camphersäure* abgegossene Mutterlauge nach längerem Stehen *Camphoronsäure* $C^7 H^9 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH + \\ OH \end{array} \right.$ auskrystallisiren, welche in Wasser, Weingeist, Aether löslich ist.

Campholsäure $C^{10} H^{18} O^2$ bildet sich beim Erhitzen holischer Kalilösung mit Campher, auch durch Einwirkung von glühenden Kali-Kalkes auf Campherdampf. Sie ist schwerlich in heissem Wasser, krystallisirt gut aus Alcohol und ist einbasisch.

Wird ein flüssiger, sorgfältig mit Natrium gereinigter Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol $C^7 H^8$, mit Campher gesättigt und erwärmt, so nimmt der letztere allmählich mit Vorsicht tragenes Natrium auf und verwandelt sich in $C^{10} H^{15} Na O$ und $C^{10} H^{17} Na O$; erstere Verbindung kann beim Erkalten in beständigen Krystallen erhalten werden. Das Gemenge dieser Verbindungen, sofort in einem Kohlensäurestrom auf 100° erhitzt, geht über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:



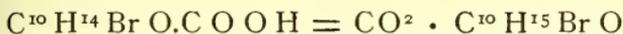
Schüttelt man dieses Gemenge mit Wasser, so erhält man eine aufschwimmende Schicht anderer Zersetzungsproducte, unangegriffenen Camphers und aus der unteren wässrigen alkalischen Schicht krystallisirt bald *Borneol* heraus:



Aus dem Filtrat kann man durch Säuren krystalline *Camphocarbonsäure* ausfällen.

Dieselbe schmilzt bei 119° und trennt sich in nur höherer Temperatur in Campher und Kohlensäure; mit

Es sie sich leicht verbinden und liefert dann beim Schmelzen
 o bromcampher:



Wenn Campherdämpfe durch ein glühendes, mit Bimstein
 Zefestes Rohr geleitet werden, sowie auch bei der Destillation
 on Campher mit Schwefelsäure, schmelzendem Chlorzink oder
 hophorsäureanhydrid bildet sich hauptsächlich *Cymen (Cymol)*,
 welches identisch ist mit dem aus ätherischen Ölen darge-
 elen. Bei Anwendung von P^2S^5 wird Thiocymen (Thiocymol)
 10 13 SH erzeugt.

§ 134.

Künstliche Darstellung des Camphers.

Das oben erwähnte Borneol wird durch rauchende Salz-
 au in festes $C^{10}H^{17}Cl$ verwandelt, welches bei 145° schmilzt
 ndagelang mit alcoholischem Kali auf 180° erhitzt, in Borneo-
 camphen $C^{10}H^{16}$ und HCl zerfällt. Die Krystalle des Borneo-
 camphens lassen sich mittelst Chromsäure zu Campher
 oxiren. Dieselben Umwandlungen können auch an dem Chlor-
 ycat $C^{10}H^{16}HCl$ des Terpenthinöles (§ 114) ausgeführt wer-
 en wenn es mit trockenem stearinsäurem Kalium in geschlos-
 en Röhre auf 200° erhitzt wird, so entsteht festes krystalli-
 rtres Terecamphen $C^{10}H^{16}$. Wird dieses stundenlang mit
 ambichromat und einer zu dessen Zersetzung nicht ganz
 inichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, so
 mit es Sauerstoff auf und geht in Campher über, welcher
 icl jedoch links drehend erweist, wenn man bei dieser Ope-
 ath von links drehendem Terpenthinöl ausgegangen war, und
 beso dreht dann auch die aus diesem Campher zu gewinnende
 Camphersäure links.

Andere Campherarten. Flüssige und feste Verbindungen
 vogleicher Zusammensetzung wie der gewöhnliche Campher
 können im Pflanzenreiche da und dort vor. Der Hauptsache
 na besteht z. B. das Wermutöl aus flüssigem *Absinthol*
 $C^{10}H^{16}O$, ebenso gehört das *Citronellol* aus dem Citronellöl,
 vo *Andropogon Nardus* L, das Öl von *Mentha Pulegium* L,
 hier.

In fester Form scheidet sich $C^{10}H^{16}O$ z. B. ab aus dem
 Öl von *Chrysanthemum Parthenium* PERSOON und bei der
 Gäng des Zuckers der Krappwurzel. Dieser Campher stimmt
 voommen überein mit dem gewöhnlichen Campher bis auf
 das Drehungsvermögen, welches ihm in gleichem Grade, aber
 n entgegengesetztem Sinne, zukommt. Der Campher, welcher
 sic aus Cardamomenöl abscheidet, stimmt dagegen mit dem

gewöhnlichen Campher in optischer Hinsicht überein. Stearoptene aus dem Majoranöle, Rosmarinöle und Saltscheinen Gemenge von Campherarten der Formel C^{20} zu sein, welche optisch von einander verschieden sind. In terer Hinsicht ist der Campher der Alantwurzel noch geprüft.

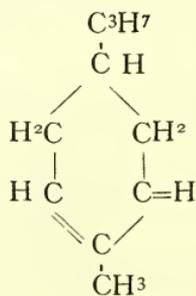
Eine polymere Verbindung derselben Formel, vermuthlich $C^{20} H^{32} O^2$, ist das feste Caryophyllin und wohl auch das Chamillenöl.

Borneol oder *Borneocampher* $C^{10} H^{18} O$, welcher wie erwähnt, künstlich aus gewöhnlichem Campher dargestellt werden kann, findet sich im Holze von *Dryobalanops aromatica* GÄRTNER auf Borneo und Sumatra. Durch Erhitzen mit Salpetersäure geht er in Campher über, welcher in allen Hinsichten identisch ist mit dem gewöhnlichen Campher. Ebenso wie das Borneol verhält sich der in geringer Menge bei trockenen Destillation des Bernsteins auftretende Campher (§ 99).

Derselbe sowie der Borneocampher lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab; in China wird gelegentlich aus der Blume *Blumea balsamifera* DC der sogenannte *Ngai-Campher* $C^{10} H^{18} O$ dargestellt, welcher eben so viel nach links ablenkt wie das Borneol nach rechts; beide gehören dem regulären Krystallsystem an. Durch Salpetersäure wird der *Ngai-Campher* in Campher $C^{10} H^{16} O$ umgewandelt, welcher gleichfalls nach rechts dreht und vermuthlich identisch ist mit dem schon angeführten Campher aus *Krapp* und *Chrysanthemum Parthenium*.

Die beiden Campherarten $C^{10} H^{18} O$ verhalten sich in Alkohole zu den Campherarten $C^{10} H^{16} O$, dem gewöhnlichen Campher und seiner linksdrehenden Modification. Jedoch unterscheiden sich die beiden letztern die Kennzeichen der Aldehyde, so dass sie vielmehr als Ketone aufzufassen sind.

Dem Gesamtverhalten des Camphers wird Rechnung getragen, wenn man ihm folgende Formel gibt:



An Stelle von CO enthält das Borneol die für die secundäre Alcohole bezeichnende Gruppe CHOH, welche in der Camphorsäure durch COOH ersetzt ist. Die zweibasische Camphorsäure besitzt statt CH² und CO zwei Gruppen COH.

Geschichte. Der Campher lässt sich nicht weiter zurück verfolgen, als bis in die Mitte des VI. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung, wo er zuerst durch Vermittelung der Araber nach Europa gelangt zu sein scheint. Anfangs war jedoch nicht der gewöhnliche Campher, sondern das Borneol allgemeiner verbreitet, während letzteres jetzt, wenigstens seit dem XVI. Jahrhundert ausschliesslich von den Ostasiaten zu sehr hohen Preisen eingekauft und nicht nach Europa ausgeführt wird.

BEUMANN übertrug 1725 die Bezeichnung Campher auf die in ihm mehrfach wahrgenommenen krystallisirten Absätze aus pflanzlichen Ölen.

Camphersäure ist 1675 von LÉMERY erhalten, doch für lange Zeit übersehen worden; KOSEGARTEN erkannte 1785 ihre wahre Natur.

XIII. ALCALOÏDE.

§ 135.

In vielen Pflanzen kommen Verbindungen vor, welche nach Aufnahme von Ammoniak ohne Wasserbildung mit Sauerstoffsäuren oder Wasserstoffsäuren zusammentreten und so zum Theil sehr leicht krystallisirende beständige Salze liefern. Mit Recht werden diese Körper als *Alcaloïde* bezeichnet, um so mehr als viele derselben in wässriger oder weingeistiger Lösung einen blauen Lakmusfarbstoff in blau überführen und die Säuren vollständig neutralisiren.

Die Pflanzen der allerverschiedensten Familien enthalten Alcaloïde, doch sind z. B. in Algen, Flechten, Moosen, Farnen noch keine gefunden worden, wohl aber in Pilzen. Die grosse Abtheilung der Monocotyledonen hat bis jetzt nur das Veratrin und die mit ihm verwandten Basen aufzuweisen. In der Regel beträgt die Menge der Alcaloïde nur wenige Procente des be-

treffenden Pflanzentheiles, oft nur Bruchtheile eines Zehntstels. Die bezüglichlichen Angaben bei Chinin (§ 149) und Morphin (§ 137) stellen wohl die grössten Alcaloïdmengen im Pflanzenreich vor; indessen handelt es sich bei Morphin um ein Pflanzenorgan.

In den meisten Fällen sind die Alcaloïde in den Pflanzen in Form von Salzen abgelagert, von denen einzelne, wie die Tannate, in Wasser nicht leicht löslich sind. Zur Lösung der Alcaloïde wird daher häufig verdünnte Säure angewendet, bisweilen auch umgekehrt das Alcaloïd durch Alkalien abgeschieden und mit Weingeist aufgelöst.

Viele Alcaloïde sind gut krystallisirbar, nur sehr wenige amorph (Buxin; eine noch nicht genauer gekannte Base Chinarinden; Meconidin), die grosse Mehrzahl der in der Natur vorkommenden, fest, nicht unzersetzt schmelzbar und nicht flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und destillirbar sind nur folgende: Capsicin, *Coniin*, Hygrin (aus Cocablättern), Scopolamin (aus *Pilocarpus pennatifolius* LEM.), Lobelinin, *Nicotin*, Spartein (aus *Sarothamnus vulgaris* V.) und von welchen noch das künstlich durch Zersetzung des Piperins gewinnende Piperidin anzureihen ist.

Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in allen Alcaloïden enthalten, Sauerstoff in den in fester Form dargestellten. Unter den flüssigen Alcaloïden sind *Coniin*, *Nicotin*, *Piperidin* $\text{N C}^5 \text{H}^{11}$ frei von Sauerstoff. Die eigentlichen, in der Natur vorkommenden Alcaloïde, auch das Piperidin, nehmen Wasserstoff auf und bilden damit Ammoniumbasen oder Nitrilbasen; *Narcotin*, *Piperin*, welche auch wohl noch zu den Alcaloïden gezählt zu werden pflegen, nehmen keine Alkyle auf und bilden auch mit Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren, nur Wasserstoffverbindungen ein, dass jene drei ohnehin auch nicht als alkalisch reagirenden Körper nicht als eigentliche Alcaloïde gelten können; an der Grenze steht das Berberin.

Die meisten Alcaloïde besitzen sehr bedeutende pharmakologische Wirksamkeit.

In geeigneten Lösungen, sei es in freiem Zustande, oder in Form von Salzen, vermag die Mehrzahl der Alcaloïde die Polarisationsebene nach links zu drehen; rechts drehend sind *Coniin*, *Conchinin*, *Coniin*, *Laudanosin*. Das in Alcohol lösliche drehende *Narcotin* dreht in Salzsäure gelöst rechts und in wässerigen Salzsäure-Salze der ebenfalls in Alcohol löslichen Opiumbasen *Laudanin* und *Papaverin* drehen nicht. Die Wirkung auf polarisirtes Licht sind *Atropin* (?), *Berberin*

Cryptopin, Emetin, Hydrocotarnin, Narceïn, *Veratrin*, auch Coffeïn und Piperin.

Unter den festen Alcaloïden sind Brucin und Codeïn in der Regel reichlich löslich, unter gewissen Umständen auch Atropin und Veratrin, die übrigen der eigentlichen hier in Betracht kommenden festen Alcaloïde sind in Wasser bei 17° nur so wenig löslich, dass 1 Th. des Alcaloïdes zu 1000 Theile Wasser bedarf. Auch zu andern Lösungsverhältnissen verhalten sich die in der Natur vorkommenden Alcaloïde sehr verschieden, doch sind alle in Alcohol und Chloroform, und meistens sogar sehr reichlich löslich.

Unter den zur Nachweisung der Alcaloïde geeigneten Reagentien gibt es einige, welche sich in sehr ähnlicher Weise gegen die Alcaloïden verhalten. Die Gerbsäure-Verbindungen der natürlichen Alcaloïde sind z. B. in kaltem Wasser sehr schwer löslich und entstehen noch bei grosser Verdünnung in wässrigen Alcaloïden oder ihren neutralen Salzen auf Zusatz von *Gerbsäure* (im Verhältniss von 32,2 g zu 1 Liter in Wasser gelöst). Diese Niederschläge sind im Ueberschusse der Gerbsäure meistens auch in andern Säuren, sowie in Weingeist und selbst in heissem Wasser leicht löslich.

Nicht minder allgemein ist die Neigung der Alcaloïde, mit den Haloidverbindungen des Quecksilbers schwer lösliche Niederschläge zu bilden. Manche Alcaloïde werden schon durch Silbernitrat, Silberbromid und Quecksilberchlorid, in gesättigten wässrigen Lösungen gefällt; noch weit reichlicher und zwar meistens krystallinisch, die Salze der Alcaloïde. Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich am besten die entsprechenden, in Wasser aufgelösten *Kaliumhydrargyrate*, z. B. die Verbindung $(KJ)^2HgBr^2$ in der Concentration, dass im Liter 18 g $HgBr^2$ (normal) enthalten sind und $(KJ)^2HgJ^2$ im Verhältniss von 17 g J^2 auf den Liter ($1/20$ normal). Alle hier in Betracht kommenden Alcaloïde werden durch diese Hydrargyrate gefällt, indem das Alcaloïd die Stelle des Kaliums einnimmt, doch oft nicht im gleichen Atomverhältnisse. Kaliumjodhydrargyrate ist schon 1820 von WINCKLER als allgemeines Reagens für Alcaloïde eingeführt worden; seither auch entsprechende Kupferjodide des Cadmiums und Wismuts.

Viele Alcaloïde vereinigen sich als Hydrochlorate mit *Platinchlorid* zu oft schön krystallisirenden, schwer löslichen Salzen; die betreffende Coniinverbindung ist so leicht löslich, dass sie in wässrigem salzsaurem Coniin nicht niederfällt.

Sehr bemerkenswerth ist auch die grosse Neigung der Alcaloïde zur Vereinigung mit *Jod, Brom und Chlor* nach sehr verschiedenen Verhältnissen, entweder indem sich diese Elemente

einfach anlagern, oder Wasserstoff verdrängen oder als Wasserstoff Säuren eintreten. Bromdampf, Jodwasser, Jod in Jodgelöst, auch wohl Chlorwasser dienen daher ebenfalls zur Lösung von Alcaloïden.

Durch *Trinitrophenol* (Picrinsäure) $C^6 H^2 (N O^2)^3$. Oder ebenfals die Salze der meisten Alcaloïde, oft schon in wässerigen Lösungen der freien Basen niedergeschlagen, noch selbst bei sehr viel weitergehenden Verdünnungen durch *Phosphormolybdänsäure* und *Phosphorwolframsäure*.

§ 136.

Die Constitution der in der Natur vorkommenden Alcaloïde ist noch nicht ermittelt. Die künstlich dargestellten Basen gehören in zwei Classen, welche man als *Amidbasen* und *Ammoniumbasen* unterscheidet. Unter den erstern sind die einfachsten:

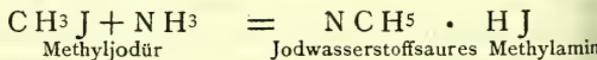
1) Die *primären* oder *Amidbasen*, aufzufassen als Ammoniak, worin ein Austausch von H gegen 1 Alkyl (oder eine andere Atomgruppe) stattgefunden, oder auch als Kohlenstoffverbindungen, in welche eine Amidgruppe NH^2 die Stelle eines Wasserstoffatoms erhalten hat, z. B.:

vom Ammoniak $N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ leitet sich das Methylamin $N \begin{Bmatrix} C \\ H \\ H \end{Bmatrix}$

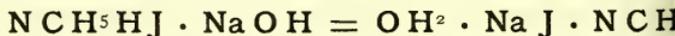
und ebenso lässt es sich zurückführen auf

$CH^3.H$ Sumpfgas nach der Formel $CH^3.NH^2$.

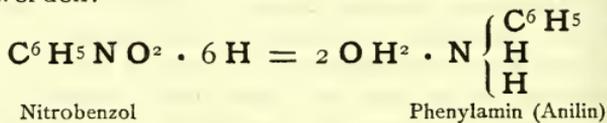
Amidbasen können, obwohl nicht als alleiniges Gas erhalten werden durch Einwirkung von Alkylhaloïden, bei Jodüren, auf Ammoniak:



Letzteres mit Natron destillirt gibt die freie Base:

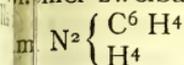


Nitroverbindungen können durch Wasserstoff zu solcher Base reducirt werden:

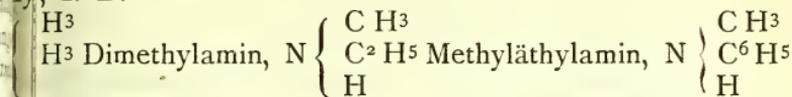


Methylamin und Phenylamin sind *Monaminbasen*; sie sind ein Molecül einer einbasischen Säure, im Gegensatz zu

Basen, welche zwei Molecüle einer einbasischen oder einer zweibasischen Säure bedürfen, wie z. B. das Phenyl-

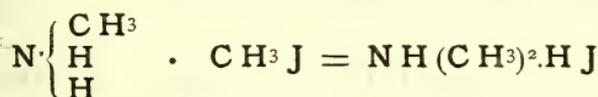


) *Secundäre* oder *Imidbasen* enthalten neben H zwei

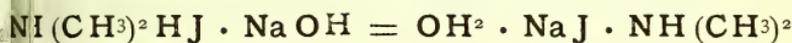


phenylamin,

die entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodür auf Amine und Destillation mit Natron:

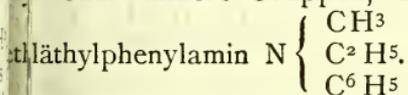


und



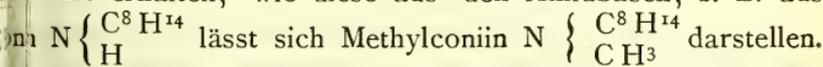
zu den Imidbasen gehört auch das Coniin $\text{N} \begin{cases} \text{C}^8 \text{H}^{14} \\ \text{H} \end{cases}$, in dem Kohlenwasserstoff $\text{C}^8 \text{H}^{14}$ (Conylen) als zweiwerthig erscheint.

) *Tertiäre Basen, Nitrilbasen*, enthalten kein ersetzbares Wasserstoffatom, sondern drei durch Stickstoff verbundene Aethyl- oder andere Gruppen, z. B. Trimethylamin $\text{N}(\text{C} \text{H}^3)^3$,



Statt der drei einwerthigen Gruppen kann auch eine dreierige allein vorhanden sein, was vermuthlich in manchen natürlichen Alcaloïden der Fall ist, auch im Pyridin $\text{N} \cdot \text{C}^5 \text{H}^5$.

Die tertiären Basen werden aus den secundären in derselben Art erhalten, wie diese aus den Amidbasen, z. B. aus

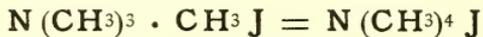


Das Nicotin ist eine hierher gehörige Diaminbase: $\text{N}^2(\text{C}^{10} \text{H}^{14})$, oder $\text{C}^{10} \text{H}^{14}$ sechswerthig erscheint.

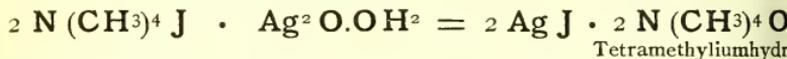
Die künstlich darzustellenden Aminbasen der drei Arten sind flüchtig und sehr dem Ammoniak ähnlich; ihre Salzsäureverbindungen geben mit Platinchlorid Verbindungen, von denen die Nitrilbasen am leichtesten löslich sind. Die Aminbasen vereinigen sich mit Säuren, ohne dass Wasser gebildet

Die zweite Classe künstlicher Basen, die *Ammonium* gehen aus der directen Vereinigung tertiärer Basen mit H-verbindungen von Alkylen hervor; die zunächst erhaltenen H-verbindungen der Ammoniumbasen können aber nicht durch Tron zerlegt werden, sondern nur durch Silberoxyd und W-wodurch stark ätzende in Wasser lösliche Hydroxylverbindungen (Hydrate) der Ammoniumbasen entstehen, welche nicht flüchtig sind und sich nicht immer isoliren lassen.

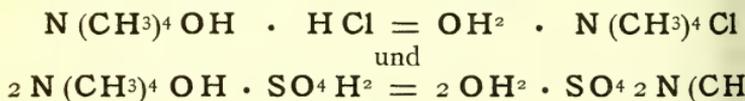
Trimethylamin gibt mit Jodmethyl Tetramethylammoniumjodid (Tetramethylammoniumjodid):



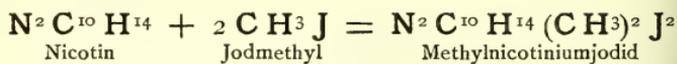
und letzteres mit feuchtem Silberoxyd das entsprechende Hydroxyd:



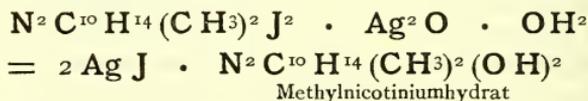
Dieses vereinigt sich mit Säuren unter Wasserbildung zu Salzen:



Bei der Behandlung der meisten in der Natur vorkommenden Alcaloïde mit Alkylhaloïdverbindungen treten Ammoniumbasen auf, z. B.



Aus dem Jodid lässt sich durch feuchtes Silberoxyd die Hydroxylbase abscheiden:



Diese Base zeigt in ihrer wässerigen Lösung die große Aehnlichkeit mit Natron, sie ist geruchlos, schlägt aus Thonerde nieder und löst sie im Ueberschusse wieder auf, Kohlensäure an, wird durch Tannin nicht gefällt. Trotz der so sehr ausgeprägten basischen Eigenschaften zerfällt das Methylnicotiniumhydrat beim Abdampfen der Auflösung.

Aehnlich verhalten sich auch die festen Alcaloïde. Methylstrychniniumhydrat $\text{C}^{21} \text{H}^{22} (\text{CH}_3) \text{N}^2 \text{O}^2 \cdot \text{OH}$ z. B. kry- s- sirt sehr gut, ist in Wasser leicht löslich; es zeigt über- nicht bedeutende giftige Wirkungen und schmeckt nicht bitter.

a man durch Behandlung der natürlichen festen Alcaloïde
 erge Ammoniumbasen und nicht erst Aminbasen erhält,
 anzunehmen, dass viele derselben nach Art der Nitril-
 erzusammengesetzt seien.

§ 137. MORPHIN.

orkommen. Darstellung. Das Morphin, ein niemals
 lerer Bestandtheil des Opiums, kommt nur im Mohn vor
 in ersterem fast immer in reichlicherer Menge vorhan-
 alle übrigen Alcaloïde, von denen es begleitet zu sein
 Nur das in Bengalen, Malwa und China erzeugte Opium,
 nicht in den europäischen Handel gelangt, enthält oft
 Narcotin als Morphin. Das allein officinelle Opium aus
 sien liefert durchschnittlich, auf trockene Waare bezogen,
 bis 15 pC Morphin; höherer Gehalt ist nicht selten, und in
 ron gewonnenes Opium zeigte schon über 20 pC. Klein-
 atisches mit weniger als 10 pC Morphin ist als gefälscht zu
 ranten. Vom Narcotin abgesehen, welches auf ungefähr
 pC ansteigen kann, beträgt der Gehalt des Opiums an jeder
 zeln der übrigen 14 darin beobachteten Basen weniger als
 1 pC die Darstellung der letztern ist daher nur da ausführbar,
 für grosse Mengen von Mutterlaugen und Rückständen zu
 be stehen.

Das Morphin ist als Meconsäure-Salz, zum Theil auch wohl
 Sät im Opium vorhanden, welche beide in kaltem Wasser und
 reist reichlich löslich sind. Die muthmasslich dreibasische

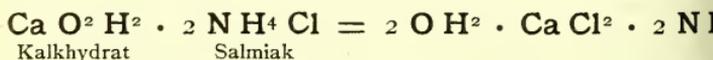
Meconsäure $C^4H^3O_4$ $\begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases} = 200$ könnte mit 3 Mol. Morphin

$3 \times 285 = 855$ verbunden sein; 20 Th. Morphin würden
 erfordern 4,68 Th. Meconsäure. In der That sind aus
 Opium bis 4 Procent dieser Säure erhalten worden, so dass
 eine geringere Menge derselben genügen würde, um dem
 Durchschnittsgehalte guten Opiums an Morphin zu entsprechen.
 doch geringer, nämlich nur $= 3,44$, wäre die zur Sättigung
 von 10 Th. Morphin nöthige Menge SO^4H^2 . Das Narcotin
 ngen, welchem eigentlich basische Eigenschaften abgehen,
 in freiem Zustande im Opium vorhanden und geht nicht
 leicht in Wasser über.

Man gewinnt das Morphin aus dem wässerigen Opium-
 saure, indem man es mit Natriumcarbonat fällt, wobei sich
 Ammoniak entwickelt. Der Niederschlag nimmt nach einigen
 Tagen körnige Beschaffenheit an und kann durch möglichst

vollständige Beseitigung der Mutterlauge und Abwaschen wenig kaltem Wasser und etwas verdünntem Weingeist bedeutend gereinigt werden. Das rohe Alcaloïd wird in Essigsäure gelöst, wovon man nur so wenig zusetzt, die Flüssigkeit kaum Lakmus röthet; dadurch bleibt die geringe Menge Narcotin, welche sich dem Morphin beigemengt konnte, grösstentheils ungelöst. Das essigsaurer Morphin durch Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak wieder gefällt, schliesslich die Base aus kochendem Weingeist umkrystallisiert. Bei der Fällung ist ein grosser Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden, weil das Morphin dadurch braun wird. Haben sich nicht genügend entfärbte Lösungen zu verarbeiten, so werden die ersten, auf Zusatz von nur wenig Ammoniak entstehenden Niederschläge sehr dunkel aus, die folgenden dagegen reiner, so dass sich getheilte Fällung oft sehr vorthelle erweist.

Eine zweite Methode der Darstellung des Morphins beruht auf seiner Löslichkeit in wässerigen Alkalien. 10 Th. Morphin werden dreimal mit je 30 Th. Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit auf 45 Th. eingedampft. Die Flüssigkeit kocht man mit 3 Th. Kalk gelöscht mit 20 Th. Wasser, presst ab und wäscht den Kalk noch zweimal mit je 25 Th. Wasser aus. Die sämtlichen Flüssigkeiten werden hierauf colirt, auf 20 Th. eingedampft, filtrirt und mit 1 Th. Salmiak aufgeköcht, wobei der Salmiak entweicht:



Das Chlorcalcium vermag nicht das Morphin in Aufhängung zu behalten; bei ruhigem Stehen der Flüssigkeit krystallisiert letzteres bald in braunen Körnern aus und bei weiterem Abdampfen liefert die Mutterlauge noch mehr davon. Morphin, welches während des Eindampfens der kalkhaltigen Flüssigkeit nebst Calciumcarbonat niederfällt, kann dem Morphin mit Weingeist entzogen werden. Das Morphin ist durch wiederholte Behandlung mit Kalk und zuletzt durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist zu reinigen; vollständig rein erhält man die Base aus wiederholt umkrystallisirtem saurem Morphin.

Bei der Darstellung des Morphins vermittelt Kaliumcarbonat gehen weder Narcotin noch Meconsäure mit in Lösung; ebenso bleiben grössere Mengen der färbenden Stoffe zurück, welche von reinem Wasser aufgenommen werden.

Bestimmung des Morphins im Opium. 10 g gepulvertes bei 100° vollkommen getrocknetes Opium werden mit

Das Bimsteinpulver in eine Röhre gefüllt, welche einerseits mit einem Rückflusskühler, anderseits mit einem gewogenen Schilling verbunden ist. Aus letzterem treibt man sehr oft die Aetherdämpfe durch das Opium und lässt sie nach weiterer Abkühlung und Verdichtung jeweilen wieder in das Schilling zurückfliessen. Dadurch wird dem Opium das Narcotin und Wachs entzogen, aber kein Morphin. Es hält schwer, die letzten Spuren von Narcotin wegzunehmen; man kann das leicht bestimmen, indem man der Aetherlösung eine angemessene Menge Bimsteinpulver zusetzt, den Aether verjagt und den im Wasserbade getrockneten Rückstand wiederholt mit Essigsäure wäscht. Die Narcotinlösung verliert bei mehrmaligem Abwaschen mit Wasser alle Essigsäure und hinterlässt schliesslich das Narcotin.

Das mit Aether behandelte Opiumpulver befeuchtet man mit Weingeist, setzt ein Becherglas unter die damit gefüllte Röhre und gießt nach und nach Wasser auf, bis die ablaufenden Tropfen nach Ammoniakzusatz kaum noch eine Spur von Trümpfen zeigen. In die auf 80 g eingedampfte Flüssigkeit rührt man 3 g Kalk, den man mit 15 g Wasser gelöscht hat, auf, filtrirt und setzt 1 g Salmiak zu. Das in der Kälte in einigen Tagen auskrystallisirte Morphin wird bei 100° getrocknet und gewogen und demselben das möglicherweise durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge ferner gewonnene Morphin beigefügt.

Die Reinigung, welcher man das so erhaltene Morphin unterzieht, ist mit Verlust verbunden, so dass die Wahrheit zwischen den Zahlen gesucht werden muss, welche sich für das reine Morphin und für gereinigtes ergeben haben. Zum Zwecke der Reinigung löst man z. B. das erstere in möglichst wenig Weingeist, fällt es wieder mit Ammoniak und krystallisirt es nach dem Weingeist um.

Zusammensetzung:

Bei 120° getrocknet

17 C	204	71,58
19 H	19	6,67
N	14	4,91
3 O	48	16,84
19 NO ₃	285	100,00

In gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknete Krystalle

Morphin	285	94,06
OH ²	18	5,94
	303	100,00

Piperin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das gereinigte Morphin.

Morphin the natural alkaloid

Eigenschaften. Das wasserhaltige Morphin tritt in krystallinen Prismen des rhombischen Systems auf, welche nicht sechs sondern vier linkshemiädrische Flächen darbieten. Spec. Gew. $1,215$. Bei 100° verändern sich die Krystalle nicht, sondern geben bei 120° das Wasser ab, indem sie ihre Durchsichtigkeit verlieren. Bei weiterer vorsichtiger Erwärmung schmelzen sie selbst ohne Zersetzung und erstarrten nach dem Erkalten krystallinisch. Höher als 200° erhitzt, färbt sich das Morphin schwarz, dann schwarz.

Wässrige Lösung desselben, noch mehr die weingeistige, schmeckt deutlich bitter und reagirt alkalisch. Die letztere sowie auch Auflösungen der Morphinsalze, drehen die Polarisationsebene stark nach links. 1 Th. Morphin löst sich bei 17° in 1000 Th., bei 100° in 500 Th. Wasser, ohne beim Erkalten sofort den Ueberschuss wieder zu verlieren.

Unter höherem Drucke steigert sich das Lösungsvermögen des Wassers sehr stark; erhitzt man Morphin mit Wasser in geschlossener Röhre auf 150° , so findet man nach dem Erkalten die Wandungen mit grossen Krystallen des Alcaloids besetzt; bei noch weiterer Erhitzung färbt sich die Lösung etwa von 170° an, schön roth, indem sich darin ein feinkörniger rother Körper zeigt, der in der Ruhe zu Boden sinkt.

1 Th. Morphin wird bei 17° aufgenommen von 1000 Th. Weingeist ($0,832$ spec. Gew.), von 36 Th. kochendem Wein und 13 Th. kochendem absolutem Alcohol. Die Lösung in kaltem absolutem Alcohol, ungefähr $\frac{1}{60}$ Morphin enthalten, wird durch Wasser nicht gefällt. Schüttelt man die wässrige Auflösung von Morphinsalzen mit Aether und etwas Soda, so geht eine geringe Menge der Base in Aether über, krystallinisch, aber sehr bald wieder heraus. Von Benzin und Schwefelkohlenstoff wird sie nicht aufgenommen, dagegen von 100 Th. Chloroform, mehr noch von Amylalcohol und Essigäther.

117 Th. Ammoniak von $0,970$ sp. G. lösen 1 Th. Morphin. Dasselbe ist reichlicher löslich in fixen Alkalien, aber in diesen Flüssigkeiten verändert sich das Alcaloid an der Luft sehr rasch und färbt sich braun. Es nimmt dabei allmählich Sauerstoff auf, wie es sich überhaupt in Berührung mit vielen Reagentien als ein oxydationsfähiger, sehr kräftig reducirender Körper erweist.

§ 138.

Reactionen des Morphins. Löst man ein Körnchen Ferricyankalium in officineller Eisenchloridlösung und bringt

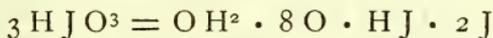
röchen der braunen Mischung mit heiss gesättigter, wieder kälter wässriger Morphinlösung in Berührung, so wird es blau und lässt beim Stehen einen blauen Niederschlag fallen. Das Alcaloïd besitzt ein so kräftiges Reductionsvermögen, dass augenblicklich Eisenchlorür entsteht und demgemäss Turnbullsblau, $\text{Fe}^{2+}(\text{C}^3\text{N}^3)_4$, gebildet werden muss. Dieser reichliche blaue Niederschlag tritt selbst dann noch deutlich auf, wenn die heiss getriebene, nach der Abkühlung filtrirte Morphinlösung mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt war, besonders wenn diese nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure in derselben Wärme stehen lässt.

Morphin oder Morphinsalze, die man mit Chlorwasser schüttelt, geben eine schwach aber deutlich gelbe Lösung; eben so wird heiss gesättigte wässrige Morphinlösung, auf welche nach dem Erkalten etwas Chlorwasser fliessen lässt, sehr schwach gelb grünlich; diese Färbung ist unverkennbar, wenn Chlorwasser selbst damit verglichen wird. Tropft man Ammoniak auf die mit Chlorwasser gemischte Morphinlösung, so nimmt diese eine deutliche rothe Färbung an, welche bald in braun übergeht.

Durch Quecksilberbromid und Sublimatlösung wird wässrige Morphinlösung nicht gefällt (Unterschied von Codeïn), wohl aber entsteht auf Zusatz von Sublimat zu mässig concentrirten Lösungen der Morphinsalze ein dichter krystallinischer Niederschlag: $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{N O}^3\text{H Cl} + 2\text{Hg Cl}^2$.

Wässrige Lösung und Kaliumquecksilberjodid erzeugen Trübung in wässriger Morphinlösung.

Jodsäure, welche man mit wässriger Morphinlösung schüttelt, wird (vielleicht folgendermassen?) zerlegt:



Ein Theil des Alcaloïdes verbindet sich mit dem Jodwasserstoff, ein anderer wird oxydirt und gleichzeitig Jod abgeschieden, welches einen Tropfen Schwefelkohlenstoff, den man zugeibt, violett färbt. Die vom Schwefelkohlenstoffe abgetrennte Flüssigkeit nimmt auf Zusatz der geringsten Spur Ammoniak dunkelbraune Farbe an, wie alle Lösungen, welche oxycirtes Morphin enthalten. Salzsäure verhindert diese Reaction, man jedoch durch Zusatz von Natriumacetat unschädlich gemacht werden.

Alle diese Reactionen treten in mässig verdünnten Auflösungen von Morphinsalzen stärker ein, als in der wässrigen Lösung des freien Alcaloïdes. Dieselben beruhen auf seinen oxydirenden Wirkungen und es versteht sich, dass auch andere

oxydationsfähige Körper sich zu jener Mischung von r Blutlaugensalz und Eisenchlorid, zu Chlorwasser oder zu säure ähnlich verhalten; wie das Morphin. Doch ist dies keinem andern der hier in Betracht kommenden Al der Fall.

Festes Morphin und seine Salze, so wie nicht zu sehr dünnte Auflösungen derselben werden durch Salpetersäure ungefähr 1,20 sp. G. oder etwas mehr anfangs gelb, dann gefärbt; die Farbe verblasst ziemlich langsam und wird durch Zinnchlorür, noch durch Schwefelammonium (siehe B in violett übergeführt. Von concentrirter kalter Schwefel wird das Morphin ohne Färbung aufgenommen; bei la Stehen oder sofort beim Erwärmen wird die Flüssigkeit l lich grün. Zerreibt man ein wenig Morphin oder ein Mo salz mit concentrirter Schwefelsäure und streut einige Kör gepulverten Zucker, ungefähr halb so viel als das Mo betragen hatte, auf das Gemisch, so nimmt es nach Viertelstunde oder früher zarte Rosafarbe an, welche nur sam verschwindet. Dieselbe Farbe wird auch, obwohl w leicht, durch Morphin auf Baumwolle oder einem Streifen K papier hervorgerufen, welche zuvor mit concentrirter Sch säure durchfeuchtet waren.

Unter der Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure ä das Morphin höchst auffallendes Reductionsvermögen, z. l Silberoxyd, Wismutoxydhydrat, die Säuren des Molyb Titans, Vanads, Wolframs und Zinns. Zerreibt man die l erstgenannten Oxyde oder Salze derselben mit concen Schwefelsäure und lässt ein Tröpfchen wässriger Aufl eines Morphinsalzes darauf fließen, so umgibt es sich mit braunschwarzen Zone, welche man sogar mit Chlorsilbe Silbernitrat hervorrufen kann. Stellt man Lösungen der aufgezählten Metallsäuren in heisser concentrirter Schwefel her und lässt auf die erkalteten Flüssigkeiten Morphin fließen, so treten verschiedene Färbungen ein, welche be *Titansäure* und der *Molybdänsäure* so weit gehen, dass noch sehr deutlich erscheinen, wenn auch nur die wäss Auflösung des Alcaloïdes selbst aufgegossen wird. Titan bewirkt eine rothbraune, Molybdänsäure eine sehr bezeichne fangs violette, dann schön blaue Färbung; mehr violette Töne den durch Wolframsäure hervorgerufen. Quecksilberoxyd wir allender Weise durch Morphin unter jenen Umständen nicht red

Jene Reactionen treten zum Theil noch besser ein, wenn umgekehrt Morphin oder Morphinsalze in concentrirter Schw säure löst und jene Oxyde oder die Metallsäuren oder derselben (auch Chromate und Permanganate) auf die Mor

streut oder ebenfalls Lösungen der Metallsäuren in concentrirter Schwefelsäure hinzutreten lässt. Am schönsten sind die Farbenveränderungen, welche Molybdänsäure und Titansäure hervorzubringen, auch die Reactionen mit Silbernitrat oder Wismutoxyd gehen sehr weit. Am empfindlichsten sind Molybdänsäure und besonders Titansäure; die blaue Farbe des Molybdänsulfates $\text{Mo}^2\text{O}^4\text{H}^4$ entwickelt sich (nach violett) in wenigen Minuten, die durch Titansäure hervorgerufene braunrothe bis violette intensive Färbung des Sesquititanisulfates $\text{S}^3\text{O}^{12}\text{Ti}^2$ aber augenblicklich. Eine Auflösung von Titansäure in concentrirter Schwefelsäure ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Morphin. Oxymorphin, Rhusiomorphin, Apomorphin, wirken so energisch und ähnlich auf Titansäure und die übrigen in der obigen aufgeführten Oxyde der Schwermetalle.

Diese farbigen Reactionen des Morphins sind meist Reductionswirkungen; sie können ausbleiben, wenn das Alcaloïd in noch andern reducirenden Körpern begleitet ist. Andererseits können Erscheinungen, wie die eben als Reactionen des Morphins aufgezählten, auch wohl von anderen organischen und anorganischen oxydationsfähigen Substanzen hervorgerufen werden. Die gedachten Reactionen sind also im einzelnen nicht unbedingt beweisend für die Gegenwart des Morphins, sondern kein Alcaloïd, mit Ausnahme des Codeïns und der Derivate desselben und des Morphins, verhält sich im ganzen auch nur in der That ähnlich. Vermuthlich ist bei vielen Reactionen des Morphins, namentlich in saurer Lösung, die Bildung von Apomorphin im Spiele. Dafür spricht wohl die That- sache, dass das erstere in alkalischer Lösung gewisse Reducirungswirkungen weit schwächer äussert.

Streut man z. B. Wismutoxydhydrat auf eine Lösung von Morphin in wenig concentrirter Natronlauge, so erhält man nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade einen nur wenig gelblich gefärbten Rückstand. Derselbe wird aber augenblicklich geschwärzt, wenn man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf die erkaltete Masse fließen lässt. Wenn man Morphin mit Natronlauge und Wismutoxydhydrat im Wasserbade stehen lässt, so tritt nur langsam Braunfärbung ein. Die Einwirkung des Morphins auf das Wismutoxyd (auch auf Peroxyduloxyd) ist bedingt durch die Anwesenheit geringerer Salpetersäure; vollkommen salpetersäurefreies Wismutoxyd oder Sulfat gibt unter den erwähnten Umständen nur eine graugrünliche Färbung, welche in braunschwarz übergeht, wenn eine Spur sehr verdünnter Salpetersäure beigelegt wird. *die Reaction gelingt am besten mit dem officinellen Wismutnitrat.*

Morphin, welches in concentrirter Schwefelsäure einer oder länger verweilt oder rasch über der Flamme so wehitzt wird, bis es eben beginnt sich zu röthen, gibt die voll violette in blau übergehende Färbung mit Molybdän („FRÖHDE'S *Reaction*“) nicht mehr, sondern färbt sich. Jene veränderte Lösung von Morphin in Schwefelsäure auf Zusatz von oxydirenden Substanzen vorübergehend rothe bis violette oder blaue Farbe an, besonders mit Wasser oder Salpeter; andere Alcaloïde verhalten sich nicht so.

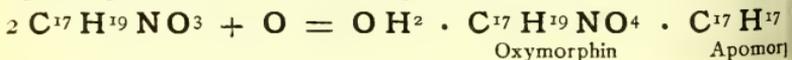
Durch festes Morphin, nicht durch seine wässrige Lösung wird aus Auflösungen von Eisenoxysalzen, welche nicht nur sehr wenig freie Säure enthalten, allmählich Eisenhydroxyd abgeschieden; die von demselben und dem überschüssigen Morphin abfiltrirte Flüssigkeit ist schön blau und bleibt einige Tage so; sie enthält Ferrosalz. Morphinsalze färben sie ebenfalls, wenn sie in fester Form oder in neutralen Lösungen von als $\frac{1}{200}$ Morphingehalt mit verdünnter Eisenchloridlösung zusammengebracht werden; Eisenaun wirkt weniger giftig und die Reinheit und Empfindlichkeit dieser Reaction überhaupt durch die Gegenwart fremder Substanzen, nameentlich auch freier Säuren sehr beeinträchtigt werden. Lässt man eine Morphinlösung auf Filtrirpapier eintrocknen, so nimmt das Papier eine mehr grünliche Färbung an, wenn nachher verdünnte Eisenchloridlösung darauf getropft wird.

Diese Reactionen treten nicht ein, wenn man Morphin in wässriger Ferrihydroxydlösung (*Ferrum oxydatum dialysatum* § 186) digerirt.

Fast alle Alcaloïde bilden mit Gerbsäure sehr schwerlösliche Niederschläge, das Morphintannat aber macht eine Ausnahme, indem es sich in 600 Theile Wasser von 20° nur die ganz concentrirten Auflösungen neutraler Morphinsalze lösen werden durch Gerbsäure gefällt. Schon eine Auflösung salzsaurem Morphin, welche weniger als $\frac{1}{35}$ Morphin enthält, wird durch Gerbsäure nicht mehr getrübt.

§ 139.

Zersetzungen. Die Einwirkung der Oxydationsmittel, welche bei den obigen Reactionen Anwendung finden, bei der Hauptsache nach auf der Bildung von *Oxymorphin* und *Apomorphin*, vielleicht in folgender Art:



Oxymorphin wird in nachstehender Weise erhalten: Die Lösung von 3 g *Morphin* in etwas überschüssiger Essigsäure, mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, wird mit Natriumbicarbonat befeuchtet. Zu der klaren Flüssigkeit gibt man nach und nach Kaliumpermanganat gelöst in 100 ccm Wasser. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt und gewaschen, dann noch feucht mit Wasser übergossen, dem man etwas Aetznatron zusetzt. Das Filtrat gibt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Oxymorphinsulfat, welches mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst wird, worauf es sich nach dem Erkalten krystallisirt absetzt. Die wässrige Lösung des Oxymorphinsulfates nimmt auf Zusatz von Kaliumchlorid amethystrothe Färbung an. Oxymorphinsulfat wird durch Erwärmen in warmer concentrirter Schwefelsäure mit schmutzig grüner erdiger Farbe aufgenommen, es entwickelt aber eine schön rothe Färbung, wenn man es mit kalter Schwefelsäure zerreibt und einige Körnchen Zucker darauf streut. Aus seinen salzartigen Lösungen wird das Oxymorphin durch Aetznatron abgeschieden, aber durch den geringsten Ueberschuss wieder gelöst; erhitzt man diese Flüssigkeit, so trübt sie sich und wird in der Kälte wieder klar. Eine ammoniakalische Lösung des Oxymorphin lässt ohne weitere Veränderung nach Kurzem ungefärbtes Amorphin fallen. Mit viel Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. übergossen, färbt sich das Oxymorphinsulfat im ersten Augenblicke gar nicht, dann gelb und roth und gibt eine rothgelbe Lösung.

Das Sulfat erfordert 400 Th. kaltes Wasser zur Lösung; es ist aber weit weniger löslich in verdünnter Schwefelsäure; noch weniger löslich ist das Chromat.

Das Oxymorphin stimmt überein mit dem *Pseudomorphin* $C_{17}H_{19}NO_4$, welches in sehr geringer Quantität, bis etwa zu 0,002 pC im Opium getroffen worden ist.

Dem Oxymorphin gehen die stark narkotischen Wirkungen und die Bitterkeit des Morphins ab.

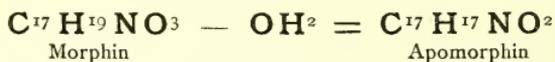
Die bei der Darstellung des Oxymorphins erhaltenen Mutterlaugen färben sich beim Stehen an der Luft gewöhnlich grünlich, weil darin auch etwas Amorphin enthalten zu sein pflegt.

Wenn man 4 Th. Schwefelsäure von ungefähr 1,555 spec. Gew. (zu erhalten durch Verdünnung von gewöhnlicher Säure mit $\frac{1}{3}$ Wasser) im Wasserbade erwärmt und 1 Th. *Morphin* darauf löst, so gibt nach Kurzem ein Tropfen der Auflösung auf Zusatz von kaltem Wasser einen weissen Niederschlag, das Sulfat einer vom Oxymorphin verschiedenen Base, welches in heissem Wasser leicht löslich ist, sich aber beim Erkalten nicht

in Krystallen abscheidet, sondern in amorphen Flocken. wiederholter Reinigung durch Abkühlung heiss gesättigte sungen erhält man dieses Sulfat weiss; es schmeckt stark b die durch Alkalien daraus abgeschiedene Base löst sich im Ueberschusse und färbt sich augenblicklich tief dunkel. Diese alkalische Lösung lässt beim Schütteln mit Chlor die Base fallen, trübt sich jedoch nicht beim Kochen wie jene des Oxymorphins und reducirt sofort alkalisches K tartrat, was bei Morphin nicht der Fall ist. Das Sulfat Base, welche hier *Rhusiomorphin* heissen mag, ist in k Wasser und in verdünnter Schwefelsäure reichlicher löslic Oxymorphinsulfat; die neutrale Sulfatlösung des erstern sich mit Eisenchlorid anfangs violett bis roth, dann b Auch mit Schwefelsäure und Zucker entsteht eine rothe, braune Färbung. Uebergiesst man das Rhusiomorphin Salpetersäure, so färbt es sich augenblicklich roth und eine blutrothe Lösung. Die Auflösung seines Sulfates durch Berührung mit Chlor oder mit Bromdampf ode Zusatz von Kaliumbichromatlösung braunroth; in letzterem entsteht zugleich ein Niederschlag.

Bei der Bereitung des Rhusiomorphins bleibt in der M lauge auch Apomorphin gelöst; setzt man Ammoniak z entsteht eine rothe Lösung, aus welcher auf Zusatz von C form die obige Base krystallinisch ausgeschieden und Ap phin mit schön blauer oder violetter Farbe vom Chlor gelöst wird; man erhält diese Lösung beim Filtriren völlig beim Verdunsten hinterlässt sie eine grüne in Ammonia rother Farbe lösliche Masse.

Die Bildung des *Apomorphins* erfolgt unter Wass spaltung:



Durch den Einfluss der Schwefelsäure scheint imme wenig Apomorphin gebildet zu werden; besser gelingt durch Salzsäure von ungefähr 1,123 spec. Gew. (25 pC wasserstoff), wenn dieselbe in geschlossener Röhre wä einiger Stunden bei 120° auf Morphin einwirkt.

Aus der verdünnten Flüssigkeit fällt man das Apom mit überschüssigem Natriumbicarbonat, führt es durch Sch mit Aether oder Chloroform in Lösung über und erhält derselben durch Schütteln mit ein wenig Salzsäure kry nisches Hydrochlorat, das aus heissem Wasser umkryst wird. Das Apomorphin wird durch Bicarbonate als v amorphe Masse aus seinen Salzlösungen ausgeschieden,

ber an der Luft bald grün und löst sich dann mit blauer Farbe in Alcohol, mit purpurner in Aether und reinem mit blauer oder violetter Farbe in Chloroform. Auch kochende Hydrochlorat färbt sich grün, mit Eisenchlorid stroh, mit Molybdänsäure dunkelgrün. — Die Ausbeute an Amorphin erreicht nicht entfernt den theoretischen Betrag. Die Einwirkung starker Säuren auf das Morphin beschränkt sich auf Abspaltung nur eines Molecüls Wasser. Es erfolgt wohl gleichzeitig Zusammenlagerung mehrerer Mol. Morphin, so dass auch andere, zum Theil theerartige Verbindungen und zwar in grösserer Menge als das Apomorphin entstehen können. Bei schwächerer Einwirkung der Salzsäure entsteht Rhusiomorphin.

Das Apomorphin und seine Salze wirken nicht narkotisch wie das Morphin, sondern selbst bei hypodermatischer Anwendung brechenregend.

Man erhitzt Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, geht das Morphin über theil in ein rothbraunes amorphes Pulver über, zum Rest bleibt es in Lösung, welche beim Schütteln mit Chloroform dieses grün färbt. Die anfangs farblose Lösung setzt sich etwas Morphin ab, bräunt sich dann an der Luft sehr und gibt beim Verdunsten einen grünlich braunen Rückstand, welcher nicht mehr die Reactionen des Morphins, aber doch das Verhalten des Apomorphins oder des Rhusiomorphins darbietet.

Das Morphin ist eine Nitrilbase; in alcoholischer Lösung erhitzt auf 100° erhitzt, gibt es Krystalle der dem Jodmagnesium vergleichbaren Verbindung $C^{17}H^{19}(C^2H^5)NO_3$. Die wässrige Lösung liefert durch Digestion mit Silberoxyd beim Eindampfen eine ätzende amorphe braune Masse, Morphinhydrat.

Geschichte. — Schon im XVII. Jahrhundert wurden krystallic Absätze aus Opiumpräparaten unter dem Namen *Materia Opii* beobachtet, BOYLE scheint sogar durch Kaliumcarbonat Morphin gefällt und mit Weingeist wieder aufgelöst zu haben. DEROSNE in Paris beschäftigte sich seit 1803 mit der Analyse dieser stinkenden Stoffen aus Opium, hauptsächlich wohl Narcotin, welches seit 1805 SERTÜNER, Apotheker in Eimbeck (Hannover). Diesem letztern glückte nicht nur die Entdeckung des Morphins, sondern er erkannte auch seine physiologische Wirkung und nannte es demgemäss Morphinum. Indem SERTÜNER im Jahr 1811, aber nachdrücklicher erst im December 1816 das Salz „eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak sich zu-

nächst anschliessende Grundlage“ bezeichnete, führte aller Bestimmtheit den Begriff eines Alcaloïdes in die ein. Das Institut von Frankreich sprach ihm 1831 den TYON'schen Preis von 2000 Fr. zu „pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales“.

Die Reduction der Jodsäure durch Morphin entdeckte SÉRULLAS 1830; KIEFFER fand 1857, dass Ferridcyan in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Morphin in cyankalium übergeht.

§ 140. MORPHINACETAT. — MORPHINUM ACETICUM.

Darstellung. 3 Th. Morphin, welche mit 15 Th. Wassers angerieben sind, werden durch Zusatz von 2 Th. dünnter Essigsäure (1,040 sp. G.) in Lösung gebracht und filtrirt. Gewöhnlich krystallisirt das Acetat beim Erkalten sofort heraus; man lässt dann die Lösung in möglichst dünner Schicht freiwillig oder in Temperaturen von 60° bis 70° verdunsten, aber auch unter diesen Umständen schiebt sich das Salz selten an, sondern bildet meistens eine übersättigte dicke Auflösung, aus welcher zunächst kleine, schön entwickelte rhombische Octaëder von Morphinhydrat krystallisiren. Die glänzenden Krystalle entstehen selbst wenn die Auflösung von Anfang an sauer gehalten wurde; war sie sorgfältig neutralisirt, so bleibt doch der theilweise Zerfall des Salzes in Morphin und Essigsäure keineswegs aus.

Indem die übersättigte Auflösung des Morphinacetats bei gewöhnlicher Temperatur zur Syrupconsistenz eintrocknet, liest sie allmählich das zum Bestehen des gewöhnlichen Salzes erforderliche Krystallwasser. Wenn man alsdann den Syrup mit ein wenig Wasser verdünnt, so erstarrt er zu einem Krystallbrei von Acetat, gemengt mit dem schon ausgeschiedenen freien Alcaloïd. Auch kann man die Krystallisation des Salzes in einer concentrirten Acetatlösung, bevor sie zu wässrig geworden ist, herbeiführen, indem man einige Körnchen des reinen Morphinacetates darauf streut, man unterscheidet sehr bald die nach kurzer Zeit strahlenförmig anschliessenden Nadeln des Salzes von den Octaëdern oder Pyramiden des Morphinhydrats. Bisweilen genügt es auch schon, den Syrup umzurühren, um die Krystallisation hervorzurufen. Das in dieser oder jener Weise fest gewordene Salz lässt man endlich in einer 60°

erhöhen der Temperatur unter öfterem Auflockern vollständig trocknen. Indem man es dabei mit ein wenig sehr verdünnter Essigsäure besprengt, kann es wohl gelingen, noch etwas ausgeschiedenes freies Alcaloïd wieder in Lösung zu bringen, aber die Neigung des Salzes zur Trennung seiner Bestandtheile ist so gross, dass sich demselben, selbst wenn es sauer reagirt, immer freies Morphin beimengt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass ein rasches Eindampfen der Auflösung des Acetates höchstens im luftverdünnten Räume zweckmässig sein kann; aber selbst da ist der Zerfall des Salzes nicht ganz zu vermeiden. Andererseits ist aber die Beschleunigung des Eintrocknens geboten, weil besonders die Aflösung des Acetates, ja sogar das trockene Salz sich in der Luft alsbald bräunlich zu färben beginnt, so dass es nicht leicht gelingt, dasselbe rein weiss zu erhalten. Bei schnellem Eindampfen, auch nur im vollen Dampfbade gibt es die Essigsäure ab und verwandelt sich wahrscheinlich zum reinen Rhusiomorphin, wenigstens färbt sich ein braun geordnetes Morphinacetat mit Schwefelsäure, welcher man eine gewisse geringe Spur Salpetersäure beimengt, fast schwarz.

Man kann daher eigentlich behaupten, dass es in Wirklichkeit nicht möglich ist, richtig beschaffenes Morphinacetat zu zellen; dasselbe erscheint deshalb zur Anwendung weniger geeignet, als das weit beständigere und leicht krystallisirende Hydrochlorwasserstoff-Morphin.

<i>Zusammensetzung.</i>	$C^{17}H^{19}NO^3$	285	71,5
	$C^2H^4O^2$	60	15,0
	$3OH^2$	54	13,5
	$C^2H^4O^2, C^{17}H^{19}NO^3 + 3OH^2$	399	100,0

Eigenschaften. Sorgfältig dargestellt ist das Morphinacetat ein weissliches oder doch nur schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver, gewöhnlich aber amorph. Möglichst neutral löst sich in 12 Theilen Wasser bei 15° und 3 Th. bei 100°; 3 Th. Weingeist von 0,830 sp. G. und 60 Th. Chloroform zerlegen 1 Th. Acetat aufzulösen; freie Essigsäure erhöht die Löslichkeit des Salzes.

Durch kochenden Alcohol wird es zersetzt, so dass bei der Sättigung mit Wasser Morphin niederfällt.

Der Aether und Benzin löst es sich nicht. Wird die wässrige Lösung des Salzes im Wasserbade mehrmals zur Trockne eingeengt, so geht die Essigsäure bei sechsmaliger bis achtmaliger Wiederholung des Versuches weg; das zurückbleibende Morphin ist aber braun. Längere Zeit aufbewahrte Auflösung zerfällt sich und lässt Morphin fallen.

Bleibt Morphinacetat in dünner Schicht ausgebreitet auf Papier bedeckt in offener Schale ein Jahr lang in einer bei 12° bis 17° gehaltenen Raume an der Luft liegen, so verliert es alles Wasser und weiterhin allmählich auch die Essigsäure. In 6 Monaten betrug die Abnahme 14 pC, in 11 Monaten 22 pC. Ueber Schwefelsäure erfolgt die Entwässerung in wenigen Tagen. In dem trockenen Salze fehlt die Neigung, aus der Atmosphäre wieder Wasser aufzunehmen. Die Wasserabgabe erfolgt rasch bei Abschluss von Licht unter oberflächlicher Bräunung. In der Luft geht tiefer, wenn das Acetat auch nur einen Tag bei 100° verweilt, wobei es rasch 13 bis 14 pC Gewichtsabnahme erleidet.

Prüfung. In 40 Th. Wasser muss sich das essigsaure Morphin bis auf einen sehr geringen Rückstand auflösen, wozu es sich als freies Alcaloïd erweisen soll. Die Aufklärung muss neutral oder schwach sauer sein, die Reactionen des Morphins darbieten und darf weder Salzsäure noch Schwefelsäure enthalten. Das aus derselben durch Aetznatron gefällte Morphin ist im Ueberschusse der Lauge löslich. In neutraler Lösung des Acetates wird bei obiger Concentration durch Gerbsäure kein Niederschlag hervorgerufen, was bei Gegenwart anderer Alcaloïde, die hier in Frage kommen können, der Fall ist. In nur eine gesättigte neutrale Lösung wird durch Gerbsäure ein Niederschlag fällt, aber ein Tröpfchen Essigsäure oder einer Mineralsäure vermag das Tannat wieder aufzulösen.

Vollkommene Neutralität dieses Acetates ist nicht so leicht zu erreichen; gestattet oder verlangt man, dass es nur schwach nach Essigsäure rieche, so ist dadurch ein Gehalt an freiem Morphin nicht ausgeschlossen.

§ 140. MORPHINHYDROCHLORAT. — MORPHINUM HYDROCHLORICUM.

Dieses Salz wird mittelst reiner Salzsäure von ungelöstem Morphin in derselben Weise dargestellt wie das Acetat; es krystallisirt in weissen Nadeln, welche erst bei 130° ihr Wasser abgeben.

<i>Zusammensetzung:</i>	Morphin	285,0	75,9
	HCl	36,5	9,7
	3 OH ²	54,0	14,4
		375,5	100,0

Eigenschaften. Das salzsaure Morphin löst sich sehr leicht in 20 Th. Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssigkeit, aus welcher ein grosser Theil des Salzes durch concentrirte

zsäure abgeschieden werden kann. Bei Siedhitze ist schon geringe Gewicht Wasser zur Lösung ausreichend. 20 Th. wässrigen (1,23 spec. Gew.), 40 Th. kalter Weingeist (0,830) oder 100 Th. kochenden Weingeistes vermögen 1 Th. des Salzes zu lösen.

Das *Jodwasserstoffsäure-Salz* $C^{17}H^{19}NO^3HJ + 2OH^2$ löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem fast gar nicht löslich und krystallisirt besser als das Hydrochlorat.

Das *Sulfat des Morphins* $SO^4H^2 (C^{17}H^{19}NO^3)^2 + 5OH^2$ löst sich schon in 2 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in Weingeist löslich.

§ 141. CODEÏN.

Codeïn kommt in kleinasiatischem Opium bis zu ungefähr 1 pCt. vor und ist auch in indischem, persischem und französischem Opium getroffen worden.

Vorbereitung. A. Eine Methode beruht darauf, dass diese Base bei der Abscheidung des Morphins mittelst Salmiak durch die Auflösung in Calciumhydroxyd (p. 368) nicht mit niedertällt. Wird die vom Morphin abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit eingeengt, so krystallisirt neben Salmiak salzsaures Codeïn auch wohl noch etwas salzsaures Morphin und Pseudomorphin heraus. Aus der Lösung dieser Krystalle in heissem Wasser wird durch starke Natronlauge das Codeïn gefällt, geseiht und aus Aether, zuletzt aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

B. Oder man concentrirt den wässerigen Auszug des Opiums unter Zusatz von Kreide und Chlorcalcium, verdünnt ihn beim Aufkochen und Erkalten mit Wasser, filtrirt und adaptirt zur Krystallisation. Die Krystalle, Hydrochlorate des Codeïns und Morphins, werden durch Pressen und Umkrystallisiren gereinigt, mit Ammoniak das Morphin gefällt und das Codeïn durch Eindampfen des Filtrates zur Krystallisation gebracht oder mittelst Aetzlauge gefällt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

C. Eine dritte Darstellungsweise geht darauf aus, das Narkotin und Wachs des getrockneten Opiums mittelst kochendem Aether zu beseitigen, in welchem das vermuthlich als Sulfat vorhandene Codeïn nicht übergeht. Hierauf wird das Opium mit Wasser geknetet, welchem etwas Soda zugesetzt wird, um Codeïn und Thebaïn nebst dem Morphin von diesen Salzen abzuschneiden, worauf das Opium wieder geseiht und mit Aether ausgekocht wird. Derselbe nimmt die

beiden ersten Basen nebst Spuren der übrigen in noch kleinen Mengen vorhandenen auf. Der beim Abdampfen bleibende Rückstand der ätherischen Lösung wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, das Codeïn wird hierbei nicht gefällt, sondern aus dem Filtrat wie oben gewonnen.

Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Codeïns

18 C	216	}	299	94,32	
21 H	21				
N	14				
3 O	48				
OH ²	18				
C¹⁸ H²¹ N O₃ + OH²	317	18	317	5,68	100,00

In der Temperatur des Wasserbades verliert es sehr leicht das Krystallwasser und schießt aus Aether oder Schwefelkohlenstoff wasserfrei an. Seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach ist das Codeïn als Methylmorphin aufzufassen, C¹⁷ H¹⁸ (CH³) N O³. Es ist ferner isomer mit dem nicht krystallisirbaren Alcaloïd der Pareirawurzel (*Chondodendron tomentosum* RUIZ et PAVON) und des Buchsbaumes.

Eigenschaften. Das Codeïn kann in sehr ansehnlichen, gut spaltbaren, oft octaëdrischen Krystallen von 1,30 specifischem Gewicht erhalten werden, welche dem rhombischen System angehören. Das entwässerte Alcaloïd, welches frei an der Luft steht, zeigt keine Neigung, Wasser anzuziehen, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in Formen, welche ebenfalls dem rhombischen System angehören, sich aber durch sphenoidisch-hemiëdrische Ausbildung von den Krystallen des wasserhaltigen Codeïns unterscheiden. Die entwässerte Base schmilzt bei 150° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In Wasser, das in der Siedhitze erhalten wird, erweicht das Codeïn und zertheilt sich bald in klare Tropfen, welche zum Theil an der Oberfläche schwimmen und bei langsamem Erkalten dort zu grossen Krystallen erstarren. Die wässrige Lösung schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch und dreht die Polarisationsebene nach rechts. 80 Th. Wasser genügen bei 15° zur Auflösung von 1 Th. Codeïn, 17 Th. bei 100°. Die erstere wird durch verdünnte Alkalien nicht getrübt. Aether, Alcohol und deren Derivate, sowie Amylalcohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen das wasserhaltige krystallisirte Codeïn reichlich, dagegen ist es wenig löslich in den leicht flüchtigen Ethanen, wie Petroleumäther, Ligol, Benzin. Aus den Lösungen krystallisirt das Alcaloïd sehr leicht, eine heiss gesättigte wässrige Lösung liefert bei langsamer Abkühlung gut ausgebildete Octaëder.

In wässriger Codeïnlösung erzeugt Gerbsäure einen im Ueberschusse der letztern löslichen Niederschlag. Das Codeïn verhindert die reducirenden Wirkungen des Morphins, es ruft Jodurelösung und in der Mischung von Eisenchlorid und Natriumcyankalium keine Veränderungen hervor. Wässrige Codeïnlösung wird durch Chlorwasser und nachherigen Zusatz von Ammoniak braun gefärbt; durch Bromdampf werden gelbe Niederschläge von Bromcodeïn $C^{18}H^{20}BrNO^3$ gefällt und Jodwasser erzeugt in der Codeïnlösung gelbe Trübung. Letztere Flüssigkeit färbt sich sehr bald, erneuter Zusatz von Jodwasser ruft wieder Trübung.

Codeïn wird von Salpetersäure ($1,20$ sp. Gew.) mit gelber Farbe aufgenommen. In reiner concentrirter Schwefelsäure löst sich das Codeïn ohne Färbung; erst in der Wärme wird die Lösung grün. Enthält die Säure Spuren von Eisen, so tritt schon in der Kälte eine schön blaue, wenn auch schwache Färbung ein, die in der Wärme in violett oder roth übergeht. In concentrirter Schwefelsäure gelöstes Codeïn verhält sich genau wie das Morphin, wenn man Zucker, Ammoniumcyanid oder Kaliumbichromat darauf streut. Wismutoxyd ruft eine mehr grüne als schwarze Färbung hervor und auf Eisensulfat, welche durch Morphin augenblicklich unter tiefblauer Färbung reducirt wird, ist Codeïn unter denselben Umständen von nur sehr geringer Wirkung.

Codeïn wird aus den neutralen Salzen der Schwermetalle durch wässrige Codeïnlösung die betreffenden Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden; in Eisenchloridlösung entsteht hierbei keine blaue Färbung wie durch Morphin. In Sublimatlösung erfolgt auf Zusatz von wässriger Codeïnlösung eine sehr reichliche Fällung; die Verbindung lässt sich aus Wasser und Weingeist abscheiden; in Lösungen der Codeïnsalze wird hingegen bei Verdünnung kein Niederschlag durch Sublimat erhalten. (Unterschied vom Morphin.)

Wenn gleiche Theile Jod und Codeïn, jedes in möglichst wenig Alcohol gelöst, zusammengegossen werden, so scheiden sich aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit metallisch glänzende Niederschläge von Jodcodeïn $C^{18}H^{21}NO^3HJ^3$ ab.

Legt man fein gepulvertes Codeïn in heisse Salpetersäure ($1,5$ spec. Gew. und erwärmt noch eben so lange, bis Ammoniak in einem Tropfen der Flüssigkeit eine reichliche Fällung hervorruft, so fallen nach der Neutralisation mit Ammoniak gelbe Flitter von Nitrocodeïn $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$ heraus, welches mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

Die Salze des Codeïns selbst werden durch Ammoniak und Kohlensäure Alkalien nicht gefällt, wohl aber wird die

Base durch Kali und Natron in öliger Form ausgeschieden, löst sich im Ueberschusse nur wenig auf und erstarrt in kurzer Zeit. Die Codeïnsalze sind gut krystallisirbar; aus dem Acetat erhält man leicht in grossen Prismen.

Mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat liefert Codeïn krystallisirbares salzsaures Chlorcodeïn $C^{18}H^{20}ClNO_2$ mit rauchender Salzsäure gekocht hingegen salzsaures Codid:



aus dessen Auflösung das Chlorocodid durch Ammoniak gefällt werden kann. Unter Druck mit concentrirter Salzsäure erhitzt, spaltet sich das Codeïn in Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorat:

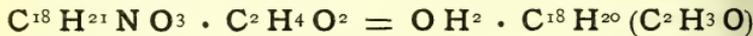


Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure liefert das Codeïn etwas Apomorphin, hauptsächlich aber eine in Ammoniak lösliche, blauer Farbe übergehende, in Chloroform nicht lösliche Base. Wirkt ein grosser Ueberschuss von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor, so wird neben Jodmethyl eine andere Base wie es scheint wenig beständige Base von der Form des Apomorphins gebildet: $C^{18}H^{21}NO_3 \cdot HJ = CH_3J \cdot C^{17}H^{17}NO_2$

Wird Codeïnhydrochlorat mit concentrirter Chlorzinklösung kurze Zeit auf 180° erhitzt, so entsteht salzsaures Apomorphin:



Eisessig oder Essigsäureanhydrid liefern mit Codeïn Acetylcodeïn:



Geschichte. Das Codeïn ist 1832 von P. J. Robiquet entdeckt worden; der Name ist abgeleitet von *κώδιον*, besonders der Mohnkopf.

§ 142. STRYCHNIN.

Das Strychnin ist auf die Familie der Loganiaceen beschränkt und findet sich bis zu $1\frac{1}{2}$ pC in den Samen von *Strychnos Ignatii* BERGIUS (Ignatiusbohnen), welche ausserdem Brucin enthalten. Strychnin kommt ferner vor in der Rinde, dem Fruchtfleische und in den Samen der *Strychnos Nux vomica* L., immer begleitet von Brucin. Die Samen (Nüsse, Krähenaugen) liefern bis $\frac{1}{2}$ pC Strychnin und bisweilen soviel Brucin. In andern Strychnosarten scheinen beide Al

geringerer Menge vorhanden zu sein, so dass zur Darstellung derselben das billigste Material, die Brechnüsse, dient.

Herstellung. Dieselben werden mit heissem Wasser aufgeweicht, zerquetscht und zum Brei zerrieben oder geraspelt, mit Weingeist ausgekocht, dessen Menge und Stärke so berechnet ist, dass auf 100 Th. Brechnüsse 500 Th. Weingeist von 0,952 sp. G. (33 Gewichtsprocente Alcohol) kommen. Nachdem Coliren und Pressen wird dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt, der Weingeist der gesammten Flüssigkeit destillirt und dieselbe bis zu 100 Th. concentrirt. Man tropft die Auflösung von 2 Th. Bleizucker oder so viel zu, bis ein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt ab, concentrirt auf 100 Th. und mischt Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Reaction bei.

Nach öfterem Umrühren während einiger Tage sammelt man den Absatz, wascht ihn mit wenig Wasser, trocknet und zieht ihn mit Weingeist von 0,864 sp. G. (74 Gew.-Proc.) dreimal aus. Von den vereinigten Auszügen wird der Weingeist destillirt, so dass 2 Th. Flüssigkeit übrig bleiben, aus welcher sich das Strychnin alsbald absetzt. Die abzugießende Flüssigkeit enthält das Brucin; man befreit die Strychninkruste vornehmlich indem man sie mit Weingeist von 0,952 sp. G. auf ein Filtrum spült und mit demselben nach und nach auswascht, bis das Filtrat durch Salpetersäure nicht mehr roth gefärbt wird, dann man das Strychnin noch aus kochendem Weingeist von 0,864 sp. G. umkrystallisirt.

Um das *Brucin* aus den weingeistigen Flüssigkeiten zu gewinnen, dampft man sie mit 2 Th. Kaliumdioxalat und etwas Phosphor zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand in der Reibschale wo möglich bei 0°, mit seinem vierfachen Gewichte abgetrockneten Alcohols und wascht ihn auf dem Filtrum mit solchem, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Das nun auf dem Filtrum gebliebene Dioxalat löst man in warmem Wasser, verjagt den Alcoholfeststoff vollständig, fügt 1 Th. gebrannte Magnesia bei und lässt einige Tage lang. Dem Niederschlage wird nach dem Abgießen der Flüssigkeit das Brucin vermittelst Weingeist von 0,864 sp. G. (87 Gew.-Proc.) entzogen und die Lösung zum Abdampfen hingestellt. Das Brucin scheidet sich anfangs in Form eines Oeles aus, krystallisirt aber in kurzer Zeit.

Zusammensetzung.

21 C	252	75,145
22 H	22	6,559
2 N	28	8,338
2 O	32	9,558
	<hr/>	<hr/>
	334	100,000

Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus We in vierseitigen Säulen des rhombischen Systems; es bildet ein Hydrat und ist in kleinen Mengen bei sehr vorsichtiger Erhitzung unzersetzt schmelzbar, sogar auf sehr geringen Temperaturen sublimirbar. In Chlorcalciumlösung von $1,346$ sinken luftfreie Strychninkrystalle bei 25° unter. Das Strychnin löst sich in 2500 Th. kochenden Wassers auf; nach dem Erkalten auf 20° krystallisiren dünne Blättchen heraus und die Auflösung enthält nun noch in 6300 Theilen 1 Th. Strychnin. Sie schmeckt noch bei hundertfacher Verdünnung mit Wasser deutlich bitter. Die gesättigte wässerige Auflösung des Strychnins reagirt alkalisch und wird reichlich gefällt durch Gerb-Bromdampf, Jod in Jodkalium, Jodkalium-Jodquecksilbertrübt durch Jodwasser; Picrinsäure liefert nach kurzer Zeit Kryställchen. Sublimatlösung, Chlorwasser, Kaliumdichromat rufen keine Fällung hervor.

Durch wässerige Strychninlösung wird in der Wärme Eisenchlorid Hydrat ausgeschieden, ohne dass eine Fällung eintritt.

Am reichlichsten löst sich das Strychnin in Chloroform bei 15° genügen schon 6 Theile des letztern, um 1 Theil Base aufzunehmen. 1 Theil wird ferner gelöst von 1 Theil kochendem Weingeist von $0,833$ sp. G., erfordert aber bei Kälte schon 160 Th. desselben; von heissem Terpenthinöl es ebenfalls reichlich aufgenommen. In allen andern Flüssigkeiten ist das Strychnin nur wenig löslich; bei 17° erfordert es bis 170 Th. Benzol, 185 Th. Amylalcohol, 300 Glycerin, $1,24$ sp. G., 485 Schwefelkohlenstoff, 1250 Aether und ist nur sehr wenig löslich in Petroleumbenzin und Ligroin.

In alcoholischer Lösung dreht das Strychnin die Polarisationsebene nach links; sein Drehungsvermögen ist verhältnissmässig geringer in den Salzen.

Strychnin wird von Salpetersäure ($1,2$ sp. G.) mit gelber, in der Wärme deutlicherer Farbe gelöst, von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne alle Färbung; erst beim Erwärmen tritt gelbbraune Färbung ein. Ebenso verhalten sich die Strychninsalze, sofern ihre Säure nicht besonders betrachtracht kommt.

Werden gewisse Verbindungen, die geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, mit der Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so entsteht eine wieder verschwindende blauviolette Färbung; man nimmt am besten die gewöhnliche Schwefelsäure, mit $\frac{1}{5}$ Wasser verdünnt, je falls eine Schwefelsäure, von nicht weniger als $1,64$ specifischem Gewicht. Die Wahl des Oxydationsmittels ist keineswegs g-

am zweckmässigsten ist es, Kaliumdichromat anzu-

weibt man Ceroxyduloxyd mit Schwefelsäure an und streut Strychnin darauf, so wird die Färbung anfangs mehr blau violett und geht nicht ganz augenblicklich in dauerndes Gelbroth über.

Wird eine nicht allzusehr verdünnte Auflösung von Strychnin mit Kaliumdichromat (weniger gut mit neutralem Chromat) ersetzt, so fällt fast alles Alcaloïd als krystallinischer Niederschlag von Strychninchromat heraus, welcher, noch etwas in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction am besten darbietet. Es gibt kein Mittel, die für Strychnin höchst charakteristische blaue Verbindung abzuscheiden, welche hierbei allmählich auftritt. Auch wenn die Auflösung des Strychninchromates auf Papier eingetrocknet auf Schwefelsäure gelegt wird, verschwindet die prachtholle violette Färbung sehr rasch. Unter allen andern Alcaloïden verhält sich nur das Strychnin ähnlich, welches in dem südamericanischen Pfeilgifte vorkommt. Doch wird ein etwas verdünnter wässriger Auszug dieser Substanz durch Kaliumdichromat nicht mehr gefällt. Auch bildet das aus concentrirteren Auflösungen zu gewinnende Curarinchromat nur einen amorphen Niederschlag, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure abweichend vom Strychninchromat oft mit rein blauer Farbe auflöst.

Platinmolybdäthydrat, Molybdänsäure, Titansäure werden durch Strychnin unter den bei Morphin angegebenen Umständen nicht gefällt. So wenig löslich auch das Strychninchromat ist, es erzeugt doch Picrinsäure in seiner wässrigen Auflösung keine Fällung; man bedient sich daher besser dieser Säure, wenn es sich um die Abscheidung geringster Mengen des Alcaloïdes handelt. Das picrinsaure Strychnin, etwas abgekühlt und an der Luft getrocknet, ist gelb, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure eine *farblose Auflösung*, welche, mit eigenen Körnchen Kaliumdichromat bestreut, die Violett- färbung so gut wie irgend ein anderes Strychninsalz darbietet; es geht bald in lange dauerndes Gelbroth über. Dieses Verfahren erlaubt, die Reaction mit Hilfe des Picrinsäure-Salzes in kürzester Zeit anzustellen.

Alcaloïdsaurer Strychnin dagegen verliert im Sonnenlichte allmählich die schön gelbe Farbe und wird auch im Dunkeln allmählich braun; allerdings behält es trotzdem noch während längerer Zeit die Eigenschaft, mit Schwefelsäure die Violett- färbung zu zeigen, büsst sie aber zuletzt ein. Ausserdem ist alkalischer Strychnin in Säuren, z. B. in verdünnter Essig-

säure nicht unbedeutend löslich. Es kann aus heisser Säure von 1,040 sp. G. in sehr schönen rothgelben Octaedern und Würfeln des regulären Systems erhalten werden, für dieses Alcaloïd einigermassen bezeichnend sind.

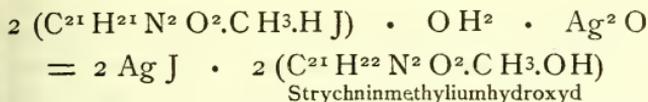
Wird ein Körnchen Strychnin oder Strychninsalz mit Salzsäure (1,12 spec. Gew.) gekocht, so zeigt sich keine Veränderung; gibt man aber eine Spur Salpeter oder Salpetersäure in die kochende Flüssigkeit, so wird sie gelb, dann bloß durch Verfährt man in umgekehrter Reihenfolge, d. h. setzt man zu der Lösung des Strychnins in Salpetersäure etwas Chlorid der Salzsäure, so bleibt die Rothfärbung aus. Aber am schnellsten und mit noch sehr geringen Mengen wird sie erhalten, wenn man Strychninnitrat oder seine Auflösung mit Salzsäure allmählich zum Kochen erhitzt. Diese Färbung kann nicht mit derjenigen verwechselt werden, welche Salpetersäure mit Brucin zeigen. Wird nämlich die durch Salzsäure gelöste Strychninnitratlösung sehr gelinde in offenem Schälchen erwärmt, so verblasst sie nicht wie die entsprechende Nitratlösung in gelb, sondern bleibt lange rosenroth oder wird roth. Setzt man nun ein Tröpfchen Zinnchlorür zu, so entsteht in Gegenwart reichlicher Mengen Strychnin ein gelber Niederschlag, in keinem Falle aber die prachtvoll violette Färbung, welche durch Brucin unter diesen Umständen hervorgerufen wird.

Wenn kalt gesättigte Lösung von Strychnin in Alkohol mit alcoholischer Lösung von gelbem Schwefelammonium vermischt wird, so scheiden sich grosse gelbrothe Nadeln $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2S^6H^2$ ab, welche auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die weingeistige Strychninlösung erhalten werden können, sich aber in letzterem Falle weniger bescheiden zeigen. Durch Säuren werden dieselben unter Abschleimung ölig, durchdringend riechender Tropfen $(S^6H^2?)$ und Bildung eines Strychninsalzes zersetzt.

Aus den wässerigen Auflösungen der Strychninsalze lässt sich ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten durch Schwefelcyankalium und Alcalien, ein grüngelblicher durch Kaliumcyanid, ein weisser amorpher durch Chlorwasser oder Ammoniakdampf. Der letztere löst sich wieder auf, wenn man Ammoniak zusetzt und erwärmt. Ausserdem werden die Strychninlösungen gefällt durch diejenigen Reagentien, welche in der wässerigen Strychninlösung Niederschläge hervorrufen.

Wird gepulvertes Strychnin mit Jodmethyl übergossen, so erwärmt es sich und geht nach mehrstündiger Einwirkung im Wasserbade in Strychninmethyllummoniumjodid $C^{21}H^{21}N^2O^2.CI$ über.

er, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. man aus demselben durch Digestion mit feuchtem Silber- yd das Jod weg, so erhält man das in Wasser leicht lös- re at krystallisirende Hydrat des *Strychninmethylummonium- troxyds* (Strychninmethyliumhydroxyds):



Itzteres fällt aus manchen Salzen der Schwermetalle Oxyde er re Hydrate, aus Alaunlösung die Thonerde.

ocht man Strychninsulfat mit Kaliumnitrit in wässriger sur, bis kein Stickgas mehr entweicht und setzt Ammoniak s fallen Flocken nieder, welche in kochendem Weingeist lös nach dem Erkalten gelbe Krystalle von *Oxystrychnin* HN²O⁶ und hernach rothe von *Bioxystrychnin* C²¹H²⁸N²O⁷ err

143. STRYCHNINNITRAT. — STRYCHNINUM NITRICUM.

arstellung. Man reibt 7 Th. Strychnin mit 50 Theile sse Wasser an und fügt nach und nach gegen 5 Th. Salpeter- are von 1,185 spec. Gew. bei, oder so viel als erforderlich u das Strychnin in Lösung zu bringen. Nach dem lang- ne Erkalten schiessen lange Nadeln des neutralen Nitrates e Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Eindampfen noch hr davon.

zusammensetzung:

Strychnin	334	84,13
NO ³ H	<u>63</u>	<u>15,87</u>
C ²¹ H ²² N ² O ² .NO ³ H	397	100,00

igenschaften. Das Strychninnitrat ist luftbeständig und set sich erst bei Temperaturen über 140°. Zur Auflösung sse sind erforderlich 80 Th. Wasser von 17°, 3 Th. bei 0°, 8 Th. Weingeist (0,83) bei 17° und 2 bei 75°. 30 Th. ent- sstes Glycerin vermögen 1 Th. Strychninnitrat bei 17° fzu sen. In Aether und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich.

e wässrige Auflösung desselben zeigt zu Reagentien s § 142 angegebene Verhalten; Alkalien erzeugen darin ed schläge der wasserfreien Base, die sich im Ueberschusse s llungsmittels nicht auflösen. Kocht man ein Körnchen rchninnitrat, seine Lösung oder einen mit dieser getränkten ptestreifen mit Salzsäure von ungefähr 1,12 spec. Gew., so

färbt sich die Flüssigkeit schön roth. Wenn man dabei kochende Salzsäure, welche durch Indigo schwach blau gefärbt ist, Strychninnitrat einträgt, um die Salpetersäure zuweisen, so tritt nach Zerstörung des Indigos jene bläuliche bald in braun übergehende Farbe auf, sofern man nicht lange kocht.

Wenn man Strychninnitrat mit concentrirter Schwefelsäure übergießt, schüttelt und eine gesättigte Auflösung von Eisenvitriol darauf fließen lässt, so kommt nicht die dunkle Zone zum Vorschein, welche für Nitrate sonst so sehr bezeichnend ist. Eine gesättigte Lösung des Strychninnitrats wird auf Zusatz von gleich viel concentrirter Schwefelsäure braun, aber, nach der Abkühlung mit Eisenvitriollösung überschichtet, eben so wenig jene schwarze Zone erkennen.

Mischt man Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure und schiebt in das (durch die Säure an der Wand benetzte) Rohr einen befeuchteten Streifen Jodkalium-Stärkepapier, so wird durch die sich nun entwickelnde salpetrige oder Untersalpetersäure Jod frei und man erhält blaue Färbung. Führt man jedoch diesen Versuch mit Strychninnitrat aus, so zeigt das Papier keine blauen Flecke. Wohl lassen sich dieselben hervorrufen, wenn man noch ein Stück Kupferdraht in die Schwefelsäure bringt, welche das Strychninnitrat enthält und im Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure des Strychninnitrates lässt sich vermittelst derselben Jodstärke-Reaction nachweisen, wenn man ein Körnchen des trocknen Salzes in einem Glasrohre erhitzt, in welchem ein feiner Streifen Jodkalium-Stärkepapier steckt. Auch mit Hülfe des Brucin erhält man die für Salpetersäure bezeichnende Färbung, wenn man dasselbe zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Strychninnitrats gibt und schwach erwärmt.

Die genaueste Prüfung auf Salpetersäure jedoch erhält man durch Zerlegung des Salzes mit Natronlauge; im Filtrat kann die Salpetersäure in beliebiger Art nachgewiesen werden.

Auch zur directen Prüfung mit Schwefelsäure und Kaliumchromat eignet sich das Strychninnitrat nicht gut. Es ist bei seiner Auflösung mit Picrinsäure zu fällen, wie oben § 14 angegeben, und die charakteristische Farbenreaction mit Kaliumpicrat auszuführen.

Das gut krystallisirbare Strychninsulfat $\text{SO}_4\text{H}_2(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}) + 7\text{OH}_2$ ist weit reichlicher löslich als das Nitrat; in Lösung trennt es sich leicht in freie Base und saures Salz. Das Strychninacetat krystallisirt sehr leicht, verliert aber bei wiederholtem Abdampfen der wässrigen Lösung die meiste Essigsäure.

eschichte. Das Strychnin wurde zuerst 1818 von PELLETIER und AVENTOU aus den Ignatiussamen, dann aus den Strychnos (Nux vomica) und der sogenannten falschen Angostura (von *Strychnos Nux vomica*), so wie auch aus dem Pflanzlichen Pfeilgifte von *Strychnos Tieuté* LESCHENAULT erlitten. Jene Rinde hatte man irrigerweise von *Brucea antidysenterica* MILL., einer abessinischen Xanthoxylee, abgeleitet und deshalb das neben Strychnin darin bis zu 2 pC vorkommende Alcaloïd *Brucin* benannt.

Der Apotheker EUGEN MARCHAND in Fécamp entdeckte die prachtvolle Reaction, welche mit concentrirter Schwefelwasserzersetzung Strichnin bei der Berührung mit Bleihyperoxyd ergibt. OTTO ersetzte 1847 letzteres durch Kaliumbichromat.

§ 144. BRUCIN.

Nach der bei Strychnin angegebenen Darstellungseise gewinnt man das Brucin durch Auflösen in kochendem Wasser in weissen federartigen Krystallen $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4 OH^2$, welche bei 130° schmelzen und nach und nach ihr Krystallwasser verlieren. Sie lösen sich in ungefähr 150 Th. kochendem Wasser; bei anhaltendem Kochen des Brucins mit Wasser, besonders mit alkalischem, erleidet es Zersetzung.

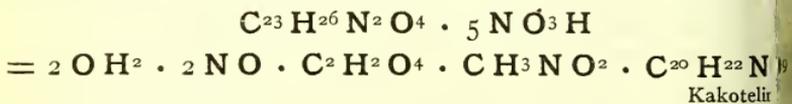
Die von dem Hydrat abgegossene wässrige Lösung des Brucins reagirt alkalisch und schmeckt sehr bitter. Chromsäure, Kalium, Schwefelcyankalium erzeugen darin keine Niederschläge, wohl aber Picrinsäure und Sublimat; lässt man auf die wässrige Brucinlösung Bromdämpfe fallen, so färbt sie sich vorübergehend roth. Erwärmt man in einem Schälchen die Auflösung von Quecksilberoxydulnitrat in dünner Schicht, welche im Wasserbade und gibt wässrige Brucinlösung dazu, tritt vom Rande her allmählich schön rothe beständige Färbung ein, welche selbst durch langsames Eintrocknen nicht abgewaschen wird. Kein anderes der hier in Betracht kommenden Alcaloïde verhält sich so.

Die Auflösungen von Brucinsalzen werden durch chromsaures Kalium und Schwefelcyankalium krystallinisch gefällt; ersterer Niederschlag löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, welche nicht mit derjenigen des Strychninchromates verwechselt werden kann. Diese letztere Reaction (p. 386) tritt deutlich auf, selbst wenn nur 1 Th. Strychnin neben 100 Th. Brucin vorhanden ist. Andererseits lässt sich Brucin neben Strychnin durch wenig Salpetersäure erkennen, in welcher sich das Brucin mit blutrother, rasch in gelbroth, dann in gelb

übergehender Farbe löst. Wird eine solche Auflösung wenig Wasser schwach erwärmt und nach dem Erkalten Körnchen Zinnchlorür darauf gestreut oder Schwefelammonium beigefügt, so färbt sich das Gemisch auf einige Zeit purpuroviolett. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Brucin mit schwacher schöner Rosafarbe auf, welche nicht wieder durch Salpetersäure hervorgerufenen verwechselt werden kann. Die Auflösung des Brucins in concentrirter Schwefelsäure erleidet durch Kaliumchromat keine sehr auffallende Veränderung. Wässrige Lösungen von Brucinsalzen werden mit Chlorwasser ohne Trübung schön roth gefärbt, durch schmutzig gelbroth gefällt, während in Auflösungen von Strychninsalzen auf Zusatz von Chlor und Brom weisse Niederschläge entstehen.

Die Rothfärbung des Brucins durch Salpetersäure geht so weit, dass selbst sehr geringe Mengen letzterer, auch bei Gegenwart von andern Säuren und Salzen mit Hülfe des Brucins aufgefunden werden können, aber Chlorsäure ruf die selbe Färbung hervor.

Wird Brucin mit Salpetersäure von 1,40 sp. G. übergeleitet, so entstehen unter Rothfärbung und heftiger Einwirkung Wasser, Stickoxyd, Oxalsäure, Salpetrigsäuremethylester und Kakotelin.



Nach Bendigung der nöthigenfalls durch Abkühlung gemässigten Reaction und Verdünnung mit Wasser kann das geschiedene Kakotelin aus heisser verdünnter Salpetersäure krystallisirt erhalten werden; es löst sich in Alkalien und Säuren und tritt mit letztern zu leicht zerfallenden Verbindungen zusammen.

Kocht man Brucin anhaltend mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure von nur 1,06 sp. G., so entweicht Kohlendioxid und dem durch Natron alkalisch gemachten und concentrirten Rückstande lässt sich bisweilen vermittelst Aether eine Menge eines Alcaloïdes entziehen, welches mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure die Strychninreaction gibt. Es wäre freilich denkbar, dass aus dem Brucin $\text{C}^{23} \text{H}^{26} \text{N}^2 \text{O}^4$ erst 2 Mol. Wasser abgespalten H^4 und dem Reste in Form von Kohlensäure noch C^2 entzogen würde, wodurch allerdings $\text{C}^{21} \text{H}^{22} \text{N}^2 \text{O}^2$ d. h. Strychnin, entstehen könnte. Jedenfalls aber tritt die obige Vorgang nicht immer und nur in höchst untergeordneter

Brucin schon verhalten
 al. Strychnin

Das Brucin liefert der Hauptsache nach ganz andere noch untersuchte Producte, wenn es mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird. Da es nicht leicht gelingt, Brucin vollständig von Strychnin zu befreien, so mag ein Gehalt an Strychnin im Spiele sein, wenn die scheinbare Ueberführung des Brucins in Strychnin gelingt.

Geschichte. Siehe bei Strychnin.

§ 145. VERATRIN.

Das Veratrin und einige andere Alcaloïde sind in den Wurzeln von *Sabadilla officinarum* BRANDT (*Asagraea officinalis* DRY) bis zu ungefähr 1 pC im ganzen enthalten. Dass Veratrin in andern Pflanzen, wo man es anfangs gefunden zu haben wollte, auch vorkomme, hat sich nicht bestätigt. Die Wurzeln von *Veratrum album* L. und *V. viride* AITON enthalten nicht Veratrin, sondern das in Wasser kaum lösliche *Jervin* $C^{30}H^{46}N^2O^3$, ein sehr gut aus Weingeist krystallisirendes Alcaloïd, dessen Sulfat in Wasser schwer löslich ist. *Veratroïdin* $C^{24}H^{37}NO^7$. Dieses wird von Wasser reichlich gelöst.

Herstellung des käuflichen Veratrins. Der gepulverte Samen wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, welchem man ungefähr 5 pC Schwefelsäure von 1,83 sp. G. zusetzt, eine im Verhältnisse zum Veratrin viel zu hohe Menge, welche aber den Schleim durch Zuckerbildung verflüssigt, so dass man weiter zu behandelnde Auszüge erhält. Dieselben werden erst heiß colirt, abgekühlt, nach einiger Zeit klar abgeseiht und auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Samens eingedampft. Nach dem Absetzen und Filtriren erwärmt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, fällt das Veratrin mit Ammoniak und wäscht es mit heissem Wasser, bis dieses ungesättigt abfließt. Das getrocknete Alcaloïd wird mit Aether ausgezogen, dieser verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und bei Siedhitze Ammoniak im Ueberflusse zugesetzt. Nach Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein rein weisses Pulver.

Um dasselbe zur Krystallisation zu bringen, löst man es in warmem verdünnten Weingeist von 0,890 sp. G., tropft es zu eben beginnender Trübung Wasser dazu, klärt die Flüssigkeit wieder durch möglichst wenig Weingeist und überläßt sie ganz langsamer Verdunstung. Zuerst schiessen alsdann Nadeln und durchsichtige Prismen an, bald aber scheidet

sich nur noch amorphes Veratrin aus. Man nimmt dabei Krystalle sofort heraus und wäscht sie mit wenig Weingeist ab, worin sie weniger löslich sind als das amorphe Veratrin. Es bleibt fraglich, ob sie im übrigen mit letzterem übereinkommen.

Das Veratrin bewirkt heftige Reizung der Nasenschleimhäute und der Augen, so dass bei der Beschäftigung mit demselben die grösste Vorsicht geboten ist.

Die geringen Mengen von *Sabadillin* und *Sabatrin*, neben Veratrin im Sabadillsamen angegebenen, nicht giftige Alcaloïden, bleiben bei dem obigen Verfahren in Lösung, sie durch Ammoniak nicht niedergeschlagen werden.

Zusammensetzung. Eines der Alcaloïde des Sabadillsamens, für welches der Name *Veratrin* beizubehalten ist, entspricht der Formel $C^{37}H^{53}NO^{11}$, ein anderes, das *Cevadin*, der Formel $C^{32}H^{49}NO^9$, ein drittes amorphes Alcaloïd *Cevadillin*, wird ausgedrückt durch $C^{34}H^{53}NO^8$. Die für Veratrin ermittelte Zusammensetzung hatte sich, wie es scheint, immer auf Gemenge bezogen. Alle Angaben „Veratrin“ bedürfen noch weiterer Klarstellung.

Eigenschaften. Das Veratrin im obigen Sinne ist krystallisationsfähig; das krystallisirte sogenannte Veratrin wohl meist Cevadin. Die Form der aus Weingeist erhaltenen Krystalle ist nicht zu bestimmen; sie verlieren ihre Durchsichtigkeit, obwohl sie kein Wasser enthalten, es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, dieselben darzustellen, so findet man das Alcaloïd im Handel nur als amorphes weisses Pulver. In kochendem Wasser verlieren die Krystalle ihre Form, noch mehr backt das gewöhnliche Veratrin zusammen, doch ohne eigentlich zu schmelzen. Trocken erhitzt schmilzt das krystallisirte Alcaloïd bei 205° , unreineres aber weicher, käufliches Veratrin zwischen 150° und 155° .

Von heissem Wasser, welches man anhaltend mit pulverisiertem nicht zusammengebackenem käuflichen Veratrin schüttelt, wird so wenig aufgenommen, dass 1560 Theile Weingeist Lösung nur 1 Th. Veratrin enthalten. Dieselbe schmeckt bitter, sondern rein scharf, den Schlund stark zusammenzuziehen und färbt rothes Lakmuspapier nur langsam blau.

Auf Zusatz von Tannin und Jodkalium-Jodquecksilberlösung stehen geringe Fällungen in dieser Veratrinlösung, Picrin erzeugt darin nur eine leichte Trübung.

Käufliches Veratrin löst sich reichlich in Weingeist, Chloroform, etwas weniger leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylalcohol, noch weniger in Glycerin, Petro-

zi Ligroïn und Petroleumäther; keine dieser Lösungen
 ertn der Regel Krystalle. Die weingeistige Lösung reagirt
 k alkalisch und dreht die Polarisationssebene nicht.

In concentrirter Schwefelsäure ballt sich das Veratrin zusam-
 1, mmt rein gelbe Farbe an, welche bald in rothgelb, dann in
 1 mit violettem Schein übergeht und endlich schwindet.
 ret man das Veratrin mit der Säure in einem Glasschälchen,
 zet die gelbe oder gelbrothe Auflösung von oben betrachtet
 ch; grünlichgelbe Fluorescenz, welche bei Verdünnung mit
 ecentrirter Schwefelsäure noch deutlicher hervortritt. Wie
 eartigen Färbungen geht auch diese Fluorescenz sehr
 t; Th. Veratrin in 500 000 Th. concentrirter Schwefel-
 reibt eine deutlich fluorescirende und in 4 cm dicker Schicht
 k und dauernd roth gefärbte Lösung, welche sogar noch
 ächtlich weiter verdünnt werden kann, ohne jene Eigen-
 aft zu verlieren. Bei Verdünnung bis zu 1 Million ist
 ier noch eine röthliche Färbung zu bemerken. Sobald die
 welsäurelösung des Veratrins in roth übergeht, verändert
 ach die Fluorescenz, wird etwas weniger auffallend und
 schwindet endlich. Auch die rothe Salzsäurelösung des
 atus fluorescirt nicht so stark als die gelbe Lösung in
 welsäure. Verdünnt man diese letztere Auflösung oder
 h e schon roth gewordene mit Wasser, so erhält man
 n gelbe, schwächer fluorescirende Flüssigkeit, wenn aber
 Swefelsäurelösung des Veratrins tagelang gestanden hat,
 iert sie mit Wasser eine rothe Flüssigkeit, deren Farbe
 lständig ist.

Verd. Rohrzucker auf Schwefelsäurelösung des Veratrins
 tre, so nimmt das Gemenge gelbe, dann grüne, endlich
 choll blaue Farbe an, welche langsam in roth oder grau
 olat. Die Farbenfolge dieser für das Veratrin bezeich-
 dste Reaction ist etwas verschieden, je nachdem man
 rst das Alcaloïd mit der concentrirten Säure zerreibt und
 n Zucker aufstreut oder das Alcaloïd schon gemischt mit
 i fachen Gewichte Zucker in der Säure einrührt. Liegt
 Alaloïd nicht rein vor, so tritt die blaue Farbe nicht auf.
Veratrin verhält sich zu Schwefelsäure und Rohrzucker wie das
 atin, nicht aber das *Veratroïdin*, welches dunkelbraun
 irb wird.

Auflösungen der Veratrinsalze zeigen anfangs rein bitteren
 schack, worauf sich erst die brennende Schärfe entwickelt,
 che die wässrige Lösung des Alcaloïdes ohne Bitterkeit
 biet.

Eine wässrige Auflösung von 1 Th. neutralem Veratrinchlorhydrat, in 16 Theilen einen Theil des Salzes enthält, wird durch Platinchlorid gefällt, aber der Niederschlag löst sich auf, wenn ein gleiches Volum Weingeist ungefähr 10 Volumen Wasser zugesetzt werden. Gerbsäurelösung wird jene Veratrinchlorhydrat-Lösung gefällt, aber nicht mehr bei erheblich grösserer Verdünnung, auch das gerbsaure Tannin im Ueberschusse der Gerbsäure löslich, weniger in Salzsäure. Durch Natron wird Veratrin aus Salzlösungen gefällt, aber von einer grössern Menge verdünnter Natronlauge (ungefähr 1,07 spec. Gew.) leicht klar aufgelöst. Zu Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sich die Veratrinlösungen wie die freie Base.

Wird käufliches Veratrin aus saurer Lösung in der Kälte mit Ammoniak gefällt, so löst es sich beim Auswaschen mit Wasser allmählich auf, scheidet sich aber bei Siedhitze, sowie beim Abdunsten des Ammoniaks, amorph ab und geht beim völligen Erkalten beim Schütteln wieder in Lösung. Bei gewisser Concentration der wässrigen Auflösung, besonders bei Gegenwart von wenig Salmiak, können durch Ammoniumphosphat feine Nadeln ausgefällt werden. Hiernach ist das Veratrin in heissem und in ammoniakalischem Wasser weniger löslich als in kaltem und reinem Wasser.

In rauchender Salzsäure und in solcher von ungefähr 1,1 spec. Gew. löst sich das Veratrin ohne Färbung; erstere beim Stehen, letztere beim Erwärmen dunkelrothe Farbe annimmt, welche selbst nach Jahr und Tag nicht verschwindet und auch beim Eindampfen zur Trockne erhält. Sättigt man die wässrige Auflösung des Veratrins in Chloroform mit wasserfreiem Chlorwasserstoff und schüttelt mit Wasser, so enthält letzteres mehr das Salz einer neuen, sehr schwachen Base, die durch Ammoniak in grau-grünlichen Flocken ausgeschieden wird, ebenso wenig krystallisirt wie ihre Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Base mit violetter Farbe.

Das oben erwähnte Veratroïdin ertheilt schon kalter, concentrirter Salzsäure röthliche Färbung, welche aber in der Wärme verschwindet. Jervinlösung in Salzsäure wird beim Erwärmen gelb.

Durch ätzende Alkalien wird das Veratrin in eine Base, *Verin* $C^{28} H^{45} N O^8$ und Dimethylprotocatechu

$C^6 H^3 \begin{cases} O (CH^3) \\ O (CH^3) \\ COOH \end{cases}$ gespalten; letztere ist schon unter dem Namen

Veratrumsäure direct aus Sabadillsamen erhalten worden.

Das oben erwähnte Cevadin lässt sich in gleicher Art zerlegen in Cevin $C^{27}H^{43}NO^8$ und Methylcrotonsäure (Cevadin) $C^3H^4(CH^3)COOH$.

Die Prüfung des Veratrins auf andere Alcaloïde kann zunächst darauf stützen, dass es bei kurzem Aufkochen in Wasser an dasselbe nur sehr wenig abgibt; die oben erwähnten Reagentien dürfen im Filtrate nur Spuren von Alcaloïden zeigen. Manche andere Alcaloïde würden so reichlich in Wasser übergehen, dass sie entweder beim Erkalten auskristallisiren oder z. B. mit Picrinsäure sogleich oder nach kurzer Zeit deutliche Niederschläge liefern würden. In verdünnter Essigsäure muss das Veratrin vollkommen löslich sein; durch Aetzlauge aus dieser Flüssigkeit gefällte Veratrin nach reichlichem Zusatz von Lauge fast klar aufgelöst.

Geschichte. MEISSNER stellte Anfangs 1819 einen basischen Stoff aus dem Sabadillsamen dar und nannte ihn Sabadillin, da ihm Veratrin nicht passend erschien, bevor dieselbe Substanz auch in *Veratrum album* aufgefunden sei. MEISSNER veröffentlichte seine im Februar 1819 abgeschlossene Arbeit (S. 321) und führte bei dieser Gelegenheit den Ausdruck *caloïde* in die Wissenschaft ein. Ohne MEISSNER's Untersuchung zu kennen, fanden auch PELLETIER und CAVENTOU im Juli 1819 „Veratrin“ im Sabadillsamen auf, dessen Stammpflanze man *Veratrum officinale* SCHLECHTENDAL hiess; die französischen Chemiker machten ihre Entdeckung schon im August 1819 bekannt. G. MERCK gelang es 1855, ein krystallisirtes Caloïd (Cevadin?) aus Sabadilla darzustellen. 1832 machte erst OSSIAN HENRY auf das Verhalten des Veratrins zu Schwefelsäure aufmerksam; WEPPEM ermittelte 1874 die prächtige Reaction mit Zucker und Schwefelsäure. Dass Veratrin durch Wärme durch Salzsäure roth gefärbt wird, fand TRAPP in Petersburg 1862. WRIGHT und LUFF zeigten 1878, dass das flüchtige Veratrin ein Gemenge ist.

§ 146. ATROPIN.

Atropin ist in *Atropa Belladonna* L. bis zu etwas mehr als 1 pC, auf getrocknete Wurzel, Blätter, Früchte oder Samen enthalten. Die Darstellung gelingt am besten aus der Wurzel; obwohl oberirdische Theile der Pflanze oft etwas

reicher an Alcaloïd sind, wird dessen Abscheidung durch Gegenwart anderer Stoffe hier mehr erschwert. Ob das Alcaloïd der *Datura*-Arten, *Daturin*, mit dem Atropin identisch ist, bleibt noch zu beweisen übrig.

In Belladonna ist dasselbe in Form eines leicht in Wasser übergehenden Salzes vorhanden; man zerquetscht 4 Th. frischen, blühenden Pflanze oder nur der Wurzel mit Wasser, presst ab und zieht den Presskuchen nochmals mit Wasser worauf die Flüssigkeit auf 1 Th. eingedampft und colirt. Nachdem sie mit dem doppelten Volum Weingeist von 0,5 Gew. öfters durchgeschüttelt einen Tag gestanden, wird klar abgessogen, mit Natron alkalisch gemacht, durch mehrmaliges Stehen wieder geklärt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Destillation vollständig von Weingeiste befreit. Dem schwach alkalisch gemachten Stande entzieht man durch anhaltendes Schütteln mit wieder erneuertem Aether das Atropin und gewinnt dasselbe nach Verdunsten des Aethers als amorphe Masse. Es wird in Weingeist gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch langsame Verdunsten des Filtrates krystallinisch erhalten. Statt des Aethers kann auch Chloroform dienen.

<i>Zusammensetzung.</i>	17 C	204	70,6
	23 H	23	7,9
	N	14	4,9
	3 O	48	16,6
	C¹⁷ H²³ N O³	<u>289</u>	<u>100,0</u>

Eigenschaften. Die Krystalle des Atropins schwimmen auf Schwefelkohlenstoff, sinken aber in Wasser unter. Seltig getrocknet schmelzen sie bei 112° und erstarrten beim Erkalten wieder zu Krystallen. Erhitzt man das Atropin in einem Glasröhrchen weiter, so verbreitet es sich über die Wände, ohne sich stark braun zu färben, und gibt schließlich alkalisch reagirende Dämpfe von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruche aus, welcher einigermassen an denjenigen von Pilzen erinnert.

Schüttelt man Wasser bei 23° mehrere Tage lang mit überschüssigem Atropin, so enthalten 600 Theile der Flüssigkeit 1 Th. Atropin in Lösung. Dieselbe reagirt stark alkalisch und schmeckt rein bitter, weder kratzend noch scharf; sie hinterlässt beim Eindampfen krystallisirtes Alcaloïd. Eine wässrige Lösung, welche bei Siedhitze $\frac{1}{35}$ Atropin aufgenommen hat, ruft ein sehr peinliches Gefühl der Trockenheit und des Brennens im Schlunde hervor. Das Atropin wirkt besonders fallend auf die Pupille, welche es sehr stark ausdehnt.

Bei 23° gesättigte wässrige Lösung des Atropins wird durch Brom, Sublimatlösung, Kaliumjodquecksilber (30 g (K Br)² Hg Br² im Liter); durch die letzteren Niederschläge krystallisiren sehr bald aus. Die durch Gerbsäure aus der wässrigen Lösung gefällte Tannat löst sich im Überschusse von Wasser und von Essigsäure sehr leicht auf, nicht in Atropinlösung. Durch Kaliumdichromat, Platinchlorid und durch Picrinlösung wird letztere nicht getrübt.

In kochendem Wasser verflüssigt sich das Atropin und löst sich leicht auf; beim Erkalten scheidet sich das Atropin ab, selbst nicht aus einer Lösung, welche $\frac{1}{30}$ desselben enthalten hatte. Durch Verdunsten einer solchen Lösung erhält man ein Syrup zurück, welcher erst nach längerem Verweilen in Wasserbade Krystalle liefert; der hierbei auftretende aromatische Geruch zeigt, dass das Alcaloïd unter jenen Umständen eine Zersetzung erleidet.

Eine weinige Atropinlösung von eben angegebenem Gewicht wird nach dem Erkalten durch Picrinsäure getrübt, nicht durch Kaliumdichromat, noch durch Platinchlorid.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Atropin ohne Trübung auf, selbst beim Erhitzen wird es nur braun.

Erwärmt man in einem Glasröhrchen einige wenige Milligramme Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich die Mischung braun zu färben beginnt und fügt dann, ohne die weitere Erhitzung zu vermeiden, ein gleiches Volumen Wasser bei, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen angenehmen aromatischen, etwa an Honig erinnernden Geruch, welcher nach Jahr und Tag noch wahrzunehmen ist, besonders wenn die Mischung wieder im Wasserbade erwärmt wird. Fügt man der Auflösung des Atropins in Schwefelsäure nach der Verdünnung ein wenig Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat zu, so lässt sich ein abweichender, ebenfalls sehr lieblicher Geruch wahrnehmen; bei Anwendung von Kaliumpermanganat scheint Bittermandelöl zu entstehen, dessen Geruch tagelang wahrgenommen werden kann. Auch bei der Zersetzung des Atropins durch concentrirte Salzsäure tritt ein aromatischer Geruch auf.

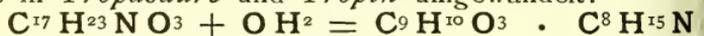
Die Probe mit Salzsäure liegt die einzige bezeichnende Reaction, welche das Atropin darbietet; sie gelingt *sicher*, selbst mit weniger als einem Milligramm, wenn man das Alcaloïd zuerst im Röhrchen aufbewahrt, bis sich weisse Nebel zeigen, hierauf mit ungefähr 10 g Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung erhitzt und mit Wasser zusetzt.

Das Atropin als Salz in Wasser gelöst, dreht die Sationsebene schwach nach links; wässrige Auflösung freien Alcaloïdes ($\frac{1}{35}$) dreht nicht. Obwohl es die Säure neutralisiren vermag, hält es immerhin z. B. Essigsäure schwach gebunden, dass sie sich beim Abdampfen einlösung des Acetates verflüchtigt; doch bilden sich bei freier Verdunsten Krystalle des Salzes.

Das Atropin löst sich sehr leicht in Chloroform, Amylalcohol, in 60 Th. Aether, auch in Glycerin, nur in Schwefelkohlenstoff. Wenn man nicht völlig reines Atropin in Aether gelöst mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so fällt ein röthlichgelber schmieriger Stoff heraus, der sich bald absetzen senkt, worauf die Lösung Krystalle des reinen Alcaloïdes liefert.

Durch Zusatz von Jod in Jodkalium zu salzsaurem Atropin erhält man blaugrüne metallglänzende Krystalle $C^{17}H^{23}NO_3$. Jodkalium allein mit dem Atropinsalze gemischt, liefert nach längerem Stehen braune Prismen von $C^{17}H^{23}NO_3HJ_3$.

Wird Atropin in rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so findet man es nach einer Woche theils in *Tropasäure* und *Tropin* umgewandelt:



Durch Erhitzung auf 120° wird diese Zersetzung in wenigen Stunden und vollständiger erreicht. Schüttelt man etwas verdünnte Lösung mit Aether, so hinterlässt er nach dem Abdestilliren die *Tropasäure*, welche aus Wasser und Weingeist umkrystallisirt wird. Ihre Lösungen sind schwach sauer; 50 Th. Wasser genügen zur Auflösung bei 14° . *Tropasäure* schmilzt bei 118° und ist für sich nicht verändert flüchtig, obwohl sie von Wasserdämpfen mitgeführt wird; ihre Salze, selbst das in kochendem Wasser lösliche Silbersalz, krystallisiren gut. Die *Tropasäure* scheint mit *Hyoscinsäure* übereinzustimmen, welche durch Erhitzung von *Hyoscyamins* mit Baryumhydroxyd erhalten wird (vergl. Coniin § 164).

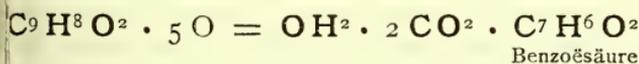
Wird die durch Aether von *Tropasäure* befreite Salzlösung eingedampft, so krystallisirt das leicht zerfließliche Säuresalz des Tropins. Erwärmt man dasselbe auf 60° , hebt sich die Base auf Zusatz von Aetzlaug als ölige Substanz an die Oberfläche und wird am besten durch Aether gewonnen, aus welchem sie leicht krystallisirt. Das Tropin schmilzt bei 60° und löst sich in Wasser, Aether und Amylalcohol zu stark alkalischen Flüssigkeiten; die meisten Tropinsalze sind krystallisationsfähig, das tropasäure Tropin jedoch nicht. Mit Barytkrystallen erhitzt gibt das Tropin sehr a

reichende Dämpfe aus, auch riecht es schon für sich er-
eienthümlich. Dasselbe besitzt nicht die Eigenschaft, eine
teuung der Pupille hervorzurufen.

Dieselbe Zersetzung wie durch Salzsäure erleidet das
pi auch durch Barytwasser bei Wasserbadtemperatur in
ge Tagen, rascher beim Kochen oder bei 130°. In die-
letern Falle aber, sowie besonders bei mehrstündiger
irung der Salzsäure in einer Temperatur von 130° ver-
di Tropasäure OH² und geht in *Atropasäure* und *Isatropa-*
e beide = C⁹H⁸O², also isomer mit Zimmtsäure, über.
ellen werden als halbflüssige untere Schicht erhalten, wenn
Sizsäure zur Zersetzung anwendet. Die obere wässerige
ch enthält ausser dem Tropin noch etwas Tropasäure;
inre wird mit Natriumcarbonat gesättigt, verdünnt und
Säure versetzt, worauf ein Niederschlag von Isatropa-
e entsteht. Die saure Lösung enthält Tropasäure und
säure, welche beide man mit Aether wegnimmt. Man lässt
ellen verdunsten und entzieht dem Rückstande mit Benzin
leipnt unter 100°) Atropasäure, welche nach dem Verjagen
Benzins und Auflösung in kochendem Wasser frei von
säure in aromatisch riechenden Krystallen anschießt.
ve Benzin nicht aufgelöste Theil ist hauptsächlich Tropa-

Atropasäure löst sich in etwa 800 Th. Wasser von 17°,
eiweniger kochendem, so dass sie aus Wasser, besser
Alkohol, umkrystallisirt werden kann. Isatropasäure ist
st kochendem Wasser sowie in Aether und Benzin kaum
ch, wohl aber in Alcohol; sie schmilzt erst bei 200°.

Atropasäure wird durch stark verdünnte Schwefelsäure, in
he 8 pC Kaliumdichromat gelöst sind, in Kohlensäure und
oöäure zersetzt:



Benzoësäure

Benzoësäure kann durch Chromsäure schon aus Atropin
st halten werden. Wird Atropin während einiger Stunden
Wiser auf 130° erhitzt, so wird es ebenfalls unter Ent-
elug des angenehm aromatischen Geruchs, obwohl nur
llständig zerlegt. Isatropasäure wird unter obigen Umstän-
vo Chromsäure nicht angegriffen.

Atropasäure liefert beim Schmelzen mit Kali Alphetoluyll-
e C⁸H⁸O² nebst Ameisensäure und beim Erhitzen mit
heiler Salzsäure Isatropasäure.

Tropasäure ist aufzufassen als $C^3 H^5 (C^6 H^5) O^3$, Phyllo-dracrylsäure $O H.C H^2.C H (C^6 H^5).COOH$; die Constitution der Atropasäure würde dann auszudrücken sein durch die $C H.C H (C^6 H^5).COOH$, die Constitution der Isatropasäure durch $C H^2.C (C^6 H^5).COOH$.

Hiernach ist das oben erwähnte Auftreten von Bittermandelöl $C^6 H^5.COH$ und Benzoësäure $C^6 H^5.COOH$ bei gewissen Verbindungen des Atropins begreiflich.

Löst man Atropin in ätherhaltigem Alcohol und erwärmt mit Jodäthyl in geschlossener Röhre im Wasserbade, so fallen man Krystalle von Aethylatropiniumjodid $C^{17} H^{23} (C^2 H^5) O^3$. Diesem kann man mit Silberoxyd das Jod entziehen und eine entsprechende unkrystallisirbare, in Wasser lösliche Hydroxybase, Aethylatropiniumhydroxyd $C^{17} H^{23} (C^2 H^5).N O^3.C H^2$ erhalten.

Das Atropin und seine Salze erleiden auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung allmähliche Zersetzung.

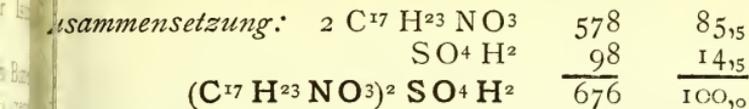
In Belladonna ist das Atropin von einer amorphen Substanz *Belladonnin*, begleitet, welches sich in kochendem Baryt nicht auflöst, dessen Salzsäuresalz aber durch Platinchlorid gefällt wird. Durch Spaltung mit Aetznatron oder Kaliumhydroxyd es ebenfalls Tropin, aber keine Tropasäure oder Atropasäure. Es besitzt dieselbe Wirkung auf die Pupille wie das Atropin.

Geschichte. Nachdem MEIN 1831 die Existenz des Atropins wahrgenommen, aber nichts näheres darüber mitgetheilt wurde, dasselbe 1833 von GEIGER und HESSE rein dargestellt und von LIEBIG analysirt. LUDWIG und PFEIFFER beobachteten 1861 die Bildung von Benzoësäure aus Atropin und 1862 letzterer, dass dasselbe durch Natronlauge in eine Säure und eine flüchtige krystallisirbare Base zerlegt werde. Im folgenden Jahre wurde letztere unter dem Namen Tropin von LIEBIG analysirt, ebenso die Atropasäure. LOSSEN bewies 1866, dass zuerst nur Tropasäure erhalten wird, wenn man das Atropin mit Salzsäure spaltet.

§ 147. ATROPINSULFAT. — ATROPINUM SULFURICUM

Es wird dargestellt, indem man 1 Th. Schwefelsäure $1,840$ sp. Gew. allmählich unter Vermeidung der Erhitzung mit 12 Th. Weingeist von $0,830$ sp. Gew. verdünnt und durch Erhitzen von 6 Th. Atropin, oder soviel erforderlich ist, neutralisirt. Das zuletzt durch gelindes Erwärmen in Wasser gelöst

brachte Salz wird durch Krystallisation, nöthigenfalls durch
 trocknen gewonnen und aus warmem Aether, welchem man
 ein wenig absoluten Alcohol zusetzt, umkrystallisirt.



Eigenschaften. Das Atropinsulfat stellt nicht deutlich aus-
 gekrystallte, bei 180° schmelzende Krystalle dar, welche sich in
 der Hälfte ihres Gewichtes Wasser zu einer neutralen Flüssig-
 keit auflösen. Es ist in 0,30 Th. absolutem Alcohol, in 2,6 Th.
 reinem Weingeist, wenig in Amylalcohol, Aether, Schwefel-
 äther und Chloroform löslich.

60 Th. Wasser gelöst, wird das Atropinsulfat durch
 Ammoniak oder kohlen-saures Ammoniak nicht gefällt, wohl
 aber durch Natron und Kali. Brom erzeugt in der Flüssig-
 keit einen gelben, nach zwei Stunden krystallisirenden, aber
 nicht beständigen Niederschlag; ebenso Kaliumbromquecksilber.
 Gegenüber jener Atropinsulfatlösung durch Platinchlorid, Su-
 lfaure Kaliumdichromat nicht gefällt. Gerbsäure erzeugt einen
 Niederschlag, im Ueberschusse derselben löslichen Niederschlag.

§ 148. ACONITIN.

Vorkommen. Das Aconitin ist in den Blättern und Knollen
 von *Aconitum Napellus* L und verwandten Arten, doch wie
 es scheint, nicht in den mit kriechenden Wurzelstöcken ver-
 bundenen, bis zu ungefähr 0,04 pC, auf getrocknete Knollen be-
 rechnet, enthalten; höhere Ausbeute bezieht sich auf unreines
 Aconitin. Neben dem Aconitin enthält A. Napellus auch etwas
 Pseudoaconitin und Zersetzungsproducte beider Basen.

Darstellung. Man digerirt 200 Th. fein gepulverter Knollen
 ein bis zwei Wochen während einiger Tage mit Weingeist von 0,830
 sp. G., der mit 1 Th. Weinsäure versetzt ist. Nach dem Aus-
 pressen wird der Weingeist in gelindeste Wärme von den ver-
 schiedenen Flüssigkeiten abgezogen, der Rückstand mit soviel
 Wasser verdünnt, als erforderlich ist, um nach mehrtägigem
 Stehen das Harz und Fett abzuschneiden, worauf man das saure
 Filtrat so lange mit Petroleumäther schüttelt, als derselbe sich
 noch färbt. Aus der so gereinigten Flüssigkeit wird das Aco-
 nitin durch eine eben hinreichende Menge Natriumcarbonat ge-
 fällt, ausgewaschen und nach dem Abtropfen in Aether gelöst.
 Die Mutterlauge lässt einige Unreinigkeiten zurück und gibt an ver-

dünnte Weinsäure das Alcaloïd ab, worauf man es niederschlägt, in Aether löst und daraus krystalliren lässt. Weitere Reinigung des Aconitins gelingt am besten, wenn seine Bromwasserstoffsäure-Verbindung wiederholt umkristallirt und daraus die Base aufs neue frei macht.

In der alcalischen Mutterlauge, welche man von dem erst niedergeschlagenen rohen Aconitin trennt, bleibt ein krystallisirbares Alcaloïd, das sogenannte *Napellin*, welches dem Aconitin nur durch mehrmals wiederholte Reinigung entziehen ist. Diese amorphe Base scheint mehr Kohlenstoff zu enthalten, als das Aconitin; vielleicht ist sie nichts anderes als Aconin.

Zusammensetzung. Die Analysen des reinsten Aconitins stimmen am besten mit folgenden Zahlen:

33 C	396	61,4
43 H	43	6,7
N	14	2,2
12 O	192	29,7
C³³ H⁴³ N O¹²	645	100,0

Auffallend ist der hohe Sauerstoffgehalt.

Eigenschaften. Das Aconitin ist sehr leicht löslich in Aether, Petroleumbenzin, Chloroform, Weingeist; die Axen drehen die Polarisationssebene schwach links, sehr äusserst scharf brennend und wirken sehr giftig. Es ist nicht leicht, aus diesen Auflösungen Krystalle von Aconitin zu erhalten.

Obwohl für sich erst bei 120° schmelzend, erweicht Aconitin in kochendem Wasser etwas. Die Auflösung ist alkalisch, enthält nur sehr wenig des Alcaloïdes gelöst. Sie schmeckt rein bitter, wenn man einige Tropfen der erkalteten Flüssigkeit kostet. Diese Bitterkeit ist bedingt durch die Anwesenheit eines zweiten Alcaloïdes, des *Picrac* (C³¹ H⁴⁵ N O¹⁰).

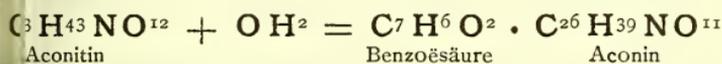
Die wässrige Lösung des Aconitins wird reichlich durch Gerbsäure, Jod in Jodkaliumlösung, Jodkalium-Jodsilber, Brom, nicht durch Platinchlorid, Sublimat, Kaliummetat, Picrinsäure. Die Jodquecksilberverbindung und die entsprechende Bromquecksilberverbindung bleiben amorph.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aconitin in gelber Farbe; die Flüssigkeit fluorescirt und geht bald in roth über; diese Färbungen sind nicht so rein wie etwa dem Veratrin und erleiden durch vorherigen Zusatz von

rockenen Alcaloïd oder von Salpetersäure keine Aen-
ng Wird in Phosphorsäure, welche man im Wasserbade
löst concentrirt, etwas Aconitin gelöst, so treten je nach
Reinheit des Aconitins violette oder braune Färbungen auf,
wovon einem Begleiter des Alcaloïdes herrühren, wenig-
s wird krystallisirtes Aconitin durch Phosphorsäure nur
er schwach gefärbt und krystallisirtes Aconitinnitrat gar
Ebenso wenig tritt die Gelbfärbung durch Schwefelsäure
restem Aconitin ein.

Die Auflösungen der Aconitinsalze verhalten sich zu den
eigenen wie die des freien Alcaloïdes selbst, werden aber
Sulfocinchoninsäure stark gefällt und durch sulfocinchoninsäure
(Sulfocinchonin) getrübt. Kaliumdichromat erzeugt darin
eine Veränderung. Aconitinnitrat kann in deutlichen mikrosko-
pischen Krystallen, wahrscheinlich rhombischen Octaëdern, er-
halten werden.

Das reine Aconitin lässt sich unter Wasseraufnahme in
Benzoesäure und *Aconin*, eine unkrystallisirbare, in Aether fast
lösliche Base von rein bitterem, nicht würgendem Ge-
schmack, zerlegen:

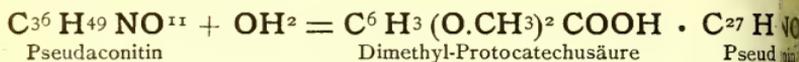


Diese Spaltung erfolgt beim Kochen des Aconitins mit
organischen Säuren und Alcalien; selbst Ammoniak wirkt
schon in der Kälte. Ebenso findet die Zersetzung
statt, wenn Aconitin einen Tag mit Wasser auf 150° erhitzt
wird. Hiernach wäre das Aconitin als Benzoyl-Aconin
aufzufassen.

In den Knollen indischer, im Himalaya wachsender Aconit-
arten ist das Aconitin theilweise oder ganz ersetzt durch ein
nicht minder giftiges Alcaloïd, das *Nepalin* oder
Nepalitin. Es ist in Aether, Alcohol, Chloroform weit
löslich, aber daraus leicht in rhombischen Octaëdern
erhalten, obwohl die Salze, auch die durch Jodkalium-Jod-
über erhaltene Verbindung nicht krystallisiren.

Das Nepalin schmilzt erst bei 185° bis 200° unter leichter
Veränderung. Seine Lösung in 35 Th. absolutem Alcohol dreht
auf der Parallelepipedenebene nicht. Das aus den Salzen durch Am-
moniak gefällte Nepalin erweist sich nach dem Trocknen kry-
stallinisch. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phosphorsäure
löslich. In kochendem Wasser erweicht dieses
Alcaloïd nicht und löst sich darin weit weniger auf als das
Aconitin; die Auflösung schmeckt äusserst scharf, nicht bitter.

In derselben Art behandelt wie oben bei Aconitin er liefert dieses Alcaloïd *Pseudaconin* und dimethylirte catechusäure:



In den Knollen japanischer Aconite ist ein der $\text{C}^{29} \text{H}^{43} \text{NO}^9$ entsprechendes krystallisirbares, bitter schm des Alcaloïd aufgefunden worden.

Prüfung. Das käufliche Aconitin ist ein Gemenge ma kann gegenwärtig nur darauf ausgehen, den Nachweis zu lera dass ein Alcaloïd vorliegt, welches nicht die Reaction at derer der hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde dar eta Von dem käuflichen amorphen Aconitin sind die oben erw eta Reactionen mit concentrirter Phosphorsäure und Schwefe iun zu verlangen, obwohl sie dem reinen Alcaloïde nicht zuko nen Das Nepalin ist besonders in Aether so schwer löslich, las es nicht mit Aconitin zu verwechseln ist; ersteres schein br gens nur äusserst selten vorzukommen; manche indische A mi knollen (Bikh) liefern sogar ein Alcaloïd, das sich vom A nit des Aconitum Napellus nicht unterscheiden lässt, jedenfall ich Nepalin ist.

Bei der Beurtheilung des furchtbar scharfen Geschr ke des Aconitins ist äusserste Vorsicht geboten.

Geschichte. GEIGER und HESSE stellten 1833 zuers ko nitin, doch nicht in Krystallform dar.

THOMAS B. GROVES erhielt 1862 Aconitin, sein I Ir chlorat, Sulfat und Nitrat in mikroskopischen Krystallen. uc DUQUESNEL gewann 1871 krystallisirtes Aconitin; noch in wurde dasselbe 1876 durch WRIGHT dargestellt.

§ 149. CHININ.

In den Chinارينden kommen folgende krystallis val Alcaloïde vor:

- 1) *Chinin*, entwässert = $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$
- 2) *Chinidin* (oder *Conchinin*), entwässert von der b Zusammensetzung
- 3) *Cinchonin* = $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}$ (oder $\text{C}^{19} \text{H}^{22} \text{O}$)
- 4) *Cinchonidin*, von derselben Zusammensetzung
- 5) *Chinamin* = $\text{C}^{19} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$
- 6) *Conchinamin*, von derselben Zusammensetzung
- 7) *Homocinchonidin* = $\text{C}^{19} \text{H}^{22} \text{N}^2 \text{O}$

Außerdem enthalten die Rinden amorphe Basen, z. B. das Cinchin $C^{40} H^{46} N^4 O^3$, Dicinchonin $C^{40} H^{48} N^4 O^2$, Dihomocinchonin $C^{38} H^{44} N^4 O^2$, Paricin $C^{16} H^{18} N^2 O$.

Cinin findet sich in grösster Menge in gewissen Abarten in Ostindien gezogenen *Cinchona Calisaya* WEDDELL und *Cinchona officinalis* HOOKER. Die als *Calisaya Ledgeriana* bezeichnete Form der erstern hat z. B. 1876 auf Java Rinde gegeben, welche 13,25 pC Chinin und 0,10 pC amorphes Alcaloïd enthält.

Die reichhaltigsten der in grösserer Menge auf den Markt kommenden südamerikanischen Rinden pflegen nicht leicht über 10 pC Chinin zu enthalten.

Um die Quantität des Chinins zu erreichen, ist das Cinchin doch nicht weniger verbreitet, und in einzelnen Rinden vorherrschend; etwas weniger häufig ist im ganzen das Cinchonin und noch beschränkter in den Rinden des gegenwärtigen Landes das Vorkommen des Chinidins, Chinamins und der anderen Basen.

Es gibt sogar Chinarinden, welchen die Alcaloïde gänzlich fehlen.

Herstellung des Chinins. Wird neutrales Chininsulfat in kleinen Theilen mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers gelöst so fällt auf Zusatz von Ammoniak amorphes Chinin nieder, welches sich nach Kurzem in undeutlich krystallinisches Chinin verwandelt. Es wird durch wiederholtes Auswaschen mit wenig Wasser von Ammoniaksalz befreit und im Dunkeln an der Luft oder in einem nicht über 30° warmen Raume getrocknet und allmählich bei 100° entwässert.

Zusammensetzung des wasserfreien Alcaloïds:

20 C	240	74,07
24 H	24	7,41
2 N	28	8,64
2 O	32	9,88
C²⁰ H²⁴ N² O²	324	100,00

des Chininhydrates:

C ²⁰ H ²⁴ N ² O ²	324	85,17
3 O H ²	54	14,83
C²⁰ H²⁴ N² O² + 3 O H²	378	100,00

Eigenschaften. Das Chininhydrat krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen Nadelchen, bildet jedoch meist ein undeutlich krystallinisches, leicht verwitterndes Pulver.

Das Chinin des Handels ist wasserfrei oder enthält nur 12 pC Krystallwasser. Mit vollem Wassergehalte sintert

es im Wasserbade in kugelige Klümpchen zusammen, sein Wasser und schmilzt bei 168° zu einer nach dem Erkalten durchsichtigen Masse, die sich in Berührung mit Wasser leicht auflöst. Aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sich beim Erkalten wasserfreies Chinin ab und ebenso erhält man beim Eindampfen einer wässerigen Chininlösung bis zur Trockne ein Häutchen durchaus nicht das Hydrat, sondern wasserfreies Alcaloïd. Dasselbe krystallisirt auch aus der Lösung des Hydrates in starkem Weingeist und in Aether, besonders bei etwa 30° .

Das Chinin gibt bei stärkerer Erhitzung im Glase einen braunen Theer unter Hinterlassung schwammiger Kohle, welches selbst in offener Schale nur schwer verbrennt. Ist das Chinin mit flüchtigen Säuren verbunden oder mischt man es mit Pflanzen, welche für sich erhitzt saure Dämpfe ausgeben, Zucker, Amylum, Baumwolle, so zeigt der bei trockener Destillation des Chininsalzes oder des chininhaltigen Gemenges auftretende Theer schön carminrothe Farbe. Chinin verbindet sich mit flüchtigen Säuren, welche den rothen Theer nicht ohne Verlust liefern, wie z. B. dem Acetat, kann diese Eigenschaften durch eine Mischung des doppelten Volums geglähten Kieselguthes theilhaft werden. Der rothe Theer entsteht beim Glühen eines kleineren Splitters jeder alcaloïdhaltigen Chinarinde (Grünprobe), indem sich die übrigen oben genannten Chinine gleich verhalten wie das Chinin.

Aricin und *Cusconin*, zwei Alcaloïde aus Rinden, stehen den Chinarinden nahe, beide $= C^{23} H^{26} N^2 O^4$, verhalten sich gegen den rothen Theer nicht.

1 Th. Chininhydrat wird von ungefähr 700 Th. kochendem Wasser gelöst; giesst man nach dem Erkalten und Längere stehen die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten Chinin ab, so findet man noch einen Theil desselben in ungefähr 2000 Th. der Lösung. Doch schwankt der Gehalt wässeriger Chininlösungen, ohne Zweifel wegen der Bildung übersättigter Lösungen, ganz beträchtlich. Sie reagiren alkalisch und scheinen rein bitter. Die Bitterkeit bleibt bemerklich bis die Lösung weniger als $\frac{1}{50.000}$ Alcaloïd enthält.

Durch Ammoniak, nicht durch die andern Alkalien, wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht; aus dieser Ammoniaklösung, welches in zugeschmolzener Röhre bei 10° Chinin gesättigt wird, krystallisirt das Hydrat bei langsamer Abkühlung in langen Nadeln.

Wenn wässerigen oder weingeistigen Lösungen des Chinins oder einer Verbindung desselben anorganische oder organische Säuren oder sauer reagirende Salze zugesetzt werden, so

uliche Fluorescenz, welche am deutlichsten wahrzunehmen
 ann man die Flüssigkeit vor einer schwarzen Tafel von
 er Rohre in das andere giesst. Selbst Borsäure, arsenige
 ur und Gerbsäure rufen diese Fluorescenz, wenn auch in
 rinerem Grade hervor und eine mit Salpetersäure oder
 hfwelsäure versetzte Chininlösung schillert deutlich blau,
 nrin 100 000 Theilen nur noch 1 Th. des Alcaloïdes vor-
 nda ist und bei günstiger Beleuchtung und Betrachtung
 ker Flüssigkeitsschichten geht die Fluorescenz noch sehr
 l eiter. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasser-
 offsäure machen in dieser Hinsicht eine höchst auf-
 lere Ausnahme; wird wässrige oder weingeistige Chinin-
 sur damit angesäuert, so tritt die Fluorescenz nicht ein,
 chlicht, wenn eine andere Säure zugesetzt wird. In Chinin-
 suren, worin die Fluorescenz hervorgerufen worden ist, ver-
 wendet sie auf Zusatz von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure,
 wasserstoffsäure oder von in Wasser gelösten Chlorüren,
 onnen oder Jodüren; nur Sublimat und Quecksilberbromid
 rmen ausnahmsweise die Fluorescenz nicht aufzuheben,
 ens wenig wie Cyanquecksilber, während sie auf Zusatz
 n errocyanalium oder Kaliumsulfocyanat verschwindet. In
 eicher Weise wirken Acetate, Tartrate, Hyposulfite. Durch
 Wasser gelöste Salze der Chlorsäure, Phosphorsäure, Sal-
 ternsäure, Schwefelsäure wird die Fluorescenz nicht beseitigt;
 chlourwasserstoffsäure und Fluorammonium sind ohne Ein-
 ss. Die Auflösungen des mit dem Chinin gleich zusammen-
 setzten Conchinins (Chinidins) verhalten sich ganz ähnlich,
 chfluorescirt dessen Bichlorhydrat in wässriger Lösung,
 rht aber auf Zusatz von Salzsäure diese Eigenschaft.

on wasserfreiem Aether, Alcohol, Chloroform, Schwefel-
 hloestoff wird das Chininhydrat reichlich gelöst, noch mehr
 s wasserfreie Alcaloïd. Beide sind weniger löslich in Pe-
 olenäther; aus warmem krystallisirbarem Benzol schießt
 ass freies Chinin sehr schön an.

ie Auflösungen des Chinins und seiner Salze drehen die
 olationsebene nach links; der Betrag der Drehung wird in
 ohe Grade mitbedingt von der Natur des Lösungsmittels,
 lbs wenn dasselbe an sich nicht dreht.

§ 150.

ibt man einen oder einige Cubikcentimeter gesättigter,
 ässiger Chininlösung in ein Reagensrohr, lässt ein wenig
 ronampf dazu fallen, schüttelt rasch um und tropft sogleich

Ammoniak dazu, so färbt sich die Flüssigkeit schön grün blau; die Farbe verschwindet erst, wenn man die hundertfache Menge Wasser zusetzt. Jedoch tritt diese sehr bedeutende Reaction nicht mehr ein, wenn von vornherein etwa weniger als 1 Th. Chinin in 20,000 Th. Lösung vorhanden ist.

Die grünlich blaue Farbe verschwindet nicht bei kochendem Aufkochen der Flüssigkeit, wohl aber beim Abdampfen und auch bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur.

Nimmt man statt wässriger Chininlösung eine an Ammoniak reichere Auflösung eines Chininsalzes, so werden durch den Bromdampf reichlich weisse Flocken von Bromchinin gefällt, welche sich nicht mehr sicher blau oder grün färben lassen. Verhindert man aber durch vorherigen Zusatz von Weingeist, dessen Menge durch einen Vorversuch ermittelt wird, die Ausscheidung von Bromchinin, so tritt die Färbung nach Zusatz von Ammoniak doch ein. Man muss so viel Bromdampf in die Flüssigkeit fallen lassen, dass sie bei sanftem Schwelgen in ihrer obern Hälfte schwach gelblich erscheint und das Ammoniak sogleich zugeben. Durch allzu viel oder allzu wenig Brom wird das Eintreten der Reaction verhindert; in verdünnten Lösungen gelingt sie besser, als in concentrirten. In der Regel ist oft vortheilhaft, die Chininlösung an den Wandungen einer geräumigen Porzellanschale herumzuschwenken, während etwas Bromdampf Zutreten lässt und dann Ammoniak zuzugibt.

Chinin und seine Salze, sowohl in fester Form als in Lösung, werden durch nicht ganz frisches Chlorwasser im Augenblicke nicht verändert, sondern erst nach einiger Zeit gelblich gefärbt. Leitet man Chlor durch Wasser, worin Chinin vertheilt ist, so entsteht eine rothe Lösung und zuletzt ein rother Niederschlag, der sich endlich bei fortgesetztem Zutritt entfärbt; die Rothfärbung kann auch schon durch gesättigtes Chlorwasser zu Stande kommen.

Setzt man der Chininlösung etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volums Chlorwasser zu und tropft sofort Ammoniak in die Mischung, so färbt sie sich grün. Dieselbe Färbung nimmt das Chinin auch an, wenn man es mit Chlorwasser zerreiben lässt, Ammoniak zugibt und bei Anwendung gesättigter Chlorwasserlösung und Chininsulfat in reichhaltigerer angesauerter Lösung entsteht ein grüner Niederschlag von sogenanntem *Thallein*. Diese nur als amorphe Masse zu gewinnende Verbindung von nicht festgestellter Zusammensetzung löst sich in Alcohol, in Aether und Schwefelkohlenstoff; wohl aber in Chloroform, wenn sie mit nicht überschüssigem Chlorkalk dargestellt worden ist. Neutralisirt man die durch Brom erhaltene bläulich grüne Lösung genau mit sehr verdünnter Säure, so wird sie schön blau.

geringem Ueberschusse von Säure roth. Vermittelst Chlor
 läßt man die grüne Färbung nicht mehr, wenn beträchtlich
 weniger als 1 Th. Chinin in 2500 Theilen Flüssigkeit enthalten
 ist. Brom wirkt bei weit grösserer Verdünnung, namentlich, wenn
 die Lösungen nicht stark sauer sind. — Mit Jodwasser läßt
 sich die Thalleiochinreaction nicht hervorrufen.

Stropft man zu einer vermittelst möglichst wenig Chlor
 oder Brom dargestellten Thalleiochinlösung sogleich wässe-
 res Blutlaugensalz, so nimmt die Mischung rothe Farbe
 an, welche unter günstigen Umständen sehr viel intensiver
 ausfallen kann, als die Färbung der ursprünglichen grünen
 Lösung. Man erreicht dieses am besten mit einer wä-
 sserigen Lösung von Chinin; bei Anwendung von Chininsalz
 sollte dieses neutral und so verdünnt sein, dass es durch Ferro-
 cyanium (vor dem Zusatze von Chlor und Ammoniak geprüft)
 nicht getrübt, aber nicht gefällt wird. Nimmt man Brom
 statt des Chlors, so gelingt es weniger sicher, die Flüssigkeit
 durch Ferrocyanium roth zu machen, wenn man nicht Weinsäure
 zu Hülfe nimmt und Säureüberschuss vermeidet. Man
 kann auch ohne Blutlaugensalz die rothe Färbung erhalten,
 wenn unter Bedingungen, die nicht so leicht einzuhalten sind.

Die Auflösungen von Chinidinsalzen verhalten sich in Betreff
 der Thalleiochinreaction gleich wie die Chininsalze, aber die
 wässrige Lösung des freien Chinidins (Conchinins) lässt sich
 nur sehr blassgrünlich färben. Den übrigen Chinaalcaloïden geht
 diese Eigenschaft ab.

Das Morphin und seine Salze werden durch Chlor schon
 unter Mitwirkung des Ammoniaks dunkel gefärbt (§ 138), so
 dass bei einer Auflösung, welche gleichzeitig viel Chinin und
 Morphin enthält, durch Chlor allein augenblicklich eine
 braune Färbung hervorgerufen wird. Gibt man dann Am-
 moniak zu, so kann die Thalleiochinreaction durch die braun-
 liche Farbe verdeckt werden, welche das Morphin unter diesen
 Umständen hervorrufft, sofern mehr als $\frac{1}{2500}$ desselben in der
 Lösung vorhanden ist.

Wässrige Chininlösung bleibt in zerstreutem Tageslichte
 unverändert, aber im Sonnenlichte trübt sie sich nach wenigen
 Minuten sehr stark, wird gelblich und setzt allmählich bräun-
 liche Flocken ab.

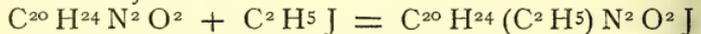
Die gleiche Veränderung, doch etwas langsamer, erleidet
 auch das Chinidin, noch weniger empfindlich ist das Cincho-
 chin. Das Cinchonin zeichnet sich dadurch aus, dass es dem
 Sonnenlichte sehr lange widersteht. Mit wenig Wasser ange-
 reichertes Chinin oder selbst trockenes erweist sich ebenfalls
 dem Sonnenlichte weit weniger beständig, als die andern Chinabasen.

Heiss gesättigte, dann abgekühlte und filtrirte wässrige Chininlösung wird reichlich amorph gefällt durch Tannin, in Jodkalium, Jodkalium - Jodquecksilber, Bromkalium - Jodquecksilber, Picrinsäure. Gesättigte wässrige Auflösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid rufen nach kurzer Zeit Trübung hervor und beim Schütteln scheidet sich besonders die Bromquecksilberverbindung krystallisirt ab.

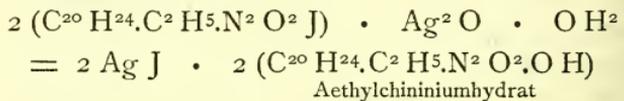
Sulfocycansäures Kalium, Kaliumdichromat, Phenol in wässriger Lösung erzeugen in wässriger Chininlösung Trübung.

Trockenes Chinin wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit gelblicher Färbung gelöst; erwärmt haltend, so färbt sich die Säure langsam braun, etwas rascher bei Zusatz von etwas Salpetersäure. Die Lösungen des Chinin in concentrirten Säuren fluoresciren nicht, bis man sie mit Wasser verdünnt.

Das Chinin ist eine Nitrilbase; es verbindet sich weiteres mit Alkyljodüren. Bringt man z. B. Jodäthyl zur Auflösung von Chinin in Aether, so entstehen Nadeln Aethylchininiumjodür:



In wässriger Lösung werden dieselben durch Silber zu Aethylchininhydrat zersetzt:



Letzteres kann durch Aether aus der Lösung in verdünntem Weingeist gefällt werden.

Prüfung. Grösserer Gleichmässigkeit wegen ist für die Receptur wasserfreies Chinin zu verlangen, welches im Wasserbade keine Gewichtsabnahme erleidet, es muss sich im verdünnten Weingeist von 0,830 sp. G. bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen, die nicht gut filtrirbar ist. Lange im Wasserbade getrocknetes Chinin gibt gelbe Lösungen.

Sowohl das trockene Alcaloïd als auch seine wässrigen Lösungen müssen das oben angegebene Verhalten zeigen. Schwefelsäure gelöst, ist es in ähnlicher Art wie das Chininsulfat (§ 153) zu prüfen. Von Cinchonin und Morphin unterscheidet es sich durch seine leichte Löslichkeit in Aether, von manchen andern Alcaloïden durch das Ausbleiben auffälliger Färbungen, wenn concentrirte Schwefelsäure auf Chinin gegeben wird; seine Auflösungen dürfen auch durch Chlorwasser nicht verändert werden.

Geschichte. Das Chinin wurde 1820 von PELLETIER und VETOU entdeckt, seine Zusammensetzung 1838 von REGNAULT als von LIEBIG endgültig festgestellt.

A. MEESON in London und ANDRÉ, Apotheker in Metz, (1835) unabhängig von einander die grüne Chloraceton auf, deren Hauptproduct 1838 von BRANDES und BE als Dalleiochin (besser Thalleiochin, von *θάλλειν*, grün) bezeichnet werden. Das mit Chinin isomere Alcaloïd wurde 1833 zuerst von HENRY und DELONDRE unter dem Namen Quinine bemerkt worden zu sein. PASTEUR untersuchte 1853 genauer und behielt für dasselbe jene Bezeichnung, welche 1847 von WINCKLER dem heutigen Cinchonidin gegeben worden war. HESSE gebraucht seit 1865 dafür den Namen *Conchinin*.

§ 151.

Quantitative Bestimmung des Chinins in Chinarinden.

Eine grössere gute Durchschnittsprobe der Rinde wird gegeben, durch das feinste Seidensieb getrieben, bei 100° getrocknet und davon 20 g mit einer aus 5 g Aetzkalk und 100 g Wasser bereiteten Kalkmilch durchfeuchtet. Man lässt die Mischung unter öfterem Umrühren bei warmer Luft langsam trocknen, wodurch die Chinagerbsäure in unlösliches Chinatannin übergeführt wird. Hierauf trocknet man das Gemenge bei 100°, kocht es mit 200 cc Weingeist (0,830 sp. G.) aus und filtrirt das Pulver mit 100 cc Weingeist auf ein Filtrum, das mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht, oder in einen Siedapparat, und wäscht es nach und nach mit weiterm Weingeist. Aus der gegen 400 cc betragenden Flüssigkeit entfernt man durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure das Chinin, filtrirt, destillirt den Weingeist ab, und lässt die Flüssigkeit, welcher man die geringe, zum Ausspülen der Vorrichtung benötigte Menge Weingeist beifügt, in einer Porzellanalekalte erkalten. Hierbei pflegen sich etwas Chinovasäure und Chinin abzuscheiden, welche abfiltrirt werden, indem man sie mit wenig angesäuertem Wasser nachwäscht. Alsdann dampft man auf 50 cc ein und übersättigt die noch warme Flüssigkeit mit einem ansehnlichen Ueberschuss von Aetznatron. Nach dem Erkalten setzt man nur eben so viel Wasser zu, als erforderlich ist, um den grössten Theil der nach einigem Stehen klaren Flüssigkeit abgessen zu können und wiederholt dieses Verfahren einmal mit wenig Wasser. Dann erst bringt man die Alcaloïde auf ein Filtrum und wäscht sie nach und

nach mit kleinen Mengen Wasser frei von Aetznatron und Natriumsulfat. Hierauf lässt man sie so weit trocknen, dass man sie bequem in einer zusammenhängenden Masse von Papier ablösen kann, worauf man sie an warmer Luft schliesslich bei 100° in tarirter Schale trocknet und wie gewöhnlich verpackt.

Das Alcaloïdgemenge wird durch Schütteln mit dem dreifachen Gewichte Aether getheilt in einen hauptsächlich aus Cinchonin und Cinchonidin bestehenden Rückstand und eine Auflösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers Chinin, möglicherweise begleitet von Conchinin, hinterlässt.

Die Gegenwart des letztern geht daraus hervor, dass eine neutrale Lösung der Alcaloïde in Essigsäure nach Zusatz von weingeistigem *Jodkalium* einen sandigen Niederschlag von wasserstoffsauerm Conchinin gibt. Aus dem erwärmten Filtrate schlägt man durch Ammoniak das Chinin nieder, führt es gleich in Aether über und wägt den nach dessen Verdunstung bleibenden Rückstand. Ausser dem Chinin enthält er auch ein Alcaloïd und häufig auch Chinamin. Um diese immerhin in geringer Menge vorhandenen Basen auszuschliessen, lässt man den nach Verdunstung des Aethers bleibenden Rückstand in 10 Th. verdünnten Weingeistes (0,915 spec. Gew.), sättigt mit titrirter weingeistiger Schwefelsäure und fügt noch ein wenig viel der letzteren bei, als zur Neutralisirung erforderlich ist. Das Chinin wird nun als Herapathit (siehe hiernach § 158) als Chininsulfat gefällt, indem man eine alcoholiche Auflösung von Chinoïdinherapathit (siehe bei Chinoïdin § 159) zusetzt. Lange noch ein Niederschlag entsteht; die vollständige Abscheidung des Chinins erfordert einen Tag Ruhe. Der Herapathit wird gesammelt, mit wenig Weingeist (0,830 sp. G.) gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; er entspricht nach der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4 + 3SO^4H^2 + 2HJ + 4J$ in freiem Zustande 55 pC Chinin.

Der vom Aether nicht aufgelöste Antheil der Alcaloïde wird mit Essigsäure neutralisirt, das Cinchonidin verbleibend eines Ueberschusses von neutralem Natriumtartrat (siehe bei Cinchonin § 161) gefällt, aus dem Filtrate das Conchinin mit Jodkalium abgeschieden, worauf noch Cinchonin durch Ammoniak niederschlagen bleibt.

Die Bestimmung der Gesamtmenge der Alcaloïde in wenigstens des in Aether löslichen Antheiles ist bei Rinden für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmt sind, um sie zu geboten, als die chininreichen Rinden vorzugsweise für die Kranken zu gebrauchen genommen zu werden pflegen.

2 NEUTRALES CHININSULFAT (DICHININSULFAT). — CHININUM SULFURICUM.

Darstellung. Die Alcaloïde sind in den Chinarinden ver-
 ehnlich in Form von Salzen der Chinagerbsäure vorhanden,
 el zwar nicht so schwer löslich sind, wie die entsprechen-
 Verbindungen der Gallusgerbsäure, aber doch durch Wasser
 irn nicht wohl ausgezogen werden können. Nur die indische
 d der *Cinchona succirubra* liefert ein sehr alcaloïdreiches
 ssiges Infus. Man erschöpft das Rindenpulver durch
 d holt es aufgiessen von jeweilen dem vierfachen Gewichte
 te Wassers, welches durch allmählich zu vermindern
 sa von wenig Schwefelsäure immer entschieden, doch
 wch sauer gehalten wird. Die Auszüge übersättigt man
 alk milch, sammelt das niedergefallene Gemenge von
 ald, Gyps, Calciumhydroxyd, Calciumchinovat, chinagerb-
 tra Calcium und gewährt durch langsames Trocknen der
 in gerbsäure Zeit, in unlösliches Chinarith überzugehen.
 r chliesslich vollkommen getrocknete Niederschlag wird
 hr als mit stärkstem Weingeist ausgekocht, aus welchem
 ch dem Erkalten Cinchonin (siehe dieses § 160) anschießt,
 raf man die Auflösung mit Schwefelsäure beinahe voll-
 ndig neutralisirt und den Alcohol abdestillirt. Der grösste
 ei des Chinins krystallisirt nun als Sulfat heraus. Man
 ng es mit dem fünfundzwanzigfachen Gewichte heissen
 asers in Lösung, säuert dieselbe eben ganz wenig an, ent-
 bt mit Thierkohle, lässt wieder krystallisiren und wiederholt
 se Behandlung noch einmal.

der Mutterlauge bleiben nebst wenig Chinin die Sulfate
 r übrigen Alcaloïde. Bei 20° sind die Sulfate des Cinchonins,
 ncinidins und Chinamins in ungefähr 70 Th. Wasser, Con-
 chininsulfat in 100 Th. löslich, bleiben daher um so vollständiger
 de Mutterlauge zurück, als ja auch zur fabrikmässigen Ge-
 nung des Chinins Rinden ausgewählt werden, welche mög-
 lchst arm an den andern Alcaloïden sind. Das Conchininsulfat
 rderst durch Umkrystallisiren des Chininsulfates beseitigt
 erden können, wenn es neben Chinin in grösserer Menge
 rhanden wäre, was aber selten der Fall ist.

ur Darstellung des Chininsulfates wird in französischen
 abiken auch wohl die Löslichkeit des Alcaloïdes in den
 chwachen Kohlenwasserstoffen benutzt, welche man aus bitumi-
 öse Schiefen gewinnt. Die Rindenauszüge werden mit Na-
 iumcarbonat gefällt, das Chinin durch Schütteln mit dem

Schieferöl aufgelöst und demselben vermuthlich durch die gemessene Menge verdünnter heisser Schwefelsäure entzogen. Die übrigen Alcaloïde, namentlich das Cinchonin gehen in sehr geringer Menge in das Öl über. — In America schon in ähnlicher Weise Amylalcohol zur Darstellung des Chinins dienen.

Die Gesamtmenge des alljährlich dargestellten Chininsulfates dürfte ungefähr 70 000 kg betragen, also gegen 1878 einen Werth von nahezu 30 Millionen Mark stellen.

<i>Zusammensetzung.</i>	$2 \text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$	648	72
	$\text{S O}^4 \text{H}^2$	98	11
	8O H^2	144	16
	$\text{S O}^4 \text{H}^2 (\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2)^2 + 8 \text{O H}^2$	890	100

Dieses Salz hat Neigung zu verwittern, so dass der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Salzes gewöhnlich nur 15,33 Procent beträgt, was allerdings auf die Formel $(\text{S O}^4 \text{H}^2, 2 \text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2)^2 + 15 \text{O H}^2$ bezogen werden kann, welche 15,32 pC Krystallwasser bedingt. Bei besonderer Sorgfalt erhält man aber ein Sulfat mit 16,18 pC Wasser.

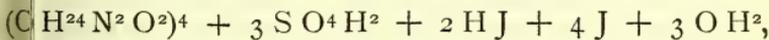
Eigenschaften. Das neutrale Chininsulfat bildet monoklinische Prismen oder gewöhnlicher etwas biegsame, wegen oberflächlicher Verwitterung glanzlose lockere Nadeln. 6 Mol. Wasser = 12,1 pC sind schwächer gebunden und gehen leicht weg, wenn das Salz an trockener warmer Luft oder verdünnter Schwefelsäure ausgebreitet liegt. Das übrig bleibende Chininsulfat $(\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2)^2 \text{S O}^4 \text{H}^2 + 2 \text{O H}^2$ mit 4,6 pC Wasser krystallisirt aus heissem Weingeist von 0,852 spec. Gew. Bei 100° vollständig entwässertes Salz krystallisirt aus warmem Wasser in Form; es zieht aus der Luft rasch 4,6 pC Wasser wieder an und kann mit diesem Wassergehalte in verschlossenen Gefäßen recht gut aufgehoben werden, so dass sich wohl eigens diese Form des Salzes für die Receptur empfehlen würde. Das lufttrockene Sulfat mit dem vollen Wassergehalte schmilzt bei 100° setzt, wird bei stärkerem Erhitzen roth und gibt schön rothen Dampf.

1 Theil des gewöhnlichen Salzes mit 8 Mol. Wasser erfordert zur Lösung gegen 800 Th. Wasser von 15°, 200 Th. bei Siedhitze, nicht viel über 100 Th. Weingeist von 0,85 spec. Gew. bei 15° und 5 Th. desselben bei 75°. 1000 Th. des reinen Chloroforms vermögen bei 15° kaum 1 Th. des Salzes zu wässerten und noch weniger des unveränderten Salzes zu lösen, nehmen, aber 10 Gewichtstheile einer Mischung von 100 Th. Wasser

solchem Alcohol und 2 Vol. Chloroform nehmen bei 18°
 1 Gewichtstheil des Sulfates mit 8 Mol. Wasser auf.
 T Glycerin vermögen 1 Th. Chininsulfat bei gewöhnlicher
 mperatur in Lösung zu behalten. Lakmuspapier wird von
 utrem Chininsulfat nicht verändert, stellt man jedoch eine
 fflung des gereinigten Lakmusfarbstoffes in Wasser dar,
 ch röthlich braun gefärbt ist, so wird sie nach dem Schüt-
 t mit Chininsulfat unverkennbar blau. Die oben erwähnten
 fflungen des Chininsulfates fluoresciren nicht.

on gesättigter Lösung des Seignettesalzes wird Chinin-
 fat nicht aufgenommen; das durch Zersetzung entstehende
 inartrat ist nämlich eben so wenig löslich in den Sulfaten
 kalimetalle wie in den Tartraten. Dieses Verhalten
 nner auch wohl zur Abscheidung des Chinins dienen.

öst man 5 Th. neutrales Chininsulfat in 250 Th. heissem
 eist von 0,89 spec. Gew., dem man 2 Th. verdünnte
 hwelsäure zusetzt und tropft 2 Th. Jod, gelöst in 20 Th.
 eist (0,830), hinzu, so scheiden sich schöne grüne metall-
 nze Krystallblättchen ab, welche aus kochendem Wein-
 st von 0,830 spec. Gew.) umkrystallisirt werden können,
 ch immer nur kleine Blättchen bilden. Diese in Wasser und
 ter Weingeiste fast unlösliche Verbindung



45 zuerst von BOUCHARDAT bemerkt, aber nach HERAPATH,
 1852 näher untersuchte, *Herapathit* genannt, kann ihrer
 in Löslichkeit wegen zur quantitativen Bestimmung des
 in dienen, da die entsprechenden Jodverbindungen der an-
 n hinaalcaloide sich leicht auflösen.

§ 153.

Prüfung. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen
 s Chininsulfat bei 100° erleidet, gewährt schon gute Anhalts-
 nct aus den oben angedeuteten Gründen schwankt der-
 be bei richtig beschaffenem Salze zwischen 15 und 16,2 pC.
 e meisten Verfälschungen müssten diese Zahl verändern. Das
 erwäserte Sulfat löst man im 30fachen Gewichte kochenden
 ass; die Flüssigkeit muss klar, farblos und neutral oder
 sset schwach alkalisch sein. Lässt man sie erkalten und
 ter gelegentlichem Umschütteln einige Stunden in der Kälte

stehen, so krystallisirt das Salz nahezu vollständig heraus. Sammelt man es und lässt es auf dem Filtrum zuletzt bei 100° C. trocknen, so darf sein Gewicht nur sehr wenig von dem in Arbeit genommenen Probe abweichen.

Durch Eindampfen des Filtrates, welches durch mehrmaliges Waschen des Chininsalzes mit wenig kaltem Wasser noch weiter gemessen vermehrt werden mag, gelangen Beimengungen verschiedenster Art zur Anschauung. Die Salze der meisten übrigen Alcaloïde z. B. würden hier mittelst dieser „Concentration“ zu finden sein.

Auch bei Behandlung des zu untersuchenden Chininsulfates mit dem oben erwähnten Gemisch von Chloroform und Alcohol würden die meisten hier etwa in Betracht kommenden organischen Substanzen, z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Ammoniumsulfate, Calciumphosphat, ungelöst bleiben. Es ist viel umständlicher, durch Verbrennung auf anorganische Stoffe zu prüfen, weil das Chininsulfat zunächst nur verkohlt und erst nach wiederholter Befeuchtung mit Salpetersäure ganz verbrannt. Gewisse organische Körper, welche beigemengt sein könnten, würden bei der Verdünnung der Auflösung des Salzes in Chloroform-Alcohol mit Wasser eine Trübung verursachen, welche saure Reaction darbieten, wie z. B. Stearinsäure.

Manche organische Stoffe färben concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure in der Kälte, das Chininsulfat aber nicht. So Veratrin werden durch Schwefelsäure roth, Zucker sehr schwarz; Brucin und Morphin rufen in Salpetersäure, wenn sie in geringsten Spuren dem Chinin beigemengt werden, eine rothe Färbung hervor. Morphin ist ausserdem durch die Chininum hydrochloratum (§ 155) angedeuteten Kennzeichen zu finden, ebenso Strychnin mittelst der bei demselben beschriebenen Reactionen. Die genauere Nachforschung lässt sich durch die oben erwähnte „Concentration“ sehr verschärfen, auch in der Weise, dass man z. B. das Chinin umgekehrt in einer zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers auflöst und den Rückstand prüft.

Nachdem durch die gewöhnlichen Reagentien auch die Abwesenheit von Chlorüren und Nitraten erwiesen ist, wird die Hülfe der unter Chinin (§ 150) angeführten Reactionen dazu zu thun, dass dieses Alcaloïd und zwar als *neutrales* Sulfat vorliegt.

Um endlich noch auf die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Conchinins zu prüfen, stützt man sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfates einerseits und auf die Leichtigkeit, mit welcher Chinin in Ammoniak übergeht. Schüttelt man ein neutrales Chininsulfat bei ungefähr 15° mit einer zur Lösung bei weitem nicht zureichenden Menge Wasser und lässt

ftem Schütteln eine Stunde lang stehen, so ist im Filtrate nur wenig Chininsulfat, nämlich ungefähr $\frac{1}{800}$, enthalten.

Propft man Ammoniak zu, so entsteht je nach der Concentration desselben ein Niederschlag oder nicht; im erstern Fall aber kann das Chininhydrat immerhin nur so wenig betragen, dass es von etwas reichlicher zugesetztem Ammoniak wieder klar gelöst wird.

Enthielt das zu prüfende Präparat auch Sulfate des Cinchonins und Cinchonidins, so müssen dieselben in der Lösung leicht vorhanden sein, und nach Zusatz von Ammoniak eine trübe Fällung veranlassen, welche sich nicht wieder oder doch erst nach einer sehr grossen Menge Ammoniak löst. Nimmt man 0,5 g Chininsulfat, das mit 10 Th. Wasser in angegebener Weise geschüttelt werde, 5 cc Filtrat, so muss dasselbe auf Zusatz von 7 cc Ammoniak von 0,96 spec. Gew. klar bleiben oder alsbald klar werden. Da das Conchininsulfat schwerer löslich ist, so könnte dasselbe bei dieser Behandlung vielleicht übersehen werden; man prüft daher einen andern Theil des Filtrates, von welchem 5 cc vorweg genommen worden waren, mit einigen Tropfen weingeistiger Jodkaliumlösung. Bei Anwendung von Conchinin entsteht eine Trübung, indem sich körniges Conchinin-Hydrojodat ausscheidet, welches erst in 1250 Th. Wasser von 15° löslich ist. Auch können Conchininsulfat nebst Cinchoninsulfat dadurch erkannt werden, dass man 1 g des entwässerten Präparates bei 15° mit 15 cc alkoholfreien Chloroforms schüttelt und 10 cc des Filtrates verdunsten lässt. Reines neutrales Chininsulfat hinterlässt nicht über 35 mg Rückstand, während die Sulfate des Cinchonins und Conchinins so reichlich von Chloroform aufgenommen werden, dass der Verklarungsrückstand weit höher ausfallen müsste, wenn dieselben in irgend erheblicher Menge vorhanden wären; sie bleiben dann als amorphe Masse zurück, während die geringe Menge des von Chloroform gelösten Chininsulfates krystallisirt.

Zieht man das in obiger Weise auf Cinchonin und Conchinin untersuchte Sulfat nochmals bei 15° mit derselben Menge Chloroform aus, so bleibt fast alles Cinchonidinsulfat ungelöst zurück. Man schüttelt nach dem Abdunsten des Chloroforms den gerartigen Rückstand mit 10 cc Wasser und gibt zu 5 cc des Filtrates 7 cc Ammoniak (0,96 spec. Gew.), worauf ein Niederschlag von Cinchonidin entsteht, wenn dieses Alcaloid vorhanden war.

Zur Bestätigung kann eine andere Probe des Präparates bei 100° getrocknet, mit kleinen Mengen alkoholfreien Chloroforms von den Sulfaten des Cinchonins und Conchinins befreit, hierauf das zurückbleibende Gemenge von Sulfaten des

Chinins und Cinchonidins in angesäuertem Wasser gelöst durch Ammoniak gefällt werden. 5 g des getrockneten Niederschlages werden dann in 25 cc einer Weinsäurelösung gebracht, welche 2,5 g der Säure enthält, worauf nach 24 Tagen ein etwaiger Rest des Conchinins als Tartrat herauskristallisirt. Wird alsdann das Filtrat erwärmt und sehr genau durch Schütteln mit Calciumcarbonat neutralisirt, so kristallisirt sofort nach dem Erkalten Cinchonidintartrat heraus, während Chinintartrat vorerst noch gelöst bleibt.

Wären dem Chininsulfat die übrigen Chinabasen in demselben Zustande beigemischt, so würden sie bei der Auflösung des Sulfates in heissem Wasser zurückbleiben. Auf ihre Anwesenheit würde man ferner aufmerksam durch die stark alkalische Reaction, welche das Präparat kochendem Wasser mitgetheilt hätte, müssen, wenn es freie Chinaalcaloïde enthielte. Chinin, welches man auf einen mit Weingeist befeuchteten Streifen rothes Lakmuspapier streut, verändert dessen Farbe nicht, wenn man aber dem Salze auch nur 3 pC Cinchonin beigemengt, so ist das Reagenspapier nach dem Abdunsten des Weingeistes stark blau; selbst bei 1 pC Cinchoningehalt tritt die Blaufärbung noch ein, wenn das Papier schliesslich mit Wasser sehr stark befeuchtet wird. Eine solche Waare müsste man ferner mit etwas Kalkmilch zur Trockne bringen, den Rückstand mit Wasser auskochen und die nach dem Verdunsten des Alkohols bleibenden getrockneten Alcaloïde wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausziehen, wobei das Cinchonin (nebst etwas Cinchonidin) zurückbliebe.

Geschichte. PELLETIER und CAVENTOU gaben 1822 den Anstoss zur Fabrication dieses Salzes.

§ 154. SAURES CHININSULFAT. — CHININUM BISULFURICUM.

Darstellung. 3 Th. neutrales Chininsulfat werden bei 15 Th. Wasser unter Zusatz von 2 Th. verdünnter Schwefelsäure (sp. G. 1,115) gelöst, nöthigenfalls sogleich filtrirt und die Kälte gesetzt.

<i>Zusammensetzung.</i>	Chinin	324	59,12
	SO ⁴ H ²	98	17,89
	7 OH ²	126	22,99
		<hr/>	<hr/>
SO ⁴ H ² , C ²⁰ H ²⁴ N ² O ² + 7 OH ²		548	100,00

Eigenschaften. Dieses Sulfat bildet leicht sehr ansehnliche Prismen des rhombischen Systems, welche jedoch schon

ihre Durchsichtigkeit verlieren und über Schwefelsäure O^2 abgeben. Das letzte Mol. Wasser entweicht bei 100° . Leicht verwittert das aus heissem Weingeist anschliessende. Im Glasrohr schmilzt es bei 78° , wird jedoch nach Vermpfung des Krystallwassers wieder fest.

Es liefert bei 13° mit 11 Th. Wasser eine stark sauer reagirende und besonders in der Kälte schön fluorescirende Flüssigkeit. In Weingeist ist es weniger löslich als das neutrale Sulfat.

In wässriger Lösung wird das Bisulfat durch das Sonnenlicht in Chinicinsalz übergeführt, was aber weit langsamer erfolgt als bei der Lösung des neutralen Sulfates. Das saure Sulfat gibt erst nach wochenlanger Einwirkung des Sonnenlichts eine dunkelbraune Lösung, worin alles Chinin umgewandelt ist.

Wenn man das Bisulfat bei 100° entwässert, was in offenen Schälchen ohne Schmelzung erfolgt, so wird es bei 135° Schmelzung in Chinicinbisulfat übergeführt. Etwas weiter wird es gelb, dann roth, verkohlt endlich und stösst einen stinkenden Dampf weit schöner aus, als die übrigen Chininsalze. Das Chinicinbisulfat in wenig Wasser gelöst mit Calciumcarbonat digerirt wird, so krystallisirt aus dem neutralen Filtrat nach kurzem neutrales Sulfat, welches mit Ammoniak getrieben und mit Aether aufgenommen wird. Weitere Reinigung ist nicht zu erreichen, indem man das Chinicin in Form von Sulfat oder Oxalat aus Chloroform oder Alcohol umkrystallisirt.

Das Chinicin schmeckt bitter, reagirt alkalisch, zieht Kohlenstoff an, verhält sich zu Chlorwasser und Ammoniak dem Chinidin ähnlich, wird aber nicht so schön grün. Die Chinicinsalze nehmen die Chinicinsalze auf Zusatz von Säuren keine Färbung an. Das Chinicin ist procentisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, dreht aber rechts.

Wird die Auflösung des Chininbisulfates in heissem Weingeist ($\text{O},830$ sp. G.) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so erhält man in der Kälte eine Gallerte, welche sich von der Flüssigkeit getrennt und auf einer porösen Unterlage getrocknet allmählich in Kryställchen von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $2\text{SO}_4\text{H}^2 + 5\text{OH}^2$ umwandelt, die sich aus dem heissem Wasser umkrystallisiren lassen, doch am Lichte schnell braun werden.

Das Chinin bildet also, vom Krystallwasser abgesehen, gende 3 Sulfate:

- (a) $\text{S O}^4 \text{H}^2 (\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2)^2$ Dichininsulfat,
 (b) $\text{S O}^4 \text{H}^2 \text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$ Monochininsulfat,
 (c) $(\text{S O}^4 \text{H}^2)^2 \text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2$ Chininbisulfat.

Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, so muss das Salz als neutrales Sulfat aufgefasst werden, womit auch im Einkla steht, dass das Nitrat nach der Formel $\text{NO}^3 \text{H}, \text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2 + \text{O}$ zusammengesetzt ist, und dass das Chlorwasserstoffsäure- $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2, \text{H Cl}$ sich ebenfalls als neutrale Verbind erweist.

Das Sulfat (b) ist demnach als saures Salz zu bezeich und (c) als ein übersaures. Man hatte bis 1854 das Mol des Chinins = $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{N O}$ gesetzt, so dass hiernach das $\text{S O}^4 \text{H}^2 (\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{N O})^2$, welches identisch mit dem obigen S (b) ist, als neutrales Sulfat erschien und folgerichtig das Salz als *basisches* bezeichnet werden musste. Noch jetzt wir der Praxis diese Ausdrucksweise oft gebraucht.

Zu Gunsten der Halbiring der Formel des Chinins li sich anführen, dass es z. B. ein gut krystallisirbares $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2, 2 \text{H Br}$ gibt, und dass die Verbind $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2, 2 \text{H Cl}$ sich mit Pt Cl_4 , mit Hg Cl_2 und Zn Cl_2 gut krystallisirenden Salzen vereinigt. In diesen Fällen kö als Formel des Chinins $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{N O}$ angenommen werden. Cinchonin sind entsprechende Doppelverbindungen eben bekannt; da aber seine Formel: $\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}$ untheilbar ist empfiehlt sich auch für diejenige des Chinins die H rung nicht.

§155. SALZSAURES CHININ. CHININUM HYDROCHLORAT

Darstellung. Man löst 89 Th. neutrales Chininsulfat 1400 Th. heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen dünnter Schwefelsäure und mischt 24,4 Th. Chlorbaryum löst in 36 Th. heissem Wasser zu. Bei der Abkühlung kry lisirt salzsaures Chinin heraus und die abgossene Mutterk liefert beim Eindampfen noch mehr davon. Rührt man Cl mit 12 Th. heissem Wasser an und neutralisirt mit verdün Salzsäure (1,060), so erhält man dasselbe Salz.

<i>Zusammensetzung.</i>	Chinin	324,0	81,72
	H Cl	36,5	9,20
	2 O H ²	36,0	9,08
	$\text{C}^{20} \text{H}^{24} \text{N}^2 \text{O}^2 \text{H Cl} + 2 \text{O H}^2$	<u>396,5</u>	<u>100,00</u>

Eigenschaften. Das salzsaure Chinin bildet weiche Krystall-
 del, welche in gelinder Wärme etwas verwittern; sie lösen sich
 ei 1 pC in 34 Th. Wasser zu einer neutralen *nicht fluorescirenden*
 flüssigkeit auf, welche auch durch Zusatz von freien Säuren
 cht fluorescirend wird.

Wohl aber tritt dieses einigermassen bei starker Verdün-
 ung mit Wasser ein. Setzt man jetzt Salzsäure zu, so ver-
 chwächt die Fluorescenz, kann aber durch weitem Wasser-
 sat wieder hervorgerufen werden.

Bei Siedhitze nimmt das Wasser sein gleiches Gewicht des
 Salzes auf. Dasselbe löst sich in 3 Th. Weingeist von 0,830 Th.
 C auch reichlich unter Wasserabscheidung in Chloroform;
 wässert man das Salz, so genügt bei 15° schon das gleiche
 Gewicht Chloroform zur Lösung. Am Licht wird dieses Salz
 leicht und stärker braun, als das neutrale Sulfat welches
 eine 10 pC weniger Chinin enthält.

Prüfung. Durch die bei Chinin (§ 150) angegebenen
 Reactionen wird die Anwesenheit von Chinin, ausserdem die
 Anwesenheit von Baryum und von Schwefelsäure festgestellt
 und Salzsäure nachgewiesen.

Mit Salpetersäure (1,2 sp. G.), oder concentrirter Schwefel-
 säure darf das Salz sich höchstens sehr schwach gelblich, aber
 nicht roth färben. Letzteres würde z. B. bei Gegenwart von
 Morphin oder Brucin der Fall sein. Auf Morphin wird fer-
 ner auch in folgender Art geprüft. Man schüttelt das Salz
 mit einer zur Lösung nicht völlig genügenden Menge Chlor-
 wasser. Sollte sich hierbei eine Spur von Färbung zeigen, so
 gibt man allmählich mehr Chlorwasser zu und erhält bei völ-
 liger Reinheit des salzsauren Chinins eine farblose Lösung.
 Mit demselben auch nur ein halbes Procent Morphinhydrochlorat
 gemischt, so entsteht eine schwach aber unverkennbar gelbe
 Lösung und bei grösserem Morphingehalte färbt sich das nicht
 gelbe Präparat selbst gelb. Diese Prüfung muss in kürzester Zeit
 ausgeführt werden, weil bei längerem Stehen mit Chlorwasser
 die Chininsalze sich auch gelb färben. Man beobachtet die
 Lösungen von oben in Reagensröhrchen blickend, welche auf
 einer Unterlage stehen, und vergleicht einerseits das als
 Reagens angewendete Chlorwasser, welches in so geringer
 Menge keine Färbung zeigt, und anderseits eine Probe Chlor-
 wasser, mit dem man eine Spur Morphin oder Morphinsalz
 mischt.

Ferner löst man etwas des zu prüfenden Salzes in Wasser,
 setzt einen Tropfen Salzsäure zu und hierauf einige Tropfen
 eines frisch dargestellten Gemenges von Ferridcyankalium und
 Kaliumchlorid (§ 137); die gelindeste Erwärmung ruft sogleich

einen blauen Niederschlag hervor, sofern Morphin vor-
ist. Bei *längerem Stehen* jedoch zeigt sich ein solcher
wenn kein Morphin vorhanden ist.

§ 156. CHININVALERIANAT. — CHININUM VALERIANAT.

Darstellung. Man reibt 3 Th. Chinin mit 20 Th. Valerian
an, fügt 1 Th. Baldriansäure (O_{934} sp. G.) und 50 Th. Wasser
bei und digerirt unter Umrühren bei 80° , indem man nö-
thigenfalls noch etwas Chinin zusetzt, so dass eine geringe
Menge desselben ungelöst bleibt. Das Filtrat gibt beim Erhitzen
weiße Krystalle, von denen man die Mutterlauge abgiesst und
das Filtrat willig weiter verdunsten lässt oder sie zuerst bei höchster
Temperatur etwas concentrirt. Erfolgt dieses rasch und bei höherer Temp-
eratur so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich und ein Theil des
Chinins scheidet sich in Form öligler Tropfen aus, welche erst nach
Erkalten krystallinisch erstarren, während sonst schön
gebildete, farblose Krystalle erhalten werden.

<i>Zusammensetzung.</i>	$C^{20} H^{24} N^2 O^2$	324	7
	$C^5 H^{10} O^2$	102	2
	$O H^2$	18	
	$C^{20} H^{24} N^2 O^2 \cdot C^5 H^{10} O^2 + O H^2$	444	10

Ein Salz von höherem Wassergehalt wird auf obige Weise
durchaus nicht erhalten.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet glän-
zende, dünne, sehr schwach nach Baldrian riechende Krystalltafeln
triklinischen Systems, welche schon bei ungefähr 80° firm
zusammensintern, bei 100° das Wasser abgeben, auch
bei Erhitzen Säure zu verlieren beginnen und sich dann in Wasser
mehr vollständig auflösen; ein Theil des Chinins bleibt
zurück. Bei 120° kann der Gewichtsverlust des Salzes
auf 14 pC erreichen.

Bei 20° erfordert das Salz 70 Th. Wasser zur Auf-
lösung, bildet aber leicht übersättigte Lösungen. Dieselben
sind neutral und trocknen oft in dünner Schicht schon bei
 20° in offener Schale oder über Schwefelsäure zu
einer stark nach Baldriansäure riechenden Firnisse ein, welche
nicht wieder vollständig in lauem Wasser auflöst. — In
Aethergeist ist das Chininvalerianat sehr leicht löslich und scheidet
sich beim Verdunsten in Tropfen aus, welche nicht gut
krystallisiren.

Prüfung. Beim Erwärmen des Salzes mit ein wenig Salzsäure scheiden sich Tropfen von Valeriansäure ab; in der dünnen Lösung ist die Gegenwart des Chinins nach § 150 durch die Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure nachweisbar. Auch die Bestimmung des Wassergehaltes des Salzes ist von Wichtigkeit, weil angeblich ein Chininvalerianat mit 33,6 pC Krystallwasser bestehen soll. Das officinelle Salz darf beim Verweilen im Wasserbade während eines Tages nicht mehr als 4 bis 5 pC verlieren.

Geschichte. Dieses Salz wurde 1843 durch den Prinzen Louis BONAPARTE dargestellt und empfohlen.

§ 57. CHININTANNAT. — CHININUM TANNICUM.

Die wässrige Lösung des Chinins wird durch wässrige Gerbsäurelösung stark getrübt, so lange in 45 000 Theilen der Flüssigkeit mindestens noch 1 Theil Chinin vorhanden ist. Bleibt Chinin im Überschusse, so fällt das Tannat grau grünlich, das Gerbsäure schwach grün aus; Gerbsäure nimmt bei Gegenwart des Chinins ebenso gut diese Färbung an, wie unter dem Einflusse organischer Basen.

Chininsulfat ist in der Kälte in verdünnten Säuren leicht löslich, dass es aus den in Wasser gelösten Chininverbindungen niedergeschlagen werden kann. Von Gerbsäure selbst wird es jedoch reichlich aufgenommen.

1 Mol. Chinin wird aus seiner Lösung als Sulfat durch Gerbsäure nicht vollständig gefällt, sondern erst durch 3 Mol., also 1 Mol. neutrales Chininsulfat (= 890) durch 1 Mol. (= 1932) Gerbsäure. Man löst 20 Th. Gerbsäure in 200 Th. kaltem Wasser und lässt durch ein Filtrum Chininsulfat dazu tropfen, welche mit Hülfe der eben angegebenen Menge Essigsäure im dreissigfachen Gewichte des Wassers gelöst worden waren. Die vom Niederschlage abgesehene Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, ohne jedoch die saure Reaction aufzuheben, liefert noch mehr Tannat. Man entfernt den Niederschlag auf einem eisenfreien Filtrum und wäscht ihn mit wenig Wasser ab. Nach dem Abtropfen wird er an einer dunkleren Stelle ausgebreitet und bei 30° bis 40°, ganz erst kurze Zeit bei 100° getrocknet.

Zusammensetzung. Der Darstellung gemäss könnte sich selbst für das trockene Salz folgendermassen ergeben:

$C^{20} H^{24} N^2 O^2$	324	25
$3 (C^{14} H^{10} O^9)$	966	75
	1290	100

Es bleibt jedoch noch zu beweisen übrig, ob das eine bestimmte chemische Verbindung ist; in lufttrockenem Zustande enthält es Wasser.

Abweichende Vorschriften der Landespharmaco-
daher bei der Darstellung unbedingt einzuhalten.

Eigenschaften. Das aus Chininsalzen gefällte Chinin ist ein lockeres Pulver mit einem Stich in Es wird, einmal getrocknet, von kaltem Wasser sehr wenig aufgenommen; in etwa 50 Theilen k Wasser ballt es sich anfangs zusammen und löst zu einer klaren, in der Kälte sich trübenden Flüssigkeit etwas längerer Einwirkung des heissen Wassers sch jedoch Chinin ab. Ziemlich reichlich ist das Tannat warmem Glycerin löslich, wenig in kochendem V Aether, Chloroform. Die weingeistige mit Wasser Auflösung fluorescirt deutlich und wird auf Zusatz von chlorid blauschwarz. In Säuren ist das gerbsaure C lange es feucht ist, besonders in der Wärme leicht lö fällt bei der Neutralisation, wie auch auf reichlichen Z Salmiak und manchen andern leicht löslichen Salze heraus. Ammoniak, Kali oder Natron, nicht die C färben das Tannat unter Abscheidung von Chinin sc Übergiesst man es mit Chlorwasser (oder Jodwasser) etwas Ammoniak bei, so entsteht nicht die grüne F Thalleiochins, sondern wegen der Gerbsäure eine übergehende schön rothe Färbung (§ 109). Im Glas hitzt gibt das Tannat rothen Theer (p. 408).

Prüfung. Man überzeugt sich, dass das Präparat in kaltem Wasser nur in höchst geringer Menge löslich ist; das Filtrat keine anderen Säuren als Gerbsäure enthält; das Chinin zu bestimmen, reibt man das Tannat mit gepulverten Gewichte Aetzkalk und Wasser zu einem ste trocknet denselben im Wasserbade, pulvert den Rückstand, kocht ihn mehrmals mit Chloroform aus. Das beim Verdampfen zurückbleibende Alcaloïd ist zu wägen und qualitativ § 150 zu prüfen.

Geschichte. Seit 1831 in Gebrauch.

§ 153. CHININHALTIGES EISENCITRAT. — CHININ FERRO-CITRICUM.

In den Verbindungen des Eisens mit nicht flüchtigen organischen Säuren entsteht in wässriger Lösung durch

keinen Niederschlag. Aus einer Auflösung von Eisencitrat fällt das Chinin kein Eisenhydrat, sondern das Alcaloïd langsam aufgenommen; beim Eindampfen der Flüssigkeit bleibt es amorph, in Wasser löslicher Rückstand, welcher beim Eintrocknen dünner Schichten auf Glas oder Porzellan in glänzenden Schuppen erhalten wird.

Ein solches Präparat schreibt z. B. Pharmacopoea Germanica vor, indem sie 6 Th. Citronensäure mit 3 Th. Ferrum pulv. und 100 Wasser unter Umrühren und Digeriren und 27 Th. eindampfen, in der filtrirten Flüssigkeit 1 Th. Chinin und dieselbe weiter zur Syrupconsistenz bringen lässt. Chinin fällt man am besten aus der entsprechenden Menge (1.) Sulfat durch Ammoniak, wäscht es aus und setzt es nachher zu. Das bei dieser Darstellung anfangs gebildete Ferrumoxyd oxydirt sich während der Arbeit theilweise zu Ferrumhydrat. Durch das Chinin wird wohl letzteres zerlegt, jedoch nicht Eisenhydrat ausgeschieden.

Um das Chinin zu bestimmen, löst man das Präparat in kochendem Wasser, setzt Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction zu, erwärmt kurze Zeit und filtrirt. Der Rückstand selbst getrocknete Rückstand gibt an warmem Wasser das Chinin ab. Um auch auf Cinchonin zu prüfen, kocht man den mit Aether ausgezogenen Rückstand mit viel Wasser aus, lässt denselben verdunsten, löst das zurückgebliebene Alcaloïd in möglichst wenig verdünnter Essigsäure auf, färbt mit Ammoniak und prüft das ausgeschiedene Alcaloïd auf seine Löslichkeit in Aether; Cinchonin würde von demselben nicht gelöst werden.

§ 159. CHINOÏDIN.

Herstellung. Nachdem in der bei Chininsulfat § 152 angegebene Weise dieses Salz auskrystallisirt ist, enthält die Mutterlauge noch geringen Resten desselben die Sulfate der übrigen krystallisirbaren Basen und des amorphen Alcaloïds. Durch Zusatz von kochendem Natrium-Tartrat kann daraus das schwerlösliche weinrothe Cinchonidin abgeschieden werden, aus dem Filtrate mittelst Essigsäure der grösste Theil des Chinidins (Conchinins) als Bismutsalz gefällt. Die dunkelbraune Flüssigkeit liefert endlich auf Zusatz von Ammoniak das amorphe Chinoïdin, gemengt mit mehr oder weniger ansehnlichen Mengen krystallisirbarer Alcaloïde. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser durchgeknetet, bis er fast keine Flüssigkeit mehr abgibt, noch warm in Stangen oder Platten gemengt und in gelinder Wärme ausgetrocknet.

Dieses rohe Chinoïdin kann einer weitem Reinigungsweg unterworfen werden, indem man von der Eigenschaft seiner Löslichkeit ausgeht, durch mässig concentrirte Auflösung von Natriumthiosulfat (§ 220) nicht niedergeschlagen zu werden. Zu diesem Ende 320 g rohes Chinoïdin in einem Liter Salzsäure (36,5 HCl in 1000), macht nöthigenfalls alkalisch und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wenn sie sich kupferhaltig und eisenhaltig erweisen sollte. Nach dem Zusatz von 124 g Natriumthiosulfat (unterschwefeligsaurer Natrium) in gleich viel Wasser scheidet sich ein dunkler Syrup ab, welcher sich bei ruhigem Stehen während 2-3 Tage noch etwas vermehrt. Die klare Flüssigkeit wird durch ferneren Zusatz von Thiosulfat nicht mehr gefärbt, die leichte Trübung verschwindet bei Verdünnung mit Wasser. Man schlägt nun aus derselben das Chinoïdin mit Aether nieder, wäscht es aus und trocknet es im Wasserbad. Das in dieser Art erhaltene braune Pulver, ungefähr $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen materiales betragend, gibt etwa 70 pC an Aether ab.

Zusammensetzung. Das Chinoïdin ist noch nicht in seiner Form erhalten worden. Gegenwärtig besteht das Präparat fast ganz aus dieser amorphen Base, deren Färbung nicht ganz zu beseitigen ist. Während die Wissenschaft es heutzutage versteht, die krystallisirbaren Alcaloïde von den geringen Resten aus dem Chinoïdin abzuscheiden, kam früher herer Zeit z. B. Präparate mit 40 pC Chinidin vor; kann sich gegenwärtig noch ausnahmsweise Chinoïdinsorten mit erheblichen Mengen von Conchinin oder der andern Basen erhalten. Häufiger dürften wohl Chinicin und Cinchonin vorkommen, welche sich im Laufe der Fabrication bilden mögen. Neutrale Auflösung des rohen Chinoïdins in Wasser gibt auf Zusatz leichter löslicher Salze verschiedenster Art einen schwarzen Niederschlag, welcher nicht selten *Chinovin* genannt wird, das in Aether übergeführt werden kann, wenn der Niederschlag mit ungesäuertem Wasser und Aether geschüttelt wird.

Eigenschaften. Das gewöhnliche käufliche Chinoïdin ist eine fast schwarze, in der Kälte glänzend muschelartig zerfallende Masse, welche meist unter 100° erweicht; auch das erhaltene braune Pulver ballt sich leicht zusammen. In Weingeist 0,810 sp. Gew. und verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in weingeistiger Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in Wasser wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, z. B. Kochsalz, Natriumtrinitrat, ausgefällt, indem amorphes Chinoïdinsalz niederschlägt und die Salze der krystallisirbaren Basen, welche vorkommen können, als weniger gefärbte Schicht in Aether abgehen.

und daraus auch wohl noch zu gute gemacht werden
 Eine ähnliche Theilung tritt ein, wenn man die alco-
 Auflösung von 16 Th. Chinoïdin mit 5 Th. Schwefel-
 on 1,830 sp. G. versetzt, welche mit starkem Weingeist
 lüt war; das Chinoïdinsulfat bildet einen schweren brau-
 der bei Anwendung des nach den obigen Angaben ge-
 igh Chinoïdins hellbräunlichen Syrup.

Es Chinoïdin liefert eine amorphe, dem Herapathit (siehe
 Chinsulfat § 417) entsprechende Verbindung, welche sich
 schon in 6 Th. kalten Weingeistes (0,830 sp. G.) auflöst.
 se lüssigkeit gibt mit der geringsten Menge Monochinin-
 at aurem Sulfat) sofort einen Niederschlag von Herapathit,
 che bei genügender Menge der Chinoïdinlösung alles Chinin
 äll Dieses *Reagens auf Chinin* wird in nachstehender Art
 lte. 2 Th. des rohen Chinoïdins zerreibt man mit Bimstein
 r end, zieht mit Aether aus, gibt mit Weingeist verdünnte
 rte Schwefelsäure dazu bis zur Neutralisation, worauf
 r ich genau dieselbe Menge Schwefelsäure zusetzt. Durch
 mihung mit 1 Th. Jod, gelöst in 20 Th. Wasser, welches
 h. odkalium enthält, entsteht ein bei 15° gelber, bei 15°
 30° mehr rother und bei 30° erweichender Niederschlag
 Cnoïdin-Herapathit, welchen man mit Wasser auswäscht
 b. 25° trocknet.

D von demselben abgegossene Flüssigkeit, vermittelt
 veiger Säure entfärbt und mit Natron übersättigt, gibt an
 her Chinoïdin ab.

Fäufung. Das Chinoïdin muss in verdünnten Säuren und
 Vegeist (0,830 sp. Gew.) vollkommen löslich sein und darf
 Wiser nichts abgeben. Manche anorganische Beimengun-
 wden schon hierbei zurückbleiben, andere sich zu er-
 neigen, wenn eine Probe verbrannt wird, was allerdings
 äuserst langsam von statten geht. Man verkohlt zuerst
 Probe, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, trocknet und
 it af's neue. Bei mehrmaliger Wiederholung dieses Ver-
 entropft man zuletzt etwas Salpetersäure auf die Kohle
 erält schliesslich einen Rückstand, der sich weiter unter-
 nen ässt. Nicht ganz selten ist derselbe schon kupferhaltig
 und worden; das Kupfer scheint in Form einer organi-
 en erbindung in das Chinoïdin zu gelangen, welche leicht
 Aher aufgenommen wird.

D. Chinoïdin wird von den Fabriken von sehr wechsell-
 Behaffenheit geliefert; es eignet sich nicht zur Reinigung
 phamaceutischen Laboratorium und ist auch einer befriedi-
 der Prüfung so wenig zugänglich, dass es kein eigentlich
 felenswerthes Heilmittel darstellt.

Der Name *Quinetum* (dem Ausdrucke Arbore sprechend gebildet) ist dem Präparate beigelegt worden erhalten wird durch Fällung der Auszüge indischer *Cinchona succirubra* mit Natron. Diese Cinchone Mehrzahl der Chinaalcaloïde zu enthalten; der nach den pulverige, nur schwach gelbliche Niederschlag bei verhältnissmässig billigem Preise, wie angenommen wird, eine bessere Heilkraft als eines der Alcaloïde allein.

Geschichte. SERTÜRNER gab 1829 eine sehr umständliche Vorschrift zur Darstellung eines braunen, amorphen Präparates aus Calisaya-China, welches er *Chinioïdin* nannte und für heilkräftiger hielt als das Chinin. Der Name ist seitdem für das oben geschilderte Präparat üblich geworden.

§ 160. CINCHONIN.

Darstellung. Bei der Fabrication des Chinins wird dem Gemenge der Alcaloïde mit Gyps und Kalk durch die Mutterlauge auch das Cinchonin ausgezogen. Wenn es reichlich vorhanden ist, so kann ein Theil desselben schon beim Ausfällen aus der Auflösung herauskrystallisiren, indem es sich in Wasser so wenig löst, dass bei 17° über 100 Th. Weingeist 0,830 sp. G. erforderlich sind, um 1 Thl. Cinchonin aufzulösen, während das Chinin nur sein dreifaches Gewicht Weingeist beansprucht; auch die übrigen Chinaalcaloïde sind in Wasser leichter löslich als das Cinchonin. Da aber die hier in Betracht kommenden Chinarinden in der Regel, neben andern Bestandtheilen weniger als 2 pC Cinchonin enthalten, so bleibt das Cinchonin grösstentheils bei der Darstellung des neutralen Chinins in der Mutterlauge, weil das Cinchoninsulfat bei 17° über 70 Th. Wassers gelöst bleibt, das entsprechende Sulfat hingegen nahezu 800 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. Aus der vom schwefelsauren Chinin getrennten Mutterlauge fällt nach Zusatz von neutralem Natriumtartrat weinsaures Cinchonidin heraus, dessen Abscheidung sich gewöhnlich lohnt und sehr vollständig erreicht wird, da das Cinchonin-tartrat $C^4 H^6 O^6 + 2 C^{20} H^{24} N^2 O + 2 OH^2$ bei 17° über 100 Th. Wasser bedarf, während die Tartrate des Cinchonins und der andern Alkaloïde sich schon in 30 bis 40 Th. auflösen.

Seltener kommt in den für die Chininfabrication vorzugten Rinden so viel Conchinin vor, dass es der Mutterlauge ist, auch dieses noch, durch Jodkalium, abzuschleimen. Das Cinchonin wird schliesslich durch Natron gefällt, de

aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, die Kry-
 stalle mit wenig Weingeist gewaschen und in neutrales Sul-
 fidsalz verwandelt. Dieses Salz unterwirft man durch Umkry-
 stallisiren aus Wasser weiterer Reinigung, fällt das Cinchonin
 durch die Auflösung mit Ammoniak und lässt es schliesslich aus
 dem Ammoniak krystallisiren. Der geringe Werth des Cinchonins
 seiner Salze erlaubt nicht, Rinden fabrikmässig eigens auf-
 zubereiten zu verarbeiten; es ist immer nur Nebenproduct bei
 der Darstellung des Chinins.

Zusammensetzung:	20 C	240	77,9
	24 H	24	7,8
	2 N	28	9,1
	O	16	5,2
	C²⁰ H²⁴ N² O	308	100,0

Das Cinchonin ist nicht im Stande, mit Wassergehalt zu
 krystallisiren.

Nach andern Angaben soll das Cinchonin der Formel
 $C^{19}H^{24}N^2O$ entsprechen und von einer in Alcohol leichter lös-
 lichen Base $C^{19}H^{24}N^2O$ begleitet sein.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet Krystalle des mono-
 meren Systems, welche sich bei 220° zu verflüchtigen be-
 nehmen und im Gasstrome in langen Nadeln sublimirt werden
 können; sie lassen sich bei ungefähr 250° schmelzen, doch
 tritt bald Zersetzung ein. Dieses Alcaloid bedarf zur Auf-
 lösung weit grössere Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten
 als Chinin und die andern Chinabasen. So sind für 1 Th.
 Cinchonin bei 17° erforderlich: 3700 Th. Wasser, 370 Th.
 Chloroform, 280 Th. reines Chloroform, 120 Th. Weingeist von
 13 G. und nicht viel mehr Aceton.

In Alkalien und in kochendem Wasser ist das Cin-
 chonin nicht erheblich leichter löslich als in kaltem Wasser,
 aus kochendem Wasser nicht krystallisirt zu erhalten
 als Chinin.

Die wässrige Lösung des Cinchonins reagirt alkalisch,
 schmeckt bitter und zeigt keine Fluorescenz, wenn sie ange-
 säuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze
 drehen die Polarisationsebene nach rechts; der Betrag der Ab-
 kantung ist bei gleichen Mengen des Alcaloides je nach der
 Art des Lösungsmittels, auch wenn demselben kein Drehungs-
 vermögen zukommt, verschieden.

Durch Brom oder Chlor und Ammoniak können in Lösungen
 des Cinchonins keine Färbungen hervorgerufen werden, über-
 haupt bietet dasselbe keine einzige charakteristische Reaction
 an. Cinchoninsalze werden durch Ferrocyankalium gefällt;

beim Erwärmen löst sich die Verbindung in der Flüssigkeit selbst sehr leicht auf und krystallisirt beim Erkalten wieder, während die in gleicher Weise dargestellte entsprechende Verbindung amorph ausfällt.

Das Cinchonin ist in trockenem und befeuchtem Zustand sowie in wässriger Lösung dem Lichte gegenüber beständiger als das Chinin und bräunt sich nur äusserst wenig. Die wässrige Auflösung des Cinchonins wird, im Gegensatz zu derjenigen des Chinins, nicht gefällt durch Quecksilber und Sublimat.

Prüfung. Man glüht Cinchonin mit etwas Zucker fein geschnittener Baumwolle und erhält den rothen Niederschlag, welcher für die Gegenwart einer Chinabase spricht. Man giesst man das Cinchonin mit etwas concentrirter Salpetersäure so darf sich dieselbe nicht färben und die mit Wasser verdünnte Auflösung darf nicht fluoresciren. Schon hierdurch ist die Anwesenheit von Chinin und Conchinin ausgeschlossen. Dem Cinchonin gleich zusammengesetzte Cinchonidin, welches nicht fluorescirt, ist durch grössere Löslichkeit in Aether von dem Cinchonin verschieden (siehe bei Cinchoninsulfat). Seine Darstellung ist übrigens so umständlich, dass es kaum jemals dem Cinchonin beigemischt wird.

Auf ganz fremdartige Substanzen prüft man das Cinchonin ähnlich, wie bei Chinin angegeben.

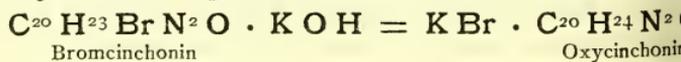
§ 161.

Derivate und Zersetzungsproducte.

Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Cinchonin ausser Ameisensäure hauptsächlich eine krystallisirbare, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliche basische *Cinchotenin* $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3OH^2$.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam bilden sich gleichzeitig leicht *krystallisirendes Hydrocinchonin* $C^{19}H^{24}N^2O$ und meist *amorphes Hydrocinchonin* $C^{19}H^{24}N^2O$, das auch krystallisirt erhalten werden kann.

Versetzt man 1 Mol. salzsaures Cinchonin in Wasser von 0,890 unter Abkühlung mit 1 Mol. Brom in Alcohol, so wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak *Monobromcinchonin* abgeschieden, welches nach kurzer Zeit krystallinisch ansetzt. Durch Kochen mit weingeistigem Kali wird daraus Bromcinchonin und *Oxycinchonin* gebildet:



letzteres wird aus der vom Bromkalium abgegossenen Flüssigkeit durch Wasser gefällt und wiederholt mit weinlichem Kali gekocht, bis alles Brom weggeführt ist. Endlich kocht man Kohlensäure in die Auflösung, verdampft zur Trockne, wäscht mit heissem Wasser das Kaliumcarbonat und den Rest Bromkalium aus und krystallisirt das Oxycinchonin aus. Die Mutterlaugen werden hierbei nicht durch Abdampfen concentrirt, sondern durch Wasser verdünnt und wieder gefallene Alcaloïd in wenig heissem Weingeist gelöst, die Auflösungen des Oxycinchonins an der Luft sehr bald zu fallen werden.

Das Oxycinchonin krystallisirt ausgezeichnet gut; es ist optisch gleich zusammengesetzt wie das Chinin, aber die Drehungen des ersteren drehen die Polarisationsebene in demselben Sinne wie das Cinchonin und zeigen weder Fluorescenz noch die Thalleiochin-Reaction (p. 410). Andererseits unterscheiden sich jedoch die Salze des Oxycinchonins von denen des Cinchonins, indem sie weniger gut krystallisiren und durch Ammoniumcyanid nicht gefällt werden; wird Oxycinchonin durch Ammoniumcyanid ausgeschieden, so löst es sich leicht in Aether auf. In ähnlicher Weise lässt sich aus dem Cinchonidin ein mit dem Chinin isomeres und in gleichem Sinne wie letzteres drehendes *Oxycinchonidin* darstellen.

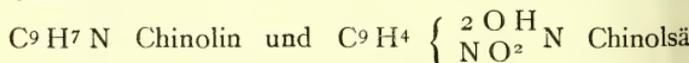
Auf oben angedeutete Art sind auch Bibromcinchonin und Oxycinchonin $C^{20} H^{24} N^2 O^3$ zu erhalten.

Wenn Cinchonin mit dem zehnfachen Gewichte Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gekocht wird, so beginnt nach einiger Zeit eine stürmische Einwirkung, welche man je nach Bedarf durch Umrühren und wieder unterstützt, indem man die übergegangene Flüssigkeit zurückgiesst. Nach tagelangem Kochen und weiterem Umrühren von Salpetersäure wird die Flüssigkeit unter Umrühren zu einem dicken Syrupconsistenz eingedampft, sobald sie mit Ammoniumcyanid im Ueberschusse löslichen Niederschlag liefert. Hierfür wird der Syrup allmählich mit so viel Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit zehnmal mehr wiegt als das verarbeitete Material. Nach einem Tage findet sich in derselben eine ansehnliche Krystallisation von *Chinolsäure* $C^9 H^6 (N O^2) N O^2$, welche in Wasser, Alcohol, Aether fast unlöslich ist, aber aus verdünnter heisser Salzsäure mit HCl verbunden krystallisirt. Aus diesen Krystallen wird die Chinolsäure durch viel Wasser allmählich abgeschieden.

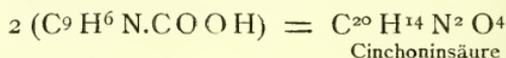
Die von der Chinolsäure abgegossene Flüssigkeit gibt anfangs noch etwas der erstern ab, worauf sie freiwilliger Verdunstung überlassen wird. Nach einiger Zeit treten krystalli-

nische Krusten eines Gemenges von *Oxycinchomero* $C^{11}H^8N^2O^8$ und *Cinchoninsäure* $C^{20}H^{14}N^2O^4$ mit *Cinchomeronsäure* $C^{11}H^8N^2O^6$ auf und weiterhin lie Mutterlauge hauptsächlich noch Krystalle von Cinchon. Schliesslich gewinnt man daraus ferner einen in Wasser leicht löslichen basischen Körper $C^{16}H^{18}N^2O^5$, dessen wasserstoffverbindung eben so gut krystallisirt wie das und Sulfat. Diese Base und ihre Salze reduciren in wässriger Lösung alkalisches Kupferartrat so kräftig wie der Traubenzucker. — Die Trennung der oben genannten drei wird erreicht, indem man sie in heisser sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst mit Kreide beinahe neutralisirt, nach dem Erkalten das Calciumsalz der Oxycinchomeronsäure anschießt, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Die verdünnte oxycinchomeronsauren Calcium abgegossene Flüssigkeit, nach dem Abdampfen der Salzhaut eingedampft und mit Salzsäure angesäuert, gibt einigem Stehen ein Krystallmehl von Cinchomeronsäure. Die Lösung bleibt nun noch hauptsächlich Cinchoninsäure zurück, welche unter Ersatz des Wassers die Salzsäure aus der Lösung verjagt und gewinnt dann beim Eindampfen Cinchoninsäure, welche noch Cinchomeronsäure enthält. Aus der heissen wässrigen Lösung des Gemisches beider Säuren fällt auf Zusatz von Kupferacetat zuerst das hellblaue undeutlich krystalline Kupfersalz der Cinchomeronsäure heraus, nach dessen Abfiltrirung durch weitem Zusatz von Kupferacetat in der Lösung prächtige dunkelblaue Krystalle des cinchoninsauren erhalten werden.

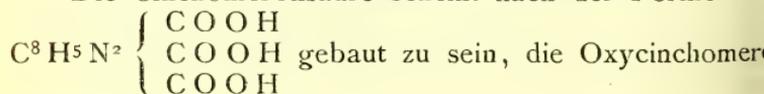
Diese Producte der Einwirkung der Salpetersäure, Cinchoninsäure abgesehen, gehören einer Gruppe mit der Chinolinsäure an. In die erstere fällt ausser der Salpetersäure auch das Chinolin, eine flüchtige flüssige Base, bei der Schmelzung der Chinaalcaloïde mit Kali entsteht, vermuthlich auch im Steinkohlentheer vorkommt. Eine Verbindung des Chinolins und der Chinolsäure ist aus folgenden Versuchen ersichtlich:

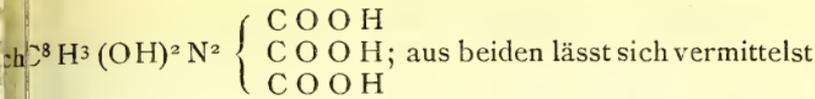


Wird die Formel der Cinchoninsäure halbirt, so erhält man sie als Carboxylderivat des Chinolins:

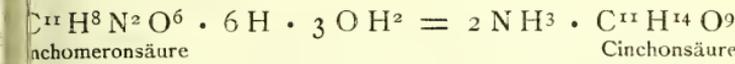
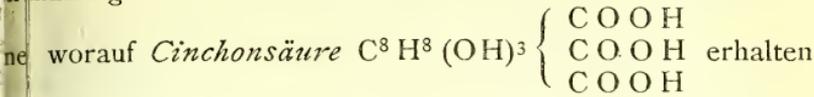


Die Cinchomeronsäure scheint nach der Formel





tr. amalgam der Stickstoff in Form von Ammoniak ent-



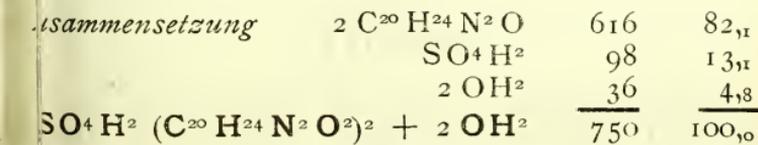
iese beiden Säuren sind daher von einem Kohlenwasser-
 ff C^8H^{11} abzuleiten, an welchen sich auch wohl der oben
 wäite basische Körper $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{N}^2\text{O}^5$ anreicht.

as mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin gibt mit Sal-
 tere die selben Abkömmlinge, wie das Cinchonin.

Geschichte. Die Bezeichnung Cinchonino wurde 1812
 rel GOMES in Lissabon einem krystallinischen Präparate
 igt, dass er aus alcoholischem Extract der Chinarinde
 t Kali abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt hatte.
 ss dieses „Cinchonin“ basische Eigenschaften besitze,
 mekte 1820 HOUTOU-LABILLARDIÈRE; PELLETIER und
 VETOU, dessen Beobachtung verfolgend, zeigten alsbald,
 ss sie Chinarinden zwei Basen enthalten, welche sie nun als
 inie und Cinchonine bezeichneten. Die Formeln beider
 irdt 1838 von LIEBIG und von REGNAULT sicher gestellt.
 a mit dem Cinchonin isomeres Alcaloïd wurde 1847 durch
 LWINCKLER in Darmstadt aus der Rinde von *Cinchona*
cupissis KARSTEN (Maracaibo-China) unter dem Namen *Chini-*
n erst dargestellt, 1853 von PASTEUR scharf unterschieden
 d s *Cinchonidin* bezeichnet.

62. CINCHONINSULFAT. — CINCHONINUM SULFURICUM.

darstellung. Man zerreibt Cinchonin mit 20 Th. heissem
 ass und tropft bis zur Neutralisation verdünnte Schwefel-
 ure dazu; beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des
 ilfas heraus.



Eigenschaften. Ansehnliche harte glänzende Säulen des

monoklinischen Systems, welche deutlicher alcalisch re als das Chininsulfat. Sie lösen sich in 80 Th. Wasser 17°, in 14 Th. kochendem Wasser und bilden leicht übersättigte Lösungen. Das Cinchoninsulfat ist bei 17° in 10 Th. Weingeist von 0,830 und in weit weniger hochendem Weingeist löslich. Bei 100° verliert es das Krystallwasser und löst sich dann bei 15° in 60 Th., bei 62° in 22 Th. Chloroform und in Aether.

Löst man das neutrale Cinchoninsulfat in verdünnter Schwefelsäure und concentrirt die Lösung, so entsteht daraus so ganz leicht krystallisirende saure Sulfat oder Monocinchoninsulfat $C^{20}H^{24}N^2O, SO^4H^2 + 4OH^2$. Es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 14°, erst in 100 Th. absolutem Alcohol. Erhitzt man entwässertes Cinchoninsulfat während einiger Minuten auf 130°, so verwandelt es sich in das Bisulfat des *Cinchonicins*. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Ammoniak die freie Basis abgeschieden und in Aether gelöst. Das Cinchonin ist amorph, liefert aber ein gut krystallisirendes Oxalat.

Prüfung des neutralen Sulfates. Das entwässerte Sulfat bedarf zur Lösung bei 15° nicht mehr als 60 Th. reines Chloroform, während das entsprechende Salz des Cinchonidins erst in 1000 Th. löst. Das freie Cinchonidin ist dagegen in 76 Th. Aether löslich, unterscheidet sich also in dieser Hinsicht hinlänglich von dem Cinchonin. Da Cinchonidin links und Cinchonin rechts dreht, so muss eine Beimischung des einen im Cinchonin und seinen Salzen sich bei der Bestimmung des Drehungsvermögens kundgeben. Ein Gehalt an Chinidin (Conchinin) verräth sich durch die Fluorescenz, welche man sich erinnern ist, dass noch sehr geringe Mengen der beiden Alcaloïde die Fluorescenz zu veranlassen im Stande sind.

Das Cinchonin und sein Sulfat pflegen im Handel rein vorzukommen; selten werden sich fremde Stoffe darin finden. Es bietet in seinem Verhalten weniger Eigenheiten dar, als die übrigen Chinabasen, so dass es schwer ist, das erstere überhaupt nachzuweisen, als die letzteren. Man muss das Cinchonin zu unterscheiden.

§ 163.

CONIIN.

Darstellung. Das Coniin ist ausschliesslich in *C. maculatum* L. enthalten und zwar, vermuthlich an Aepfeläpfeln gebunden, am reichlichsten, bis zu ungefähr $\frac{1}{5}$ pC,

ne ausgereiften Früchtchen. Kraut und Blüten sind so
 n Coniin, dass sie sich zu dessen Darstellung nicht eignen.
 bereitet vermittelt sehr schwach angesäuertem Weingeist
 ract der Früchte, mischt es mit Kalkmilch oder Natron-
 g und unterwirft es sogleich der Destillation.

Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisirt, stark con-
 trirt und mit ätherhaltigem absolutem Alcohol gemischt,
 er das Coniinoxalat aufnimmt und Ammoniumsals zurück-
 st. Aus dem Filtrat zieht man den Aether und Alcohol ab,
 tatron bei und führt das Coniin in Aether über. Diese
 stig wird erst im Wasserbade von Aether befreit, hierauf
 stirt man im Ölbade bei 140° in Wasserstoffgas das Co-
 a), indem man die zuerst übergehenden noch gefärbten
 the beseitigt. Die weitere Reinigung erreicht man durch
 krystallisiren des Oxalates oder des salzsauren Coniins aus
 eieist. Zuletzt wird das Alcaloïd wieder abgeschieden, mit
 te Aetznatron entwässert und in trockenem Wasserstoff
 stirt.

<i>Zusammensetzung.</i>	8 C	96	76,8
	15 H	15	12,0
	N	14	11,2
	$C^8 H^{14} = NH$	<u>125</u>	<u>100,0</u>

Das durch Kochen des Hyoscyamins mit Baryt auftretende
 ysilisirbare *Hyoscin* $C^6 H^{13} N$ dürfte wohl in naher Beziehung
 m Coniin stehen.

Eigenschaften. Das Coniin ist eine farblose Flüssigkeit
 n 346 sp. G. bei 12,5°, welche in einer nicht sauerstoffhal-
 en Atmosphäre bei 170° unzersetzt siedet. In luftverdün-
 n raume erfolgt die Verdampfung schon bei gewöhnlicher
 emperatur sehr leicht, aber in Berührung mit Luft oder Was-
 rdpf verändert sich das Coniin rasch; einige Tropfen in
 er Uhrglase verdampfen auf dem Wasserbade ohne Rück-
 and. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmeckt
 hrinhaltend scharf, an Tabak erinnernd, und ist sehr giftig,
 enrauch in geringerem Grade als z. B. das Nicotin. Coniin
 eh die Polarisirungsebene rechts; in 25 mm langer Säule
 s WILD'schen Polaristrobometers zeigte eine Probe z. B.
 1,7° Ablenkung, eine andere aus derselben Quelle (MERCK)
 1,7° genau gleichen Umständen jedoch nur 2°; Wasser, Al-
 cho Chloroform verringern das Drehungsvermögen des Co-
 iins. Vollkommen von Ammoniak und Wasser freies Coniin
 ag nicht alkalisch auf Lakmuspapier, wohl aber das ge-
 öhrliche käufliche Alcaloïd. Erwärmt man dasselbe, so ent-

zünden sich die Dämpfe sehr leicht an der Flamme und brennen ruhig fort; auf Chromsäure getropftes Coniin entzündet sich heftig.

5 Th. Coniin nehmen bei $+2^{\circ}$ einen Theil Wasser, die klare Flüssigkeit trübt sich bei Temperaturerhöhung, wird schon in der Hand wolzig. Ebenso verhält sich Coniin, welches man in der Kälte mit Coniin sättigt; bei 100 Th. Wasser klar. Coniin ist löslich in Wasser, mit Aceton, Aether, Alcohol. Petroleumäther und krytallines Benzol werden von kaltem Coniin in geringer Menge aufgenommen, aber beim Erwärmen trüben sich die Mischungen, besonders wenn das Alcaloïd nicht absolut wasserfrei ist; ebenso bei vermehrtem Zusatze der zuerst genannten Flüssigkeit; auch in Chloroform ist Coniin wenig löslich. Schwefelkohlenstoff wird durch dasselbe angegriffen; besonders beim Erwärmen färbt er sich unter Abscheidung von Schwefelkohlenstoff.

Wenn man aus einem Gemisch von gleich viel Coniin, Salpetersäure, Salzsäure und Salzsäure trockenes Chlorwasserstoffgas entwickelt und es an einer Porzellanschale auffängt, in welcher eine ätherische Coniinlösung an den Wandungen herumgeführt worden war, so färben sich die geringen Mengen des zurückgebliebenen Alcaloïdes grünblau. Diese Reaction gelingt immer beim ersten Versuch.

Das Coniin verhält sich zu den Salzlösungen der Salze Metalle und des Aluminiums dem Ammoniak ähnlich; Silbersalzen entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem, mit etwas Weingeist versetztem Coniin wieder auf, aber der Niederschlag, welcher in Kupferoxydsalzen entsteht, Schüttelt man überschüssiges Coniin mit der Auflösung eines Kupfersalzes, so enthält das Filtrat kein Kupfer.

Erwärmt man Coniin gelinde mit gepulvertem Coniin und Chlorcalcium, so krystallisiren beim Erkalten in einem chloroformhaltigem Alcohol lösliche, luftbeständige Nadeln, welche Verbindung des Coniins mit Chlorcalcium heraus; man kann das Alcaloïd nicht wohl mittelst Chlorcalcium entwässern.

Befeuchtet man die Wandungen eines Glasgefäßes mit Coniin, das man mit Aether verdünnt hat, bläst man den Aether weg, lässt ein wenig Bromdampf in das Gefäß einströmen und setzt es auf das Wasserbad, so überspinnt sich das Glas mit zierlichen Krystallisationen von bromwasserstoffsäurehaltigem Coniin, welche farblos sind, wenn nicht zu viel Brom angewandt wurde, und aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Coniin neben einem Tropfen concentrirter Salzsäure unter einer Glocke hingestellt, erstarrt bald zu farblosen Krystallen des $\text{N C}^8 \text{H}^{15} \cdot \text{H Cl}$, welche über Aetzkalk getrocknet werden können.

er Luft aber zerfliessen und beim Abdampfen unter Färbung der Flüssigkeit zersetzt werden.

Das Coniin löst sehr rasch Schwefel zu einer rothgelben Flüssigkeit auf; mit einer Eiweisslösung geschüttelt, erhebt es sich als etwas trübe Schicht, welche sich nur äusserst langsam aber doch ohne eine Coagulation des Eiweisses zu zeigen.

Wie bei 17° gesättigte wässrige Coniinlösung wird selbst nachdem sie ein Jahr lang gestanden, noch stark getrübt durch saures Chlor, Brom und Jod, durch Tannin, Jodkalium-Quecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Piniture.

In der alcoholischen, nicht in der wässrigen Lösung des sauren Coniins erzeugt Platinchlorid einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag $(C^8 H^{15} N.H Cl)^2 Pt Cl_4$, welcher aus weissen Krystallen erhalten wird.

Das so wenig haltbare Coniin ist in der Receptur nicht bequem zu handhaben; durch Neutralisation desselben mit Chlorwasserstoffsäure (Darstellung bei Bromkalium) erhält man farblose Krystalle von Coniinhydrobromat $H Br C^8 H^{14} N H$, worin 60,7 pC Coniin enthalten sind. Dieses farblose, ziemlich luftbeständige Salz scheint berufen zu sein, das freie Alcaloïd in der Praxis zu verdrängen.

§ 164.

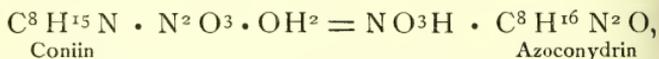
Derivate und Zersetzungsproducte. In der Natur ist das Coniin, abgesehen von Ammoniaksalzen, auch begleitet von Coniinin N $\left\{ \begin{array}{l} C^8 H^{14} \\ C H_3 \end{array} \right.$, Conydrin und äusserst geringen Mengen

Coniinin Base von der Formel $N \left\{ \begin{array}{l} C^{14} H^{12} \\ H \end{array} \right.$

aus 100 kg frischen Blüten des Conium lassen sich etwa 100 g, aus frischen Früchten doppelt so viel Conydrin erhalten. Conydrin sublimirt im Retortenhalse in farblosen Krystallblättern, welche das rohe Coniin möglichst langsam im Wasserstoffstrome zerfällt wird. Die Krystalle sind von Coniin durchdrungen, welches bei guter Abkühlung noch viel Conydrin abgibt; dieses wird durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Krystalle des Conydrins schmelzen bei 121° und verdampfen schon unter 100° obwohl ihr Siedepunkt bei 224° liegt sie riechen dem Coniin ähnlich und besitzen basische Eigenschaften. Die Chlorwasserstoffverbindung des Conydrins krystallisirt nicht. Das Conydrin $C^8 H^{17} N O$ unterscheidet sich vom Coniin durch einen Mehrgehalt von OH^2 ; wird ersteres

in luftfreier zugeschmolzener Röhre mit 3 Th. Phosphor anhydrid auf 200° erhitzt, so erhält man Coniin, ebenso bei Behandlung mit Natrium. Conydrin wirkt etwas weniger als Coniin.

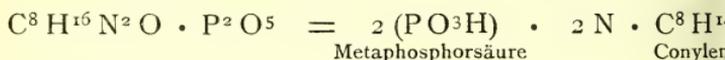
Wird entwässertes Coniin mit trockenem Salpétrigedampf unter guter Kühlung gesättigt und die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, so erhält man eine nach dem Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung neutrale, aromatische, Flüssigkeit, das *Azoconydrin*:



Durch Wasserstoff wird dasselbe wieder in Coniin verwandelt:

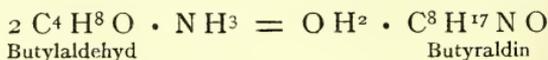


Mit Phosphorsäureanhydrid auf 80° erwärmtes Azoconydrin erleidet eine stürmische Zersetzung, indem *Conylen* abdestillirt und Stickstoff entweicht:



Das Conylen ist eine nicht giftige, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,761 spec. Gew. bei 15°, welche bei 100° siedet, in Wasser unlöslich ist, sich aber mit Aether und Ammoniak mischt. Mit Brom verbindet sich das Conylen sehr leicht zu der widerlich senfartig riechenden Flüssigkeit $\text{C}^8\text{H}^{14}(\text{C}^2\text{H}_3\text{O})^2\text{O}^2$. Diese mit Silberacetat und Eisessig erwärmt, liefert Diacetylen $\text{C}^8\text{H}^{14}(\text{C}^2\text{H}_3\text{O})^2\text{O}^2$, welches sich durch Kalihydrid in Conylenalcohol $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{H}^2\text{O}^2$ überführen lässt.

Durch vorsichtige Oxydation des Butylalcohols mit Kaliumchromat und Schwefelsäure gewinnt man Butylaldehyd und bei längerer Berührung desselben mit alcoholischem Ammoniak zuletzt bei 100°, entstehen verschiedene Producte, wozu auch basische Butyraldine, z. B.:

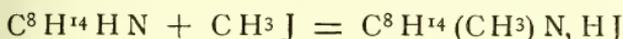


Die Butyraldine sind isomer mit Conydrin, in salzsauren Lösungen liefern sie mit Platinchlorid Verbindungen, welche bei 140° erhitzt ein mit Coniin procentisch gleich zusammengesetztes Product, das *Paraconiin*, geben.

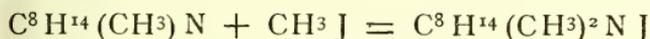
Dieses entsteht auch aus dem Butyraldin selbst, w

der Platinverbindung abgeschieden wird. Das Paraconiin besitzt giftige Eigenschaften, aber kein Drehungsvermögen; das specifische Gewicht und Siedepunkt stimmen nahezu mit dem des Coniins überein.

Das Coniin ist eine Imidbase; es geht mit Alkyljodüren in Verbindungen ein, liefert z. B. mit Methyljodür jodwasserstoffsaures Methylconiin:



Das Methylconiin vereinigt sich nochmals mit Methyljodür zu Methylconiiniumjodür:



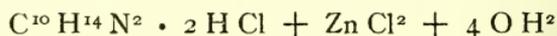
Aus derartigen Verbindungen kann durch Silberoxyd Dimethylconiinhydrat $C^8H^{14}(CH^3)^2NOH$ abgeschieden werden. Das Paraconiin hingegen gibt sofort das entsprechende Paraconiinodür, ist also keine Imidbase.

Reinigung des Coniins. Dieselbe kann besonders auf ihren Ammoniakgehalt und Beimischung von *Ammoniak* und *Nicotin* untersucht sein. Coniin, das beim Erwärmen im Wasserbade zerfällt, kann nur unbedeutende Mengen von Wasser enthalten. Verdünnt man Kupfervitriollösung bis beinahe zur Sättigung und schüttelt einen Tropfen derselben mit einigen Tropfen Coniin, so wird grünliches Kupferhydrat gefällt. Ist kein Ammoniak zugegen, so entsteht eine blaue Färbung; doch ist die Probe auf Ammoniak nicht scharf. -- Mischt man 1 Th. Coniin mit 1 Th. Wasser und neutralisirt mit Oxalsäure, so krystallisirt oxalsaures Ammonium nach einigen Stunden aus, wenn das Coniin ammoniakhaltig war, und das Filtrat enthält sich mehr jenes Salzes fallen, wenn man es mit doppelt soviel officinellm Aetherweingeist verdünnt; reines Coniin-oxalat löst sich in letzterem. — Wirkt Schwefelkohlenstoff in der (42) angegebenen Art auf Ammoniak, so bildet sich Rhodanionsulfocyanat (Rhodanammonium); führt man denselben Versuch mit ammoniakfreiem Coniin aus, so erhält man kein Rhodanionsulfocyanat. Methylconiin und Conydrin verhalten sich zu Ammoniak wie das Coniin.

Das Coniin ist weder für Coniin noch für Nicotin ein scharfes Reagens gibt und beide bei längerer Aufbewahrung sich stark zerfallen, wenn nicht Luftzutritt sorgfältig abgehalten wird, so unterscheidet man nur aus der Gesammtheit der folgenden Merkmale ein Coniin auf die Gegenwart von *Nicotin* gezogen werden.

§ 165.

Das *Nicotin* $N^2 C^{10} H^{14}$ unterscheidet sich hauptsächlich an folgenden Punkten vom Coniin. Das spec. Gew. beträgt bei 15° , es siedet im Wasserstoffgas bei 247° , riecht schmeckt eigenartig, doch einigermaßen an Coniin erinnernd. Durch das Nicotin wird die Polarisationsebene nach links abgelenkt. Seine Dämpfe entzünden sich nicht bei der Berührung einer Flamme. Mit Wasser ist das Nicotin in jedem Verhältnisse klar mischbar und wird daraus durch festes Silber oder Kali abgeschieden. Die wässrige Lösung wird durch Bromdampf und Chlorwasser nicht getrübt; Platinchlorid aus Nicotinhydrochlorat schon in wässriger Lösung die platinische Verbindung $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H Cl + Pt Cl^4$. Nicotin geben mit Jodkalium-Jodquecksilber den nach dem Erhitzen krystallisirenden Niederschlag $N^2 C^{10} H^{14}, 2 H J + Hg J^2$. Nicotin mit 100 Th. Aether verdünnt und mit ätherischer Jodlösung versetzt, gibt sehr bald ansehnliche Krystalle in reichlicher Menge. — Aus weingeistiger Lösung von Zinkchlorid durch Nicotin in Weingeist ein Niederschlag erhalten, welcher nach der Auflösung in siedendem Weingeist ($0,864$), dem etwas Salzsäure zugesetzt, beim Erkalten Krystalle



liefert, die in Aether und absolutem Alcohol fast unlöslich sind.

Wird Nicotin sehr vorsichtig unter guter Abkühlung mit 25 Th. rauchender Salpetersäure eingetragen, so findet hier bei 20° lebhaftere Einwirkung statt und man erhält nach Beendigung derselben Krystalle, welche aus kochendem Wasser rein gewonnen werden können. Sie stellen eine Verbindung der *Nicotinsäure* $C^6 H^5 N O^2$ (Pyridincarbonsäure: $C^5 H^4 N O^2$) dar, welche mit Silber ein Salz liefert, aus dem die Nicotinsäure mit Schwefelwasserstoff isolirt werden kann. Das Silber Salz derselben bildet sich, wenn 1 Th. Nicotin in Wasser gelöst allmählich mit 6 Th. Kaliumpermanganat in Wasser gemischt wird. Der auf dem Wasserbade eingetretene Verdampfungsrückstand der Flüssigkeit gibt an heissem Weingeist das nicotinsaure Kalium ab, welches ebenfalls wieder in das Silbersalz verwandelt wird. Nicotinsäure ist leicht in Alcohol und kochendem, nicht in kaltem Wasser und ihre Krystallnadeln schmelzen bei 225° .

Das Coniin liefert bei der Oxydation Buttersäure. Einiges von dem einigem Werth sind ferner vergleichende Versuche mit t

zure; vor einer derartigen alkalimetrischen Prüfung müsste Alaloïd durch längeres Erwärmen im Wasserstoffstrome bei einer Temperatur von 150° von Wasser, Alcohol, Ammoniak befreit werden.

Geschichte. AUGUST LUDWIG GISEKE, Apotheker in Eisenach, destillirte 1827 alcoholisches Extract der Coniumfrüchte in Magnesia, leitete die Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure, ließ sie abfließen, nahm das Coniinsulfat mit Weingeist auf und fand es giftig. Den Saft des Coniumkrautes destillirte er mit Alcoholer nahm wahr, dass seine Präparate durch Jod gefällt wurden und schloss aus seinen Versuchen auf die Gegenwart des organischen Alkalis. GEIGER schied 1831 zuerst das Coniin ab, GERHARDT stellte 1849 dessen Zusammensetzung fest; VERTHEIM untersuchte es 1856 bis 1863 und entdeckte Conydrin, Azoconydrin und Conylen, H. SCHIFF führte die Synthese des Paraconiins aus.

§ 166.

COFFEÏN.

Vorkommen. Die Guaranà, eine hauptsächlich aus den geschulten Samen der *Paullinia sorbilis* MARTIUS in Südamerika geformte Masse, enthält 1 bis 5 pC Coffein. Im Thee, in den Blättern der *Camellia Thea* LINK (*Thea chinensis* L.), beträgt der Gehalt an Coffein von 1 bis 3,5 pC je nach der Sorte. Im Caffee kommt es bis zu 2,2 pC vor, die Blätter des Fleckäuschchens, *Coffea arabica* L. liefern bis 1 1/4 pC. Nur ungefähr 1 pC Coffein enthält durchschnittlich der Paraguayee der Maté, die Blätter und Zweigspitzen des *Ilex paraguayensis* ST. HILAIRE und mehrerer anderer verwandter Arten. Insofern ist das Coffein auch angetroffen worden in den sogenannten Gurunüssen oder Kolanüssen Centralafricas, den Samen von *Cola acuminata* R. BROWN, sowie in den Blättern der brasilianischen Nyctaginee *Neea theifera* ÖRSTED (Synonym *Neea Capparosa* NETTO) und, wie es scheint, auch in dem sogenannten Capthee oder Buschthee, *Cyclopia genistoïdes* BENTHAM, Familie der Leguminosen.

Herstellung. In den genannten Samen und Blättern ist das Coffein von Gerbstoffen begleitet, wenn nicht damit verbunden; um das Coffein abscheiden zu können, werden dieselben durch Blei beseitigt.

Das billigste Rohmaterial, die Caffeeblätter, ist im Handel

nicht zu haben, so dass zur Gewinnung des Coffeïns der Sieben des Thees abfallende Staub benutzt wird. Man ihn mit heissem Wasser aus, worin auch gerbsaures C sehr leicht löslich ist, fällt mit Bleizuckerlösung in ger Ueberschusse, macht das Filtrat mit Ammoniak schwach lisch und filtrirt wieder vom Niederschlage ab. Nachdem sich überzeugt hat, dass auch auf Zusatz von Bleiessig Niederschlag mehr entsteht, concentrirt man die Flüssi schlägt den geringen Rest des Bleies mit Schwefelwasse nieder und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Wenn Theestaub durch Uebergiessen mit dem dopp Gewichte kochenden Wassers aufgeschlossen und dann Chloroform ausgezogen wird, so geht das Coffeïn nebst F letzteres über und lässt sich durch Umkrystallisiren aus W rein erhalten. Der Gerbstoff bleibt in dem feuchten zurück.

Aus gepulvertem Caffee, wie auch aus anderem Ma dem man etwas gelöschten Kalk zumischt, lässt sich warmen Weingeist von 0,864 sp. G. das Coffeïn eben ausziehen. Die Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{6}$ Wasser verdünnt Destillation unterworfen, um den Alcohol wieder zu gew der Rückstand nach einem Tage filtrirt und zur Krystalli gebracht. Da das Coffeïn sublimirbar ist, so kann man die concentrirten Auflösungen mit Magnesia oder San 110° eintrocknen und bei 200 bis 220° der Sublimation werfen, wobei man das Coffeïn wasserfrei erhält. Hand sich um *quantitative Bestimmung* des Coffeïns, so wird angedeuteter Weise dargestellter Auszug von ungefähr des Rohmaterials mit Bimsteinpulver bei 100° eingetro und mit einer Mischung von 1 Th. Chloroform und Aether erschöpft, welche beim Verdunsten wasserfreies C in genügender Reinheit zu hinterlassen pflegt, das man genfalls noch aus Aceton umkrystallisiren kann.

<i>Zusammensetzung.</i>	8 C	96	}	aus Wasser krystall	
	10 H	10		194	91,5
	4 N	56			
	2 O	32			
	OH ²				
	C⁵ H (CH³)₃ N⁴ O² + OH²		212	100,6	

Bei 100° verliert das Coffeïn sein Krystallwasser; es hält alsdann 28,86 pC Stickstoff, weit mehr, als z. B. C (8,6 pC), Strychnin (8,38), Eiweiss (16 bis 17 pC) und das wasserfreie Asparagin (21,2 pC).

Eigenschaften. Das wasserhaltige Coffein bildet oft sehr liegsame Nadeln von 1,23 sp. G.; auch das sublimirte sich in Nadeln an. Es beginnt bei 180° zu sublimiren, mil bei 228° bis 234° und siedet bei 384°, doch bei raschem itza grösserer Mengen nicht ohne Zersetzung; der Dampf geschlos.

Vasserfreies Coffein erfordert zur Auflösung: 75 Theile esse bei 15°, 2 bei 70°, 520 absoluten Alcohol bei 15°; es non weit weniger löslich in Schwefelkohlenstoff und Aether l eieischt selbst bei der Siedetemperatur über 200 Th. die- bden Flüssigkeiten. In krystallisirbarem Benzol ist es wenig lich ziemlich reichlich in warmem Petroleumäther, noch mehr Acon und in Chloroform, von welchem letztern schon 8 Th. 18 genügen, um 1 Th. Coffein zu lösen.

Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, verändert km-papier nicht und wird durch Gerbsäure sehr reichlich ällt der Niederschlag löst sich beim Erwärmen rasch ul ebenso im Ueberschusse von Gerbsäure. Die Auf- ungn des Coffeins drehen die Polarisationsebene nicht.

M starken Säuren geht das Coffein Verbindungen ein, re ie zu neutralisiren; beim Abdampfen oder bei Ver- mu; derselben scheidet sich Coffein ab. Die Verbin- g $H^{10}N^4O^2 + HCl$ krystallisirt sehr gut, verliert aber der Luft Salzsäure, auch die Verbindung mit Eisessig krystal- rt. In concentrirter heisser Salzsäure gelöst und mit Platin- orioversetzt, gibt das Coffein beim Erkalten kleine Krystalle: $(H^2N^4O^2HCl)^2PtCl_4$. Sublimat und Coffein geben in t gesättigter wässriger Lösung sehr haltbare Krystalle $H^{10}N^4O^2HgCl_2$ und in ähnlicher Weise entsteht die ent- echnende Bromquecksilberverbindung. Ebenso liefert das ffein auch mit Silbernitrat in kaltem Wasser schwer, in esse: Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle $H^{10}N^4O^2AgNO_3$.

As gesättigter, nicht aus verdünnter, wässriger Coffein- ung wird durch Jodkalium-Jodquecksilber in concentrirter usun ein bald krystallisirender Niederschlag gefällt; Brom zeug einen gelbrothen Niederschlag, bei mehr Brom entsteht e Lösung, aus welcher durch Ammoniak die Verbindung $H^9N^4O^2$ ausgeschieden wird.

Drch Picrinsäure, Jodwasser und Chlorwasser wird die esse:ge Coffeinlösung nicht verändert.

Dr beim Eindampfen von Coffein mit Chlorwasser oder was oncentrirter Salpetersäure bleibende gelbrothe Rückstand bt sich beim Befeuchten mit wenig Ammoniak schön purpurn; alilare oder überschüssiges Ammoniak bringen die Färbung

zum Verschwinden. Nimmt man zu jenem Versuche Wasser statt des Chlors, so entwickelt sich auf Zusatz Ammoniak eine mehr violette Farbe. Ein allzu grosser Ueberschuss des Oxydationsmittels muss vermieden werden; lässt man am besten in die warme Abdampfschale etwas kochendes Ammoniak tropfenweise zu dem getrockneten Rückstand (Amalinsäure) treten.

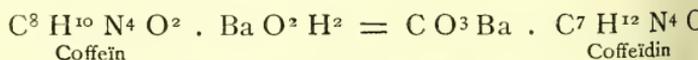
Mit Hilfe dieser Reaction lässt sich das Coffein in den einzigen Caffeeblättern oder Theeblättern nachweisen.

Prüfung. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Coffein in der Kälte nicht verändert. Sulfid- und manche Alcaloïde würden durch erstere roth gefärbt. Die hier in Betracht zu ziehenden Alcaloïde, auch Theobromin, würden sich in heissem Wasser nicht erheblich lösen und von Alcaloïden würden durch Picrinsäure gefällt werden. Die vollständige Flüchtigkeit ist das Coffein zu prüfen.

§ 167.

Derivate und Zersetzungsproducte. Durch Chlor Salpetersäure wird aus Coffein *Amalinsäure* (Tetramethylxanthin) $C^8 (CH^3)^4 N^4 O^7 + O H^2$ gebildet, welche mit Ammoniak violette oder rothe Färbungen gibt, auch die Haut roth färbt. Bei längerer Oxydation aber entsteht Cholestrophan (Dimethylparabansäure, Dimethylxalylharnstoff, $C^3 (CH^3)^2 N^2 O^3$), welches jene Farbenreactionen mehr zu geben im Stande ist. Amalinsäure entsteht auch durch Oxydation des Theobromins.

Kocht man Coffein mit Barytwasser, so scheidet sich Baryumcarbonat ab und das mit Schwefelsäure gesättigte Barytwasser liefert, nach dem Abdampfen mit Weingeist vermischt, schöne Krystalle von Coffeïnsulfat:



Aus der Lösung des Sulfates lässt sich durch Digestion mit Baryumcarbonat das alkalische Coffeïdin freimachen, welches durch Abdampfen als zerfliessliche, amorphe, nicht destillirbare Masse gewinnen, welche sich reichlich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löst. Aus den Salzen wird es durch festes Ammoniak in öligiger Form Tropfen abgeschieden, die sich an die Oberfläche erheben.

einer allerdings nur vereinzelt Beobachtung neben C eine geringe Menge Theobromin vorzukommen.

Geschichte. RUNGE in Oranienburg stellte 1820 zuers Coffein aus Caffee rein dar und beinahe gleichzeitig (wurde es auch ohne Kenntniss der RUNGE'schen Arbei ROBIQUET einerseits und PELLETIER und CAVENTOU and erhalten. OUDRY stellte 1827 „Thein“ aus Thee dar; M bewies 1837 dessen Identität mit dem Coffein und ebense abhängig von demselben, 1838 auch CARL JOBST.

Inzwischen hatte auch TH. MARTIUS 1826 aus der Gu das „Guaranin“ abgeschieden, welches BERTHEMOT und CHASTELUS 1840 ebenfalls als Coffein erkannten. 1843 w dasselbe ferner durch STENHOUSE im Maté, 1865 durch ATTE in der Cola-Nuss nachgewiesen.

STRECKER führte 1861 das Theobromin in Coffein ü

§ 169. AETHERISCHES THIERÖL. — OLEUM ANIMA AETHEREUM.

Darstellung. Lederabfälle enthalten bis 6, Wolle Haare bis 10, Horn, Knorpel und Eiweisskörper bis 1 Stickstoff, welcher bei der trockenen Destillation aller Thierstoffe, neben zahlreichen andern Producten, in Gestal Ammoniumcarbonat und organischen Basen entweicht. L sind namentlich enthalten in dem dickflüssigen überrieche Theer, *Oleum animale foetidum*. In frühern Zeiten w die genannten thierischen Abfälle hauptsächlich auf Amm salze verarbeitet, welche heutzutage aus andern Quellen (bei Ammoniak § 169) stammen, so dass gegenwärtig die kohlung jener Stoffe nur noch nebenbei in Verbindung mi Fabrication von Phosphor, Ferrocyankalium und Thier betrieben wird. Das stinkende Thieröl findet auch nur eine äusserst beschränkte Anwendung in der Veterinärpra

Wird dieser Theer für sich im Sandbade bei mäs Hitze der Destillation unterworfen, so gehen 30 bis 40 pC flüssigen Öles von unangenehmem Geruche und brenne Geschmacks über, welches aufgefangen wird, so lange es wenig gefärbt auftritt; im Retortenhalse legt sich Amm carbonat an.

Das Thieröl wurde ursprünglich für sich sehr oft wi holter Rectification unterworfen und erst als richtig besch erklärt, wenn es sich ohne schwarzen Rückstand desti liess. Jetzt schreibt Pharmacopoea Germanica z. B. vor, c

mit der vierfachen Menge Wasser der Destillation zu unter-
 und das Product so lange zu sammeln, als es farblos
 noch nur blass gelblich übergeht. Es wird dann vom
 abgehoben, durch Schütteln mit einigen Stückchen
 Calcium vollkommen entwässert und ohne Verzug in kleine
 Röhren vertheilt, welche in lange Spitzen ausgezogen
 und geschmolzen sind. In dieser Art kann das Öl selbst im
 Tageslichte beliebig lange aufbewahrt werden, ohne sich
 zu verändern; bei Bedarf lässt sich leicht die Spitze eines Gläs-
 ens abbrechen. Auf andere Weise ist es nicht möglich, die
 Färbung und Verdickung des Präparates aufzuhalten.

Eigenschaften. Das specifische Gewicht dieses Präparates
 beträgt 0,755 bis 0,820; sein Geruch ist sehr eigenthümlich
 scharf und viel weniger unangenehm als der des
 Oeils, aus dem es bereitet wird. Bei oft wiederholter
 Rectification nimmt es mehr und mehr einen gewürzhaften Geruch
 an, lässt sich entzünden und mischt sich in allen Verhält-
 nissen mit Aether und Alcohol. Lakmuspapier wird durch
 dieses DIPPÉL'sche oder ätherische Thieröl mehr oder we-
 niger oft nur schwach gebläut. Es ist ein Gemenge nicht
 näher gekannter Kohlenwasserstoffe mit sehr untergeordne-
 ten Mengen bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger basischer
 Körper, wahrscheinlich aus der Classe der nicht aromatischen
 Verbindungen, wie etwa das aus dem Theer der Knochen
 abgeschiedene *Petinin* $C_4H^{11}N$, das vielleicht mit Isobutyl-

in $\begin{cases} H \\ H \\ C_4H_9 \end{cases} = (CH_3)_2.CH.CH^2.NH^2$ identisch ist. Da es

bei $70,5^\circ$ siedet und mit Wasser unbegrenzt mischbar ist, so
 wird im gewaschenen DIPPÉL'schen Öle ebenso wenig reichlich
 erhalten sein als Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Auch die
 im thierischen Theer beobachteten Basen müssen grössten-
 theils das Wasser übergehen und auch wohl darin zurückbleiben,
 wenn das Präparat mit Wasser behandelt wird. Wenn man
 das Öl mit schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt, bis es
 sauer geworden ist, die wässrige Lösung in gelindestem
 Wasser eindampfen lässt und mit Alcohol auszieht, so bleibt
 nach dem Verdunsten des letztern ein an Alcaloïden reicher
 Rückstand. Seine wässrige Lösung wird durch die Reagentien
 gefällt, welche geeignet sind, organische Basen niederzuschlagen.
 Auch Quecksilberchlorid fällt einen Theil der fraglichen Alcaloïde;
 das von Quecksilber befreite Filtrat gibt immer noch starke
 Niederschläge mit Jod in Jodkalium, Jodkaliumquecksilber und
 Cyanure.

Die hier in Betracht kommenden Basen gehören grösstentheils der Reihe $C^n H^{2n-5} N$ an, deren erstes Glied, das *Pyridin* $C^5 H^5 N$, das nächstfolgende das *Picolin* oder methylirterdin $C^5 H^4 (CH^3) N$ ist. Die Pyridinbasen kommen aus dem Steinkohlentheer vor und können ferner durch trockene Destillation von Alcaloïden, dargestellt werden; sie sieden bei höherer Temperatur als das Wasser und sind sämmtlich Nitrilbasen (§ 136). Sofern bei der Anwendung des Destillates dieses physiologisch ziemlich wirksamen Basen in Betracht kämen, müsste bei der Darstellung desselben Wasser benutzt werden, indem dasselbe gerade diese Basen wegnimmt.

Die *Chinolinbasen* von der allgemeinen Formel $C^n H^{2n-6} N$, welche bei der trockenen Destillation der Chinaalcaloïde auftreten, sind im Thiertheer noch nicht aufgefunden worden und wirken stärker als die Pyridinbasen.

Die Vorschriften zur Darstellung des Präparates müssen bestimmt darauf ausgehen, entweder ein von Alcaloïden befreites Öl zu erzielen, oder aber im Gegentheil, dieselben möglichst darin zu erhalten. Gegenwärtig bleibt nichts anderes übrig, als die vorgeschriebene Methode zu befolgen, welche es dem Zufall überlässt, ob das Öl mehr oder weniger alkalisch ausfällt.

Das *Pyrrrol* $C^4 H^3 (NH) H$, eine nicht alkalische, in Wasser unlösliche, ätherartig riechende Flüssigkeit von $d_{1,077}^{20}$ bei 133° siedend, ist ein Bestandtheil des Knochentheeres und wird auch durch trockene Destillation des schleimsauren Ammoniums erhalten. Das anfangs farblose Pyrrrol wird an der Luft bald braun; sein Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön roth. Dieses ist auch der Fall, wenn ein solcher Span über dem DIPPEL'schen Öle verweilt; nach dem Trocknen bietet er im zurückgeworfenen Licht einen grünen Schimmer dar, auch Papier, das man mit rectificirtem farblosem Thieröle tränkt, wird beim Trocknen braunroth.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass in dem officinellen Präparate Pyrrrol vorhanden ist, obwohl sicherlich nur in geringer Menge, da das Thieröl bei der Rectification erst bei 30° höher zu sieden beginnt, als der Siedepunkt des Pyrrrols 133° . Die Hauptmenge des Thieröls geht zwischen 167° und 175° über, ohne dass sich ein bestimmter Siedepunkt einlassen lässt. Die zwischen diesen Temperaturen übergegangene Portion des Öles zeigt bei 9° ein spec. Gew. von 0,88.

aber schön bläulich fluorescirend. In Wasser, Säuren
 Aetzlauge ist dieses Öl nicht löslich; besitzt es noch alca-
 reaction, so lässt sich ihm dieselbe durch Schütteln mit
 verdünnter Schwefelsäure leicht entziehen. Blankes Natrium
 dem Öle unverändert, wenn man es vorher durch
 Calcium entwässert hatte. In der Wärme dehnt sich dieses
 Thieröl auffallend stark aus; bei freiwilligem Ver-
 im Dunkeln bleibt in der Schale ein schmieriger roth-
 Rückstand von Tabaksgeruch. Das Öl riecht und
 gewürzhaft, der Geruch erinnert an Nitrobenzol und
 an Tabak. Durch concentrirte Schwefelsäure, womit
 allmählich durch Schütteln mischt, wird es nur schwach
 gefärbt, die Säure selbst aber dunkelbraun. Rauchende
 Säure greift das Öl in der Kälte wenig an; Säure und
 färbt sich grün und trennen sich nach dem Schütteln
 Durch Brom wird das Öl grün. Erwärmt man es
 verdünnter Salpetersäure, etwa 1,1 spec. Gew. so
 wickelt sich ein sehr aromatischer, süßlicher, fast zimmtartiger
 welcher den Kopf sehr stark einnimmt.

Über 208° bis 210° erhält man bei der Rectification des
 Natrium behandelten Öles nur noch stark gefärbte Destillate;
 Rückstand in der Retorte gibt nun mit Aetzlauge eine
 grüne Lösung, welche beim Uebersättigen mit Säuren
 Farbe annimmt und nach Phenol riechende Tropfen ab-
 scheidet.

Prüfung. Die Bestandtheile dieses Präparates sind so
 ungleichartig und so veränderlich (wenn dasselbe nicht in zu-
 geschlossenen Röhren aufbewahrt wird) dass von einer Unter-
 suchung desselben zum Zwecke der Prüfung kaum die Rede
 sein kann. Es ist daher unumgänglich nöthig, es bei Bedarf
 darzustellen und sogar dann wird nicht immer ein gleiches
 erhalten werden, da das Rohmaterial, der thierische Theer,
 stets weniger als immer gleichartig in den Handel gebracht
 wird.

Farblosigkeit kann von dem flüchtigen Thieröle nicht ver-
 gessen werden, sondern nur eine nicht mehr als hellgelbliche
 Färbung. Ueber Natrium rectificirtes vollkommen farbloses
 kann fast gar nicht in Röhren eingeschlossen werden, ohne
 sich zu färben.

Geschichte. In der mittelalterlichen Pharmacie wurden
 eine Menge verschiedener Substanzen der trockenen Destillation
 unterworfen und die nicht wässerigen flüssigen Producte als

Ole bezeichnet. So destillirte man auch die Hirschge-
deren Theer, *Oleum cornu cervi*, zu Anfang des XVII.
hunderts besonders durch TURQUET DE MAYERNE, dann
um 1640 durch VAN HELMONT und GLAUBER zu medicin-
Anwendung empfohlen und zur Darstellung von Amm-
carbonat benutzt wurde. DIPPEL, ein herumziehender Med-
unterwarf zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts das rohe T-
der Rectification und stellte durch zwanzigmalige bis dr-
malige Rectification das nach ihm benannte obige Präpar-
Er nahm Anfangs Hirschblut dazu (siehe auch § 212),
aber beliebige andere thierische Stoffe.



PHARMACEUTISCHE CHEMIE

VON

F. A. FLÜCKIGER.

ZWEITER THEIL.



BERLIN, 1879.

VERLAG VON RUDOLPH GAERTNER.

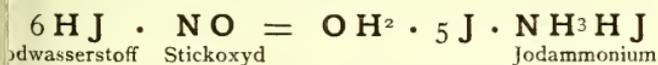
Das Uebersetzungs-Recht in fremde Sprachen vorbehalten

ANORGANISCHE BASEN UND SUPEROXYDE.

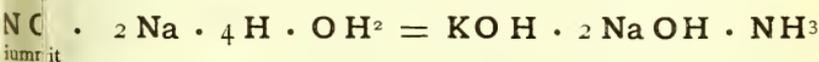
§ 69. AMMONIAK. — LIQUOR AMMONII CAUSTICI.

Vorkommen. Ammoniak ist in Form von Hydrochlorat, Carbonat, Nitrit und Nitrat in der organischen und anorganischen Natur verbreitet, z. B. in vulkanischen Dämpfen, in sehr geringer Menge in der Luft, in der Ackererde, in Säften von Pflanzen und Thieren.

Bildung. Durch electricische Wirkung kann Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak verbunden werden und bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bildet sich Salmiak. Wasserstoff kann die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes sowohl in der freien alkalischen Lösung in Ammoniak umzuwandeln, der Wasserstoff sogar in diese Reaction eintreten, wenn er im freiem Zustande vorhanden ist:



Alle Stickstoffe der Nitrite und Nitrats werden bei Gegenwart von Kali oder Natron durch Aluminium, Zink und Eisen, Natriumamalgam in freies Ammoniak übergeführt:



und



Stickstoffhaltige organische Verbindungen (doch mit Ausnahme der Nitrokörper, worin der Stickstoff in Form der Salpêtre NO² vorkommt) entwickeln beim Glühen mit einem Gemenge von Natriumhydrat und Calciumhydrat, eine dem Stickstoffgehalte entsprechende Quantität Ammoniak.

Lässt man es hierbei an Alkali fehlen oder glüht man zu so bleibt Cyanmetall zurück.

Auch bei dem Zerfalle stickstoffhaltiger Substanzen Fäulniss organischer Stoffe tritt Ammoniak auf.

Darstellung des wasserfreien Ammoniaks. Tri nicht geschmolzenes Chlorsilber nimmt bis 17 pC Am auf, indem sich die auf nassem Wege in Krystallen dar wahrscheinlich der Formel $(\text{Ag Cl})^2 \cdot 3 \text{NH}_3$ entsprechen bindung bildet. In einer gebogenen geschlossenen Röh wickelt sich aus derselben bei 112° das Ammoniak u dichtet sich in dem gut abgekühlten andern Schenkel sehr stark lichtbrechenden, schon bei -38° siedenden keit von 0,623 spec. Gew. bei 0° , wobei die Dampfs 3,18 Meter Quecksilber, mehr als 4 Atmosphären, gleich In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure, verdünnten Raume, erstarrt das Ammoniak krystallin Man kann auch dem Ammoniakgase durch festes Kali ten Reste von Wasserdampf entziehen und es in einer nen, auf -40° abgekühlten Röhre verdichten.

Zusammensetzung.

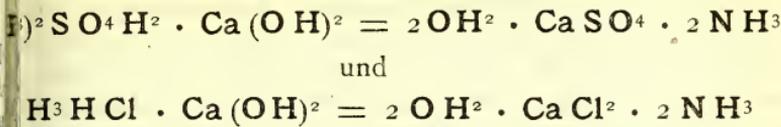
N	14	82,4	1	Vol.	N
3 H	3	17,6	3	"	H
NH ₃	17	100,0	2	Vol.	NH ₃
			1	"	"

Eigenschaften. Bei 0° stellt das Ammoniak ein f stechend riechendes alkalisches Gas vor; ein Liter w 0° und 760 Millimeter Druck $\frac{3}{4}$ g. Auch in trockenem Z wirkt das Ammoniak alkalisch auf die Pflanzenfarben bis dunstet.

Von Eis wird das Gas unter Schmelzung und Tem Erniedrigung verschluckt; 1 Vol. Wasser von 0° nin 760 mm Luftdruck unter beträchtlicher Erwärmung u dehnung 1050 Volumina Ammoniak auf. 1050 Liter d tern wiegen ungefähr 770 g, welche daher bei 0° in Wasser gelöst sein können. Bei etwa -40° erstarr Flüssigkeit zu Krystallen von schwachem Ammoniakg Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt die Menge o Wasser absorbirten Ammoniaks rasch ab; bei 21° und Luftdruck vermag das Wasser noch die Hälfte seines G Ammoniak zurückzuhalten. Es ist nicht leicht, durch die letzten Spuren von Ammoniak aus dem Wass zutreiben.

Darstellung des wässerigen Ammoniaks. Offici

Auflösung von 0,960 spec. Gew. bei 15°, enthaltend 10 Th. in 100 Th. Man gewinnt sie durch Zersetzung von Ammoniumsulfat oder Chlorid, vermittelt Kalkhydrat:



Um eine möglichst vollständige Zersetzung zu erreichen, ist ein Ueberschuss von Kalk angewendet werden; derselbe wird mit dem Gypse sowohl als mit dem Chlorcalcium harte Massen, die nach Beendigung der Destillation nicht ganz leicht aus dem Korte heraus gebracht werden können, doch hat sich ein Gemisch von Salmiak und Sulfat in dieser Hinsicht für die Darstellung von weicherem Masstabe vortheilhaft erwiesen. Man mischt 10 Th. Ammoniumsulfat, 3 Th. Salmiak, 5 Th. Aetzkalk, mit 2 Th. Wasser gelöscht war, nach dem Erkalten des Gemisches in einem gusseisernen Kessel, giesst 4 Th. Wasser zu, setzt den Apparat und erwärmt langsam. Das Ammoniak wird zuerst mittelst eines Bleirohres durch eine Waschflasche, dann in eine Vorlage mit 10 Th. Wasser geführt, bis man kalt erhält und deren Inhalt man schliesslich auf spec. Gew. 0,960 bringt.

In der Grossindustrie wird das Sulfat allein zur Ammoniakherstellung verwendet; obschon es 25,76 pC NH³ enthält und Salmiak 31,8 pC, stellt sich das Sulfat billiger. Indem man 100 Th. Wasser vorschlägt, erhält man einen „Salmiakgeist“, von welchem ein höherer Gehalt (bis 35 Gewichtsprocente, spec. Gew. 0,886) wegen transportfähiger ist.

Prüfung. Da zu manchen industriellen Zwecken eine weisse reine Ammoniakflüssigkeit genügt, so entspricht nur der geringste Theil des gewöhnlichen Präparates den Anforderungen der Pharmacie. Dasselbe muss farblos sein; 30 Th. 100procentigen Ammoniaks lösen 11,1176 Th. lufttrockener weissen neutralisirter Oxalsäure $\begin{matrix} \text{C O O H} \\ \text{C O O H} \end{matrix} \cdot 2 \text{O H}^2$ ohne Aufbrausen zu einer neutralen, farblosen und geruchlosen klaren Flüssigkeit, welche weder durch Schwefelammonium, noch auch durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern und längerem Stehen verändert wird. Mit verdünnter Salpetersäure neutralisirtes Ammoniak darf auch durch Silbernitrat oder Baryumnitrat nicht gefällt werden. In einer Glasschale der Verdunstung überlassen darf das officinelle Ammoniak keinen Rückstand liefern.

Weingeistiges Ammoniak. Liquor ammonii caustici s. tuosus. Von absolutem Alcohol wird das Ammoniak reich aufgenommen und kühl gehaltener Weingeist von $0,830$ Gew. bei 15° , durch welchen man Ammoniakgas leitet, leicht 10 pC und mehr zurück und zeigt ein spezifisches Gewicht von $0,808$ bis $0,810$. Da das letztere von dem Alcohol mit bedingt wird, so muss zum Zwecke der Gehaltsbestimmung die oben angegebene Auflösung von Oxalsäure vorgenommen werden. Zur genauen Neutralisation muss dieselbe Menge Oxalsäure wie bei dem wässerigen Ammoniak erforderlich sein, da beide Präparate nach Pharm. Germ. 10 pC NH_3 enthalten sollen. Wegen der geringen Löslichkeit des Ammoniumoxalates in Weingeist, ist das weingeistige Ammoniak zuvor mit Wasser zu verdünnen.

Geschichte. Durch die Alchemisten des XII. Jahrhunderts wurde schon die Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe beobachtet. Das Zusammenbringen von Salmiak und Kaliumcarbonat („Oleum tartari“ — zerflossene Pottasche) wahrgenommen, bemerkte RAIMUND LULLUS, einer der Hauptvertreter jener Richtung, dass das so erhaltene Ammoniumcarbonat in Weingeist unlöslich ist. Im Gegensatze dazu fand BOYLE 1684, dass jenes sogenannte flüchtige Laugensalz auch so (d. h. als weingeistiges Ammoniak) darstellen könne, dass es den Weingeist nicht coagulire. KUNKEL unterschied 1716 letzteres beständig durch dessen Eigenschaft, mit Salzsäuredampf Nebel zu erzeugen; PRIESTLEY stellte 1774 Ammoniak aus Salmiak mittelst Kalk dar und fing es über Quecksilber auf. Den Natrium-Ammoniak (siehe bei Chlorammonium) führte BERGMAN ein. BERTHOLLET fand 1785 das Ammoniak zusammengesetzt aus $72,5$ Volumen Wasserstoff und $27,5$ Stickstoff (richtige Zahlen: 75 und 25). Die Gruppe NH_4 wurde seit 1824 von BERZELIUS mit Rücksicht auf ihre Verbindungen als metallisch aufgefasst.

§ 170. NATRIUMHYDROXYD. — LIQUOR NATRII CAUSTICI

Aetznatron wird sowohl in fester Form, als auch in Lösung bei der Sodafabrication dargestellt, indem man die Soda (§ 228) mit warmem Wasser auslaugt und durch Concentration der Flüssigkeit bis zu $1,5$ sp. G. die Abscheidung des grössten Theiles der Natriumsalze, Carbonat, Sulfat und Chlorid

erbeiführt. Bei weiterer Concentration der Aetzlauge
 leich Ferrocyanatrium und Cyannatrium, die ebenfalls in
 r Nsoda vorkommen, Zersetzung, indem Kohle und Eisen-
 yd abgeschieden, Ammoniak entwickelt und das Natrium
 yd wird. Die Lauge „Rothlauge“ ist tief braunroth gefärbt,
 rthgelöstes oder darin nur äusserst fein zertheiltes Schwefel-
 senatrium (der Formel $\text{Na}^2 \text{Fe}$, $\text{S}^4 \text{Fe} + 4 \text{OH}^2$ entsprechende
 ercopische Krystalle bildend) und enthält ausserdem noch
 hwefnatrium. Ist das Aufschäumen beendigt und das Was-
 r verdampft, so treibt man durch die in rothglühendem Flusse
 halne Masse mittelst eines eisernen Rohres einen Luftstrom,
 n des Schwefelnatrium in Sulfat zu verwandeln. Dieses sammt
 m Eisenoxyd senkt sich bei sehr langsamer Abkühlung der
 mze zu Boden, so dass die obern Schichten als wenig
 fär es Aetznatron abgeschöpft werden können.

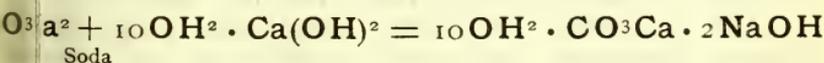
us Kryolith (siehe bei Alaun) wird ebenfalls Aetznatron
 rgestellt und endlich lässt sich dasselbe, seitdem metallisches
 atrin in den Handel gebracht wird, in grösster Reinheit aus
 ese gewinnen. Man bringt nach und nach kleine Stückchen
 s Metalles in einer gut abzukühlenden Silberschale vorsichtig
 t wenig Wasser zusammen, dampft ein und glüht das Natron.

Zusammensetzung.

Na	46	}	77,5	oder	Na	23	57,5
O	16				H	1	2,5
OH^2	18		22,5		O	16	40,0
NaOH	<hr style="width: 50%; margin: 0;"/> 80		<hr style="width: 50%; margin: 0;"/> 100,0		NaOH	<hr style="width: 50%; margin: 0;"/> 40	<hr style="width: 50%; margin: 0;"/> 100,0

Eigenschaften. Das Natriumhydroxyd ist eine äusserst
 rflüssliche faserige Masse von 2,1 sp. G., unter Rothglühhitze
 hmzend und in höherer Temperatur weniger leicht ver-
 mpfend, als das Kaliumhydroxyd. In Weissglühhitze zerfällt
 r Lumpf in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Das Na-
 umhydroxyd löst sich unter Erhitzung in Wasser und liefert
 i - 8° aus einer mindestens $\frac{1}{3}$ desselben enthaltenden Auf-
 sur grosse monoklinische Krystalle $(\text{NaOH})^2 \cdot 7 \text{OH}^2$, welche
 it Wasser übergossen eine Temperaturerniedrigung darbieten.
 asatron ist etwas weniger ätzend, als das Kali.

Herstellung der officinellen Natronlauge. Sie wird durch
 ersetzung des Carbonates mit Kalk gewonnen:



as Moleculargewicht der Soda ist 286, das des Aetz-
 lke 56; man erleichtert die Zersetzung, indem man ungefähr

1 Th. des letztern auf 4 Th. Soda anwendet. Diese wird mit 16 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, der Kalk mit 4 Th. Wasser gelöscht und allmählich eingerührt, indem man das Kochwasser fortsetzt, bis eine Probe der klar abgeschöpften Lauge auf Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure kein Aufbrausen zeigt. Durch längeres Verweilen in der kochenden Flüssigkeit wird das Calciumcarbonat dichter und krystallinisch, so dass es sich während des Erkaltens gut absetzt und die Lauge größtentheils klar abgossen oder mit dem Heber abzulassen lässt. Den Absatz kocht man nochmals mit etwas Wasser und fügt die Flüssigkeit der zuerst weggenommenen bei.

Nachdem bei einigem Stehen in verschlossenen Flaschen völlige Klärung erfolgt ist, dampft man die Lauge in einem blanken eisernen Kessel oder besser in einer Silberschale ab, weit ein, dass sie auf 15° erkaltet das sp. G. $1,330$ bis $1,335$ zeigt, entsprechend einem Gehalte von 30 bis 31 Th. Natron in 100 Th. Lauge. Sie muss wegen ihrer sehr starken Kohlensäureanziehung, luftdicht aufgehoben werden, vermittelst mit schwächerer Lauge ausgekochter Kautschukstöpsel oder auch mit Paraffin getränkter Korke zu erreichen, da die Glasstöpsel durch die Lauge festgekittet werden. Doch widerstehen auch erstere, wie überhaupt die meisten organischen Stoffe, bei häufiger Benetzung der Lauge und veranlassen eine braune Färbung derselben.

Die obige Darstellungsweise der Aetzlauge gründet sich darauf, dass das Natriumcarbonat in genügend verdünnter Lösung durch Kalkwasser zersetzt wird, was schon in der Praxis erfolgt. Concentrirte Auflösung von kohlenstoffsaurem Natron hingegen wird durch Kalkhydrat nicht zerlegt, auch ist es in einer solchen Auflösung und in Aetzlauge nicht löslich. Lässt man die Aetzlauge in Berührung mit dem Calciumcarbonat stark eindampfen, so würde umgekehrt die erstere sich von der Kohlensäure bemächtigen.

Prüfung. Die zu analytischen Zwecken bestimmte Lauge muss farblos sein und sich frei erweisen von Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Kali, Thonerde und Schwermetallen.

Im pharmaceutischen Laboratorium dient sie besonders zur Darstellung der medicinischen Seife, wo sehr geringe Mengen derartiger Verunreinigungen ohne Nachtheil sind.

Um auf *Arsen* zu prüfen, bringt man einige Stücke blanken Eisendraht und etwas Zinkfeile in die concentrirte Natronlauge. Beim Erwärmen entwickelt sich ausser Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was man zur Anschauung bringen kann.

Man dem Gase einen mit Silberlösung betupften Papierstreifen darbietet. Durch den Arsenwasserstoff werden bald schwarze Flecke von reducirtem Silber sichtbar gemacht, wenn arsenige Säure oder Arsensäure in der Lauge vorhanden ist. Im ersten Falle wird dieselbe auch sofort braunschwarz; ein Teil des Arsens wird in Flocken, ein anderer als spiegelnder Überzug ausgeschieden. Die Reinheit des Zinks und Kupfers ist vorher durch einen Gegenversuch festzustellen.

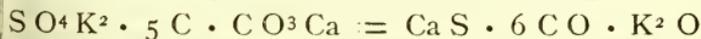
Wirklicher als diese beiden Metalle ist Natriumamalgam, dargestellt durch Vereinigung von 1 Th. Natrium mit 10 Teilen Quecksilber unter Paraffin, welches man auf 90° erwärmt. Man bedarf jeweilen nur einiger Milligramm Amalgam. Eine längere Zeit aufbewahrte starke Lauge nimmt von den löslichen Kieselsäure auf, oder veranlasst die Ausscheidung von Flocken derselben; wo diese ausgeschlossen werden soll, wird vorher geschmolzenes Natron frisch aufgelöst.

Wenn die Natronlauge rein ist, so ergibt sich ihr Gehalt nach dem specifischen Gewicht, sowie durch volumetrische Analyse. Jeder Cubiccentimeter Normaloxalsäure (63 g im Liter) enthält 0,040 g NaOH an; ein Cubiccentimeter der Lauge von 0,5 pC Gehalt an NaOH verbraucht also zur Sättigung 10,1 cc Oxalsäure. Zu allen pharmaceutischen Zwecken ist übrigens eine Aetzlauge von nur 10 pC (1,115 sp. G.) nicht nur ausreichend, sondern auch bequemer.

Geschichte. Die practische Bekanntschaft mit dieser Lauge geht weit zurück, wie die Darstellung von Seife (vergl. diese, sowie Natriumcarbonat, Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat). CHILE erhielt 1774 Aetzlauge, indem er Kochsalzlösung verunreinigt mit Bleioxyd zerlegte.

§ 171. KALIUMHYDROXYD. — KALI CAUSTICUM FUSUM.

Aetzkali wird fabrikmässig in derselben Weise gewonnen, wie Aetznatron (§ 170), indem man rohes Kaliumsulfat mit Steinohr und Kalkstein glüht und die Masse auslangt:



Beim Eindampfen krystallisiren Kaliumsulfat und Chloralium heraus, so dass die abgegossene Lauge nahezu reines Aetzkali geben kann. Bei geringerem Kohlezusatz würde auch Kaliumcarbonat entstehen, welches wenig geneigt ist, zu krystallisiren, so dass eine Trennung desselben vom Aetzkali nicht bei Natron angeführten Weise erfolgen kann.

Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann man aus Kaliumsulfat durch die erforderliche Menge Aetzbaryt kaustische Lauge darstellen.

Zu pharmaceutischen Zwecken stellt man Kalilauge aus Kaliumcarbonat in derselben Weise dar, wie die Natronlauge aus Soda. 1 Mol. wasserfreier Pottasche $K^2CO_3 = 138$ entspricht langt zur Zerlegung 1 Mol. $CaO = 56$; man verwendet am besten 3 Th. Pottasche in 36 Wasser gelöst und 2 Th. Aetzbaryt den man mit 8 Th. Wasser löscht.

<i>Zusammensetzung des geschmolzenen Kaliumhydroxyds</i>				
2 K	78	} 83,9	K	39
O	16		oder	H
OH ²	18	} 16,1	O	16
2 KOH	<u>112</u>	<u>100,0</u>	KOH	<u>56</u>

Eigenschaften. Es sieht dem Natriumhydroxyd gleich aus, verdampft in der Glühhitze etwas leichter als dieses; aus einer concentrirten Lösung können rhombische (?) Octaëder von der Zusammensetzung $KOH + 2OH^2$ erhalten werden.

Die officinelle *Kalilauge* soll nach Pharmacopoea Germanica ein spec. Gew. von 1,330 bis 1,334 zeigen, wonach sie nur 32,5 pC KOH enthält. Eine Lauge von nur 10 pC (1,083 spec. Gew.) ist leichter aufzubewahren und zu allen pharmaceutischen Zwecken ausreichend. Wird die Lauge eingedampft, bis sie einen ruhigen Fluss geräth, so kann sie in erwärmte Höllensteinform gegossen werden und liefert beim Erkalten das officinelle *Kaliumcarbonatum fusum* von der Zusammensetzung KOH. Anfangs kann die Concentration der Lauge in blanken eisernen Gefäßen vorgenommen werden, zum Schmelzen jedoch eignet sich nur eine silberne Schale. Kupfer und Eisen oxydiren sich bei der hierzu erforderlichen Temperatur sehr rasch, alle Arten von Porzellan und Steingut werden angegriffen, auch Platin oxydirt sich unter dem Einflusse der schmelzenden Alkalien rasch und liefert Wasser lösliche Platinoxydverbindungen, wenn die Luft abgehalten wird, oder unlösliches Platinoxyd bei Luftzutritt.

Das spec. Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2,08 nur sehr wenig mehr; es scheint etwas leichter zu sein, als das Natriumhydroxyd. Bei gleichem Procentgehalte an Hydroxyd sind die spec. Gewichte der Kalilaugen, wenigstens bis zu 50 pC, erheblich geringer, wie folgende Uebersicht zeigt:

Gehalt bei 15°	Spec. Gewichte der Auflösungen von	
	KOH	NaOH
10	1,083	1,115
20	1,177	1,225
30	1,288	1,332
40	1,387	1,437
50	1,539	1,540
60	1,667	1,643

Prüfung. Ausser den bei der Prüfung der Natronlauge vorerhobenen Verunreinigungen ist bei dem Aetzkali ein geringerer Gehalt an Aetznatron zu berücksichtigen. Man neutralisirt zu diesem Ende die Lauge genau mit Weinsäure, fügt hierzu ein soviel Weinsäure zu, als zur Neutralisation erforderlich ist, und verdünnt die Flüssigkeit so lange mit absolutem Wasser, als noch eine Ausscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt. Das Natron ist nun nebst freier Weinsäure in dem Filtrat enthalten und kann durch Titriren der letztern mit Normalnatronlösung bestimmt werden. Die zur Neutralisation erforderliche Menge Normalnatronlauge ist gleich dem Natrongehalte der ursprünglichen Lauge oder der Auflösung des festen Aetznatrons. In der That wird das Natron erkannt, z. B. indem man jene vom Aetzkali abfiltrirte Flüssigkeit eintrocknet, den Rückstand mit wenig Wasser aufnimmt und mit Salpetersäure neutralisirt. Bei geeigneter Concentration erhält man rhomboëdrische Krystalle von Natriumnitrat. Die Spectralanalyse kann zur Nachweisung von Natron im Kali nicht benutzt werden, weil es so äusserst empfindlich ist; sehr geringe Mengen Natron werden nur einem mit der alleräussersten Sorgfalt bereiteten Präparat fehlen und ein von Natron so absolut freies Kali kann für die Praxis nicht verlangt werden, sondern nur eine Probe oder ein Aetzstein, worin doch nicht ein paar Procente Natron vorhanden sind.

Wenn das Hydroxyl des Kaliumhydroxyds wie oben angegeben als Wasser berechnet, so würde das letztere 16 pC. beigemengtes Wasser lässt sich jedoch dem Kaliumhydroxyd z. B. durch Erhitzen nicht entziehen; die Verbindung KOH verdampft nicht in der Weissglühhitze unverändert. Andererseits aber lässt sich das Kaliumhydroxyd schon in fester Form erhalten, wenn es noch weit davon entfernt ist wasserfrei zu sein. Das Hölzsteinformige gegossene Aetzkali kann, obwohl anscheinend trocken, noch ganz erhebliche Mengen Wasser enthalten, das es einige Zeit in gelinder Glühhitze in geschmolzenem Zustande erhalten einen entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, was bei wasserfreiem KOH nicht der Fall ist.

Im doppelten Gewichte Wasser löst sich das Aetzkalk auch das Aetznatron, zu einer klaren Flüssigkeit, welche Verdünnung mit dem doppelten Volum Weingeist klar sofern nicht etwa Carbonat, Chlorid oder Sulfat zugege

Geschichte. Der Ausdruck caustisch wurde schon VII. Jahrhundert nach Chr. von PAULUS AEGINETA gebraucht um die mit Kalk behandelte Aschenlösung zu bezeichnen. GEBER und andere Araber des VIII. Jahrhunderts beschreiben die Darstellung der Aetzlauge. BERTHOLLET gründete auf die Unlöslichkeit des Sulfates, Carbonates und Chlorids Weingeist ein Verfahren, diese Kaliumsalze aus der concentrirten Aetzlauge abzuscheiden und reines Kaliumhydroxyd („Potasse à l'alcool“ zu gewinnen; er entdeckte auch oben erwähnte Hydrat $\text{KOH} + 2 \text{OH}^2$. F. D'ARCET 1808, dass das Kaliumhydroxyd noch Wasser (Hydroxyd) hält. DAVY stellte 1807 die Metalle Potassium und Soda dar, welche GILBERT mit Kalium und Natronium übernahm. BERZELIUS kürzte 1811 letzteres in Natrium ab. Den deutschen Ausdrücken Kali und Natron für die Hydroxyde jener Metalle entsprechen die Benennungen Potasse und Soude im Französischen, Potash und Soda im Englischen, während in Deutschland die Carbonate Pottasche und Soda heissen.

§ 172. AETZKALK. — CALCARIA USTA.

Darstellung. Die in der Natur vorkommenden verschiedenartigen Kalksteine eignen sich zur Gewinnung von Aetzkalk, so lange die Verunreinigungen, welche am häufigsten aus Thon, Magnesiumcarbonat, Eisenoxyd, Kieselerde, Siliciumoxyd, Gyps, bestehen, nicht 7 bis 10 pC übersteigen; je weniger Verunreinigungen derselbe betragen, desto besseren „fetten“ Kalk liefert er.

Obschon der Kalkstein schon bei niedrigerer Temperatur Kohlensäure abzugeben beginnt, besonders wenn er in dünnen Schichten von Luft oder Wasserdampf gelinde geglüht wird, ist doch volle Glühhitze erforderlich, um den gänzlichen Zerfall desselben in Calciumoxyd und Kohlensäure herbeizuführen. Derselbe ist in seinem Verlaufe wesentlich bedingt durch die grössere oder geringere Dichtigkeit des Kalksteins und durch das Verfahren selbst, das beim Kalkbrennen angewendet wird. Je nach der Natur des Materials und des Brennstoffes unterscheiden sich dasselbe sehr verschieden. In einfachster Art brennt man den Kalkstein, indem man ihn zu einem Gewölbe aufschichtet

im Brennholz oder Braunkohle gefüllt wird. Die Steine werden allmählich angewärmt, um das Zerplatzen derselben zu verhüten, wodurch leicht ein Zusammensturz erfolgen könnte; Das Brennen eines Ofens nimmt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tage in Anspruch. Für den ununterbrochenen Betrieb eignen sich die elförmig nach unten etwas verengten Schütteöfen, welche seitlichen Oeffnungen zum Herausnehmen der gebrannten Steine versehen sind. Man bringt durch die Feuerthür etwas Brennholz in den Ofen, mittelst dessen man eine Schicht Steine auf dem Roste in Brand setzt. Auf dieselben schichtet man von oben Kalksteine, dann wieder Steinkohlen u. s. w. Die ganze Beschickung des Ofens sinkt herunter in dem Masse, als die Steine durch den Verlust der Kohlensäure an Umfang abnehmen und das Brennmaterial schwindet. Man zieht alsdann die auf dem Roste anliegenden gebrannten Steine heraus und legt von wieder Kalkstein und Brennmaterial auf. Bei dieser Einrichtung mischt sich dem Kalk die Asche bei, was zu vermeiden lässt, wenn man die Feuerung vom Schachte entfernt, wie es bei den vollkommensten Kalköfen der Fall ist, und die Thüre für grossartigen Absatz arbeiten.

<i>Zusammensetzung.</i>	Ca	40	71,4
	O	16	28,6
	Ca O	<u>56</u>	<u>100,0</u>

Eigenschaften. Der Aetzkalk ist eine zerreibliche Masse von spec. Gew. 3,1, die in der Weissglühhitze lebhaft zerfällt, aber nicht schmilzt und sich nicht verändert. Nur vor dem Kalkgasgebläse kann der Aetzkalk unter Entwicklung von Wasserstofflichtes geschmolzen werden. Trockene Kohlensäure zerlegt den Kalk erst in gelinder Glühhitze auf, geht aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Hydrat und Carbonat über, was bei der Aufbewahrung des Kalkes zu vermeiden ist.

Geschichte. Das Kalkbrennen ist seit den ältesten Zeiten bekannt und z. B. von DIOSCORIDES und PLINIUS beschrieben worden. BLACK erkannte 1755 den Unterschied zwischen den Oxyden und den Oxyden der Erdmetalle sowie den Gewichtsverlust beim Brennen des Calciumcarbonates und gründete auf diese Weise die Lehre von der Causticität.

§ 173. CALCIUMHYDROXYD. — KALKWASSER. — LIQUOR
CALCII HYDRICI, AQUA CALCARIAE.

Der Kalk verhält sich zu Wasser verschieden, je nach seiner Reinheit und der beim Brennen eingehaltenen Temperatur. Bei mässiger Glühhitze gebrannter bis auf wenig procente reiner oder in der That ganz reiner Kalk, mit 3 Theilen Wasser übergossen, zeigt die Erscheinungen, welche man durch den Ausdruck *Löschen* des Kalkes bezeichnet. Der so gelassene gute Kalk stellt einen zarten, gleichmässigen „fetten“ Brei in gleicher Menge von Kalkhydrat mit Kalkwasser, dar. Das Löschen erfolgt nur sehr langsam, wenn der Kalk allzu stark erhitzt, oder gebrannt war, und nur unvollständig, wenn er sehr unrein ist; er liefert dann einen „magern“ Brei. Weit auffallender erfolgt das Löschen des Kalkes vor sich, wenn man denselben mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser besprengt; je höher die Erhitzung, desto heftiger ist das Zischen und desto stärker die Erhitzung. Man erhält dann im wesentlichen Calciumhydroxyd, das noch mit etwas Oxyd gemengt sein kann. Reines kohlensäurehaltiges Hydroxyd entsteht, wenn seine wässerige Lösung mit Kalkwasser, bei Abschluss von Kohlensäure gekocht oder durch Schwefelsäure concentrirt wird.

<i>Zusammensetzung.</i>	Ca	40	}	
	O	16	}	75,7
	OH ²	18		24,3
	Ca (OH) ²	74		100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Calciumhydroxyds gehören dem hexagonalen System an. Das durch Löschen dargestellte Hydroxyd ist ein amorphes zartes Pulver von 2,2 Gew. und weisser Farbe, wenn der dazu verwendete Kalk rein war. Das Wasser des Kalkhydrates entweicht erst bei 400° an, rasch und vollständig in der Glühhitze. Aus dem zarten Pulver zieht es etwas Wasser und hierauf auch Kohlensäure an.

Schüttelt man Wasser mit Calciumhydroxyd, so löst sich dasselbe und liefert eine stark alkalisch reagirende, herbe, laugenhaft und süsslich schmeckende klare Flüssigkeit, welche die allgemeinen Eigenschaften der ätzenden Alkalien, doch abgeschwächt und bei weitem weniger energisch als z. B. das Baryumhydroxyd, darbietet. Aus dem *Kalkwasser* wird durch Kohlensäure kohlensäurefreies Aetzkali Calciumhydroxyd gefällt. Die Löslichkeit des letztern in Wasser ist grösser bei niedriger Temperatur; 1 Th. Calciumoxyd ist in gesättigtem Kalkwasser bei

enthalten in 660 Th. Wasser, bei 18° in 780, bei 20° in
 b Siedhitze erst in ungefähr 1300 Theilen; 1 Liter gesät-
 e s Kalkwasser wird daher in der Praxis durchschnittlich
 g 2a O enthalten.

D unvollkommene Uebereinstimmung der Angaben über den
 altlesselben bei verschiedenen Temperaturen sind zu er-
 en durch die Bildung übersättigter Lösungen (§§ 219, 267),
 eh ohne Zweifel hier leicht entstehen. Bringt man das in der
 e esättigte Kalkwasser zum Sieden, so erscheinen an der
 swad Flecken von Hydroxyd und auch die Oberfläche be-
 ct lich bald mit einem Häutchen, welches unter dem
 rosop kurze Säulen und sechsseitige Tafeln zeigt. Beim
 alta der Flüssigkeit in geschlossener Flasche lösen sich
 Hydroxydkrystalle selbst bei öfterem Schütteln in niedriger
 opatur nicht wieder auf. Calciumhydroxyd ist im Alcohol
 öslich, so dass das Kalkwasser durch starken Weingeist ge-
 ot wird; der langsam zu Boden sinkende Niederschlag ist
 ereies amorphes Oxyd. Kali und Natron sind in Wasser
 leicht löslich und selbst Baryt erfordert bei 17,5° nur 30,
 onta 57 Th. Wasser zur Lösung; diese Alkalien müssen
 a einem unreinen Kalk, der z. B. aus feldspathaltigem
 kstze gebrannt wurde, zunächst in Auflösung übergehen;
 der Darstellung des Kalkwassers empfiehlt es sich daher,
 zu erst mit dem Kalk geschüttelten Mengen Wasser zu be-
 igen und erst die spätern aufzuheben. Auflösungen von
 chsz, Salmiak und andern Salzen, auch von Zucker, ver-
 gen mehr Kalkhydrat aufzunehmen als das reine Wasser,
 nso ist es reichlicher löslich in Glycerin.

A der Luft bedeckt sich das Kalkwasser sehr bald mit
 em Häutchen von Hydroxyd, welches Kohlensäure anzieht
 bal in rhomboëdrisches Carbonat übergeht. Dampft man
 kwasser an der Luft ein, oder leitet man in der Wärme
 leniure in dasselbe, so bilden sich Carbonatkrystalle der
 rgoform (vergl. Calciumcarbonat § 263). Kalkwasser
 ot sh in der Kälte nicht sogleich durch Kohlensäure; anfangs
 ibt ne Spur primäres oder Monocalciumcarbonat $C^2O^6CaH^2$
 Lösung, dann fällt amorphes Carbonat nieder und später
 zen sich Kalkspatrhomboëder und auch wohl das Hydrat
 $13C + 5OH^2$ in microscopischen Kryställchen ab. Leitet
 n rich Kohlensäure durch kaltes Kalkwasser, so ist das
 ang amorphe Carbonat noch etwas in Wasser löslich, daher
 ses erst dann nicht mehr deutlich alkalisch reagirt, wenn das
 rbort in krystallinische Form übergegangen ist.

Prüfung. Käme es darauf an, das Kalkwasser und Natron zu prüfen, so müsste es mit verdünnter O (2,1 g kryst. Säure im Liter) titirt werden. Schüttelt genau neutralisirte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Baryt, sich derselbe mit den Oxalaten des Kaliums oder Natron und die Flüssigkeit wird wegen des Alkalicarbonates alkalisch. Neutralisirt man aufs neue und schüttelt mit carbonat, so lässt sich derselbe Versuch immer wieder gleichen Erfolge wiederholen, sofern das Kalkwasser kein Natron enthielt.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder den Alkalisulfaten das Kalkwasser keine Trübung, da der Gyps (§ 261) ist als das Calciumhydroxyd. Eine Trübung würde an Strontian deuten. Magnesia kann im Kalkwasser vorkommen, da dieselbe aus ihren Lösungen durch Kalk gefällt wird.

Geschichte (vergl. bei Kalk). Kalkwasser wird seltener arzneilich gebraucht.

§ 174. MAGNESIA.

Darstellung. In der Glühhitze verliert das Magnesiumcarbonat Kohlensäure und Wasser sehr leicht; die künstlich dargestellte Magnesia alba gibt schon bei 300° Kohlensäure ab, doch nicht die ganze Menge. Man nimmt die Arbeit eigens in einem hessischen Tiegel vor oder gibt mit Magnesia alba gefüllte, gut bedeckte thönerne Töpfe in den Ofen des Töpfers oder Ziegelbrenners. Im ersten Falle prüft man von Zeit zu Zeit, ob noch Kohlensäure vorhanden ist, indem man das Pulver umrührt, eine Probe mit Wasser schüttelt und verdünnte Säure zugibt.

<i>Zusammensetzung.</i>	Mg 24	60,0
	O 16	40,0
	<hr/> Mg O 40	<hr/> 100,0

Eigenschaften. Die gebrannte Magnesia ist ein amorphes Pulver, dessen specifisches Gewicht zwischen 3,6 schwankt. Der Verlust der Kohlensäure und des Wassers führt eine Verdichtung der Magnesia herbei, welche bei hoher Temperatur so weit geht, dass vor dem Knallgas eine zusammengesinterte Magnesia porzellanartig aussieht und

Bei je niedrigerer Temperatur ihre Darstellung ausgeführt desto lockerer und scheinbar leichter fällt die gebrannte Magnesia aus. Bei dieser Beschaffenheit löst sie sich sehr selbst in verdünnten Säuren auf und vermag sich noch mit Wasser zu verbinden, während dicht gebrannte Magnesia in Wasser nicht verändert und von Säuren nur langsam gelöst wird; doch löst sich selbst der in regulären Octaëdern kristallisirende *Periclas*, welcher gelegentlich am Vesuv vorkommt und nahezu reines Magnesiumoxyd ist, nach dem Pulvern in Säuren auf.

Für die Zwecke der Medicin und Pharmacie verdient die leicht lösliche, durch Sieben in völlig gleichmässige Körnchen gebrachte Magnesia den Vorzug. Von der Art Magnesia abgesehen, ist auch nur das reine Carbonat im Stande jenes Präparat zu liefern; enthielte das Carbonat andere Bestandtheile, z. B. Magnesiumsulfat oder Chlorid, so würden dieselben durch ihre Schmelzbarkeit das Zusammensintern bestreiten.

Die Magnesia ist beinahe geschmacklos, indem sie auf der Zunge nur eine unbestimmte „erdige“ Beschaffenheit verräth; mit Wasser durchfeuchtet, vermag sie rothes Lakmuspapier blau zu färben. Kaltes oder kochendes Wasser, das mit Magnesia gesättigt wird, gibt eine schwach alkalische Lösung, welche mit Ammoniumphosphat erst nach einiger Zeit eine Trübung bildet; in 50 000 Th. Wasser ist kaum 1 Th. Mg O enthalten. In der Gegenwart verschiedener Salze, besonders der Ammoniumsalze, wird die Löslichkeit der Magnesia sehr erhöht. Die Lösungen ihrer Salze schlagen die fixen Alkalien das Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ in amorphen Flocken nieder und die nur bei 100° gebrannte Magnesia erhitzt sich mit Wasser stark, aber nicht, wenn sie stark geblüht war. Erstere hält bei 100° entsprechend 31 pC Hydratwasser zurück und entlässt dasselbe wieder unter der Glühhitze. Entwässerte Magnesia kann bei den höchsten Temperaturen kaum zum Beginn der Schmelzung gebracht werden. Das Hydrat findet sich in hexagonalen Krystallen von 2,35 sp. G. als sehr seltenes Mineral, *Brucit*, z. B. in Südröhren. Aus der Luft nimmt die Magnesia langsam Kohlenstoff auf.

Prüfung. Durch Glühen einer gewogenen Menge wird die Probe mit Wasser und Kohlensäure geprüft, letztere jedoch besser durch Ammoniumcarbonat, wenn man die mit heissem Wasser angeriebene Probe mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst. Hierbei würden sich erhebliche Mengen von Kalk, Baryt oder Strontian und Magnesiumsulfat zurückbleiben. Um geringe Mengen Calcium zu

entdecken, zieht man die Magnesia mit kaltem Wasser an, setzt Ammoniumoxalat zu, wodurch bei Gegenwart von eine Trübung entsteht, sei derselbe als Hydroxyd oder Gyps zugegen. Die Schwefelsäurelösung wird fern Schwermetalle und Calcium, eine Auflösung der Magnesia Salpetersäure auf Schwefelsäure und Salzsäure geprüft.

Geschichte. Gebrannte Magnesia ist erst seit des vorigen Jahrhunderts gebräuchlich. (Vergl. bei Magnesiumsulfat.)

§ 175. ZINKOXYD.

Darstellung. Das Zink schmilzt etwas über 400° siedet bei ungefähr 1000°; die Dämpfe verbrennen mit blauer grüner Flamme an der Luft zu lockern Flocken von Zinkoxyd. Indem man die glühenden Dämpfe aus Thonretorten, in welche das Zink eingetragen wird, in einen auf 300° erhitzten Strom führt, verbrennt das Metall und das Oxyd wird in Flocken fortgerissen, wo es sich äusserst fein zertheilt amorphes *Zinkweiss* absetzt.

In der Nähe von Lüttich wird Zinkweiss in grossartigerem Masstabe sogleich aus dem Galmei (CO_3Zn) dargestellt. Man schüttet dieses Erz mit Kohle gemischt auf die Sohle des Retortenraumes, welche mit vollauf glühenden Cokes bedeckt ist, wodurch das Zink reducirt und zur Verdampfung und theilweisen Oxydation gebracht wird. Man führt die anfangs noch mit feinem Kohlenstaube und andern Unreinigkeiten vermischten Zinkdämpfe als Oxydflocken mittelst des Luftstromes in einen besondern Raum, worin sie sich zu *Zinkgrau* verdichten. Eine Zinkgrau-Abzugsröhre wird geöffnet und mittelst eines Ventilators exhaustors angesaugt, sobald reines Zinkoxyd aufzutreten beginnt. Durch zweckmässige Leitung des Luftstromes werden die letzten Reste Metall Dampf vollständig oxydirt. Das Oxyd wird durch lange Blechröhren in gemauerte, mit Scheidewänden versehene Kammern getrieben und darin grösstentheils abgeblasen. Die leichtesten Flocken, welche durch den Strom der Kohlenoxyd, Luft und Kohlenoxyd noch weiter gerissen werden, werden man schliesslich noch in Leinwandsäcken auf.

In kleinerem Masstabe lässt sich reines Zinkoxyd aus der gereinigten Auflösung des Sulfates (vergl. Zinksulfat § 174) gewinnen. Man tropft die aus 2 Th. Zink erhaltene Sulfatlösung (= 8,83 Th. krystallisirtem Sulfat, gelöst in 100

unter Umrühren allmählich in eine kochende Auflösung Th. Soda im zwanzigfachen Gewichte Wasser, indem die Flüssigkeit fortwährend im Sieden und schliesslich deutlich alkalisch erhält. Dadurch gewinnt man einen dichten, sich absetzenden Niederschlag $(\text{CO}_3\text{Zn})^2 + 3\text{Zn}(\text{OH})^2$, von welchem man nach dem Erkalten die Flüssigkeit möglichst vollständig abgiesst und durch reines Wasser ersetzt. Nachdem der Niederschlag damit aufgekocht, das Wasser weggegossen und diese Behandlung nochmals mit neuem Wasser wiederholt wird, gibt man denselben auf das Filtrum und wäscht ihn, bis das Filtrat sich frei von Natriumsulfat erweist.

Das scharf getrocknete Carbonat erhitzt man in kleinen Portionen in einem Glaskolben über freiem Feuer, wodurch es Wasser und Kohlensäure abgibt. Kocht man eine Probe in dieser Art hergestellten Zinkoxydes mit ein wenig Wasser auf, so zeigen sich, selbst nach sehr sorgfältigem Ausschleichen des Carbonates, doch noch Spuren von Schwefelwasserstoff. Diese, d. h. der geringe Rückhalt an Natriumsulfat oder Zinksulfat kann durch kochendes Wasser entfernt werden, womit sich auch wohl das Abschlämmen des Präparates bewirken lässt.

Das Auswaschen des basischen Zinkcarbonates ist viel schwieriger, wenn man es aus kalter Lösung fällt, oder wenn die Sodalösung in die Zinklösung fallen lässt. Bei letzterem Verfahren mengen sich dem Carbonate sehr leicht basische Sulfate des Zinks bei, welche selbst in kochendem Wasser wenig löslich sind:

Zusammensetzung.	Zn	65	80,125
	O	16	19,175
	Zn O	81	100,00

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Zinkoxyd, besonders die feinste lockerste Sorte, ist ein eben so weiches amorphes Pulver, wie das aus dem Carbonat dargestellte. Das specifische Gewicht beträgt nahezu 5, etwas weniger als das des Zinkoxydes, welches gelegentlich in Zinköfen zu treffenden hexagonalen Kristallen des Oxyds, deren specifisches Gewicht zwischen 5,6 und 6 liegt.

Beim Erhitzen zeigt das Zinkoxyd eine äusserst schwache Fluorescenz; es wird immer schön citrongelb, wenn man es erhitzt. Diese Färbung ist von keiner chemischen Veränderung begleitet und verschwindet bei der Abkühlung sofort wieder. Bei Lampenlicht und durch ein Cobaltglas betrachtet, erscheint das glühende gelbe Zinkoxyd beinahe weiss. In der

Löthrohrflamme leuchtet es, was noch kurze Zeit hindurch im Dunkeln fort dauert. Es ist nicht schmelzbar und lässt sich nicht verflüchtigen. Weder kochendes Wasser, noch Zinklösung oder Glycerin vermögen Zinkoxyd aufzulösen; vollkommen frei von Alkali, verändert es auch das empfindlichste Muspapier durchaus nicht. Dem Zinkoxyd kommt auch die Eigenschaft des „Deckens“ zu, aber in viel geringerem Grade als dem Bleiweisse; letzteres kann als Farbe nicht ganz durch Zinkweiss ersetzt werden.

Prüfung. Das Zinkweiss kann geringe Mengen Metall enthalten, welche beim Uebergiessen einer mit Wasser angefeuchteten Probe mit verdünnter Schwefelsäure eine Entwicklung von Wasserstoff veranlassen würden. Durch verdünnte Essigsäure wird das Zink langsam aufgelöst, so dass man durch Umrühren dieselbe das Oxyd wegnehmen und einen Rückstand vor sich erhalten kann, welcher sich in Salpetersäure unter Entwicklung rother Dampfe auflösen lässt; ausserdem kann auch Kieselsäure hierbei zurückbleiben. Man muss sich hüten zu erzeugen, ob nicht Kohlensäure die Gasentwicklung veranlassen, da das Zinkoxyd einige Neigung hat, aus feuchter Luft Kohlensäure anzuziehen. Das Wasser, womit man Zinkoxyd gekocht hat, darf weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten und höchstens eine äusserst schwach alkalische Reaction darbieten, da es sonst der That schwierig ist, das mit Hülfe von Alkalien gebildete basische Carbonat vollständig auszuwaschen. Die Lösung des Zinkoxyds in verdünnter Schwefelsäure muss ohne Rückstand erfolgen; die Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Die Auflösung des Zinkoxyds in Essig verhält sich, wie bei Zinkacetat § 269 angegeben. Da man zuweilen unter Zinkweiss auch Schwefelzink verstanden wird, ist auch auf letzteres Rücksicht zu nehmen.

Die feinste Sorte des Zinkweisses ist dem aus Carlstadt dargestellten gleich zu stellen.

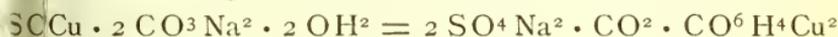
Geschichte. DIOSCORIDES kannte schon das Zinkoxyd bei Gelegenheit der Messingdarstellung auftrat, unter dem Namen *καδμεία*, worunter freilich auch Galmei verstanden wurde. Das lockere herumfliegende Zinkoxyd, *Pompholyx*, verglich Dioscorides mit Wollbüscheln, daher der spätere Name *zincum philosophica*. Aus der Vergleichung mit Schnee, Nix, entstanden die Bezeichnungen *Nihilum album* und *Flores zinci*. LIBAVIUS, ungefähr 1597, hiess das durch Verbrennung des Metalles entstehende Zinkoxyd gar *Spiritus volatilis cadmi*, auch die Gelbfärbung des Oxydes in der Glühhitze entging

Das selbe wird seit 1771 arzneilich angewendet. Die hohe im vorigen Jahrhunderte aufgetauchten Anregungen zum Saue des Bleiweisses durch das nicht giftige und in Berührung mit Schwefelwasserstoff sich nicht schwärzende Zinkoxyd, durch LASSAIGNE wieder aufgenommen, führten erst 1849 die Bemühungen des Pariser Malers LECLAIRE zum Ziele. Dabei dem Zinkweiss eine wichtige Stelle neben dem Bleiweiss (siehe dieses) gesichert.

§ 176. KUPFEROXYD.

Vorkommen. Kupferoxyd findet sich als *Melakonit* in beträchtlicher Menge derb oder pseudomorph krystallinisch im Gesteine des Lake Superior in Nordamerika und als *Tenorit* in tafelförmigen Krystalltäfelchen am Vesuv.

Darstellung. Durch Carbonate wird in der Kälte aus Kupfersalzen sehr voluminöses basisches Carbonat von bläulicher Farbe niederschlagen:



Wird dieses erwärmt, so geht es in grünes, körniges, dem in der Natur in grossen Mengen vorkommenden *Malachit* $\text{CO}^3 \text{Cu} + \text{Cu} (\text{OH})^2$ gleich zusammengesetztes Carbonat über:



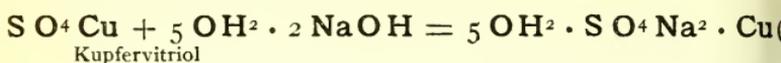
Dieses Salz wird beim Kochen nicht schwarz, wenn es aus etwas concentrirten Lösungen gefällt wird, wohl aber bei Anwendung verdünnter Auflösungen. Digerirt man den Niederschlag mit Sodalösung bei 50°, so wird er in die braune Verbindung $\text{Cu}^8 \text{CO}^3, 5 \text{OH}^2 = \text{CuCO}^3, 7 \text{CuO}, 5 \text{OH}^2$ verwandelt. Aber nach lange anhaltendem Sieden in das schwarze Carbonat $\text{Cu}^6 \text{CO}^8 = \text{CuCO}^3, 5 \text{CuO}$, welches bei noch längerem Kochen endlich alle Kohlensäure verliert.

Neutrales Kupfercarbonat $\text{CO}^3 \text{Cu}$ ist nicht darstellbar, wohl aber eine Anzahl noch anderer wasserhaltiger basischer Carbonate, welche zum Theil auch in der Natur vorkommen. Ähnliche Kupfercarbonate verlieren von ungefähr 200° ab die Kohlensäure, halten aber selbst bei noch etwas höherer Temperatur Wasser zurück, das sie erst in gelinder Glühhitze abgeben.

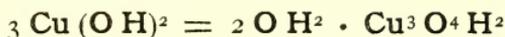
Wenn man 7 Th. Kupfervitriol, in 35 Th. heissem Wasser gelöst mit einer kochenden Lösung von 8 Th. Soda in 40 Th. Wasser vermischt, so erhält man einen Niederschlag, der sich

gut absetzt und nach dem Auswaschen, Trocknen und C das Oxyd als zartes Pulver liefert.

Durch ätzende Alkalien wird aus Kupferoxydsalzen Kupferhydroxyd gefällt, z. B.



Nach einiger Zeit, sehr bald beim Kochen, namentlich Gegenwart von überschüssigem Alkali verliert das Hydroxyd Wasser und wird dunkelbraun:



Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° stellt letztere Hydroxyd ein schwarzbraunes amorphes Pulver von Zusammensetzung $\text{Cu}^6 \text{O}^7 \text{H}^2 = (\text{Cu O})^6, \text{O H}^2$ dar, welche erst in gelinder Glühhitze in rein schwarzes wasserfreies verwandelt.

Zur Darstellung von höchst feinpulverigem reinen Kupferoxyd eignet sich auch das Kupferhydroxyd, welches sich beim Kochen des Kupferacetates (s. dieses § 277) abscheidet. Das Oxyd ist ferner zu erhalten durch Glühen des Salpetersalzes, weniger gut durch langes Glühen des Metalles an Luft oder des Vitrioles. In solcher Art dargestelltes Oxyd ist dichter und zu pharmaceutischer Anwendung ungeeignet.

<i>Zusammensetzung.</i>	Cu	63	79,7
	O	16	20,3
	Cu O	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 79	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0

Eigenschaften. Das durch Fällung erhaltene Oxyd ist eben bis zur Entwässerung geglühte Oxyd ist ein schwarzes amorphes Pulver von 6,2 bis 6,4 sp. G. In dem des Porcellanofens zeigt es sich etwas flüchtig, verliert beim Schmelzen in sehr hoher Temperatur, wie es sonst einen Theil des Sauerstoffes. Es zeigt Neigung, Wasser zu nehmen, besonders das gelinde geglühte, und ist demnach in geschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Mit Ammoniak geschüttelt liefert das Kupferoxyd eine prachtvoll blaue Lösung, besonders rasch nach Zusatz etwas Salmiak. Diese Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak) mag Cellulose aufzulösen.

Prüfung. Wasser, welches man mit Kupferoxyd erwärmt, darf weder Lakmus verändern, noch beim Verdampfen

stand hinterlassen. Der Verlust, den das Oxyd beim Glühen soll 3 bis 4 pC nicht übersteigen und nur aus Wasser bestehen. Wäre das Oxyd aus Nitrat hergestellt und nicht genügend geglüht, so würde sich ein Gehalt an Salpetersäure bei der erstern Prüfung oder beim Erhitzen für sich oder mit abfiltrirter Schwefelsäure zu erkennen geben. In verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure muss das Präparat ohne Aufschäumen leicht und vollständig löslich sein; nachdem durch Abfiltriren des Kupferwasserstoffs das Kupfer aus dieser Lösung gefällt ist, soll die sogleich abfiltrirte Flüssigkeit beim Abdampfen nichts hinterlassen.

Geschichte. Schon DIOSCORIDES und PLINIUS kannten den Kupferhammerschlag, *ἄστρος χαλκοῦ*, und letzterer hob hervor, dass er roth sein, *schwarzer* sei zu stark gebrannt. Durch Glühen von Kupferblech wurde im Mittelalter Kupferoxyd für die Glasmalerei bereitet. ANGELUS SALA stellte 1608 das Kupferoxyd durch Glühen des Kupfervitrioles dar und lehrte diese Operation *ferri nigra vitrioli leviuscula* auswaschen, „donec omnis pars salsedinis deprehendatur“.

§ 177.

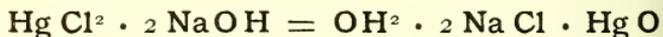
QUECKSILBEROXYD. — HYDRARGYRUM OXYDATUM.

Darstellung. I. auf trockenem Wege. Man übergiesst 1 Th. Quecksilber mit 3 Th. Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. und befördert nach einem Tage die Auflösung des Metalles durch gelinde Wärme. Ist das Metall verschwunden, so setzt man noch 1 Th. desselben zu und dampft unter Umrühren zur Trockne ein, indem man das Gemenge von Nitrat und Metall fortwährend auf das innigste zusammenreibt. Man erhitzt es hierauf in der Schale bis es keine braungelben Dämpfe mehr ausgibt, wäscht es mit Wasser, worin $\frac{1}{10}$ Th. krystallisirtes Natriumcarbonat aufgelöst ist, und kocht während einiger Zeit unter Umrühren. Schliesslich wird das Oxyd auf dem Filtrum mit kaltem Wasser von Natriumcarbonat frei gewaschen, im Vacuum getrocknet und aufbewahrt.

Das Quecksilbernitrat zerfällt beim mässigen Glühen in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes und Sauerstoff. Die obige Vorschrift beruht darauf, dass metallisches Quecksilber, welches man mit dem Nitrat innig gemengt erhitzt, leicht in Oxyd verwandelt wird.

II. auf nassem Wege. Man tropft unter Umrühren 1 Quecksilberchlorid gelöst in 20 Th. Wasser von ungefähr allmählich zu 1 Th. Natronlauge von 1,334 spec. Gew., wo mit 10 Th. Wasser von 20 bis 30° verdünnt worden war. Niederschlag wird durch wiederholtes Aufgiessen von re Wasser gewaschen, leicht getrocknet, mit Natronlauge von obigen Stärke bei 30° bis 40° digerirt und endlich auf Filtrum ausgewaschen, bis sich im Filtrate weder Chlor Natron mehr nachweisen lässt. Die Abwesenheit des letz ist darzuthun, indem man das Waschwasser langsam auf Sublimatlösung fließen lässt. Bei der geringsten Menge Na entsteht an der Berührungsfläche nach einiger Zeit eine w liche oder gelbliche Trübung. Sehr empfindliches Lak papier wird durch das in Wasser in allerdings nur äus geringer Menge gelöste Quecksilberoxyd schwach blau gef kann also nicht unbedingt als Prüfungsmittel dienen.

Das Quecksilberchlorid wird durch Aetznatron ohne dung eines Quecksilberhydrates zerlegt:



Wird Natronlauge in die Sublimatlösung getropft, so b sich schwer lösliche Oxychloride des Quecksilbers, deren treten selbst bei dem umgekehrten Verfahren nicht leich vermeiden ist. Die nachträgliche Digestion des Präparates Lauge hat den Zweck, dieselben jedenfalls in Oxyd über führen.

In kleinern Mengen lässt sich das Quecksilberoxyd a bequem bereiten, indem man Sublimatlösung in der Kälte überschüssiges Kalkwasser tropft, dieses sogleich nach Klärung vom Absatze weggiesst und letztern mit kaltem Wa auswascht. Heisses Wasser würde Beimischung von Calc hydroxyd veranlassen.

<i>Zusammensetzung.</i> Hg	200	92,6
O	16	7,4
Hg O	<hr/> 216	<hr/> 100,0

Eigenschaften. Das auf trockenem Wege erhaltene Qu silberoxyd bildet rothe Krystalschuppen von nahezu 11 s Gew. In dem durch Erhitzen des Metalles an der Luft er tenen Oxyd sind monoklinische Formen zu erkennen. Du Cobaltglas betrachtet oder mässig erhitzt sieht das kryst nische Quecksilberoxyd violettroth aus; bei 400° wird es dunkel violett, fast schwarz, bietet jedoch in der Kälte wi

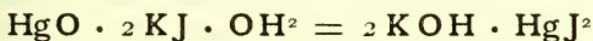
ursprüngliche Farbe dar. In Temperaturen über 400° zerfällt es in seine Bestandtheile, was bei Gegenwart oxydationsfähiger Körper, zumal organischer, schon von 260° ab der Fall ist und auch an der Oberfläche des Oxydes in geringem Grade durch den Einfluss des Lichtes eintritt.

Das Wasser vermag eine äusserst geringe Menge Quecksilberoxyd aufzunehmen, welche aber selbst dann noch höchst bedeutend ist, wenn man beide Substanzen in geschlossener Röhre bei 170° stundenlang auf einander wirken lässt. Jedoch schmeckt das erkaltete Filtrat deutlich metallisch, bläut rothes Lakuspapier und wird durch Schwefelammonium bräunlich. Bei langsamer Abkühlung opalescirt diese Auflösung ein wenig und lässt eine unbedeutende Menge amorphes Quecksilberoxyd fallen.

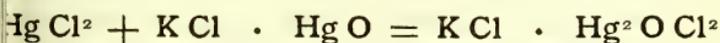
Durch Gegenwart von fixen Alkalien, Zucker oder Glycerin wird die Löslichkeit desselben in Wasser nicht erhöht. Bei längerem Kochen des Oxydes mit Rohrzucker zeigt sich eine Veränderung, während dasselbe durch Milchzucker und Saccharose durch Traubenzucker allmählich geschwärzt wird, wobei Oxydul entsteht oder Metall abgeschieden wird.

Diese Reductionen treten nach wenigen Augenblicken ein, wenn man etwas Natron oder Soda zugibt und aufkocht.

Das Quecksilberoxyd ist sehr geneigt, Sauerstoff gegen Chlor, Brom und Jod auszutauschen. Schüttelt man es mit wässrigen Lösungen der Haloïdsalze, so entsteht eine gewisse Menge der betreffenden Quecksilberhaloïdverbindung, z. B.



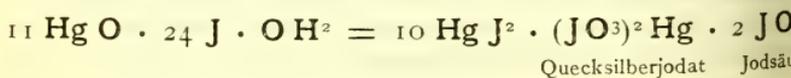
Wenn auch diese Zersetzung bei weitem nicht vollständig vor sich geht, so verräth sie sich doch sogleich durch die alkalische Reaction des Filtrates. Ebenso tritt Ammoniak auf, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiaklösung digerirt. Aus wässriger Eisenchloridlösung wird durch Quecksilberoxyd Eisenhydroxyd gefällt. Mit einer Lösung des Salzes $\text{HgCl}^2 + \text{KCl}$ erwärmt setzt sich das Quecksilberoxyd grösstentheils in schwarzes Oxydchlorür um:



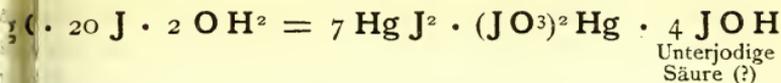
Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Jod. Wenn man Jodwasser, das durch Schütteln mit Wasser nach einigem Stehen braun geworden ist, wiederholt durch eine Schicht des rothen oder gelben Oxydes filtrirt, so erhält man ein farbloses, nicht saures Filtrat, welches an Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff kein Jod abgibt, aber

aus Jodkalium sofort Jod in Freiheit setzt. Dampft man Filtrat bis auf ein sehr geringes Volum ein, so scheidet eine höchst geringe Menge rothes und gelbes Quecksilber und Quecksilberoxyd aus; die Flüssigkeit reagirt nun gewöhnlich sauer und enthält, neben Jodsäure, eine niedrigere Oxydationsstufe des Jodes, vielleicht unterjodige Säure JOH . Das Quecksilberoxyd in Wasser etwas löslich ist, so wird unter Umständen hinreichen, die freie Säure beim Abdampfen zu sättigen; man erhält bisweilen in der That einen neuen Rückstand.

Erwärmt man Quecksilberoxyd, Jod und Wasser öfterem Schütteln in geschlossener Flasche im Wasserbad, wird das Jod reichlicher in Form einer Säure gelöst, immerhin vorwiegend zur Bildung von Quecksilberjodid verwendet, welchem sich etwas Quecksilberjodat beimischt, selbst von kochendem Wasser nicht gelöst wird. Das farbige Filtrat (F) zeigt Reactionen, welche von denen der Jodsäure mehrfach abweichen, z. B. in folgenden Punkten. Tropft verdünnte Salzsäure dazu, so scheidet sich Jod aus und die Flüssigkeit braun, aber nach kurzem Stehen tritt wieder Farblosigkeit ein. Versetzt man F sogleich mit concentrirter Salzsäure, so wird das anfangs ausgeschiedene Jod sofort wieder gelöst und die Flüssigkeit entfärbt sich. Jodsäure hingegen wird durch verdünnte Salzsäure nicht verändert und entwickelt mit concentrirter Säure, nicht Jod. Aus der Flüssigkeit F wird durch concentrirte Schwefelsäure Jod frei gemacht, auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann eine durch Chlor gefärbte Zone. Jodsäure hingegen wird durch Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber tritt nach Zusatz von Salzsäure eine Chlorentwickelung ein oder bei grosser Concentration eine fällige gelber Flocken von Jodchlorid JCl_3 . Bromkaliumlösung zu F gesetzt, bewirkt Abscheidung von Brom, nicht von Jod, in Schwefelammonium ruft F sehr reichlichen Niederschlag von Schwefel hervor. Die Flüssigkeit F hat ferner wie eine freie Säurelösung die Eigenschaft, Indigo zu bleichen und aus Indigo kaliumlösung, besonders nach Zusatz einer Säure, Jod auszuscheiden; auch durch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wird Jod in Freiheit gesetzt. Es ist hiernach möglich, beim Kochen von Quecksilberoxyd, Jod und Wasser und schon bei Einwirkung in der Kälte folgende Reactionen zu treten:



und daneben

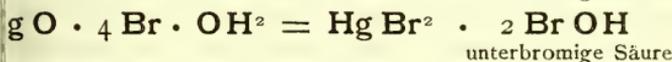
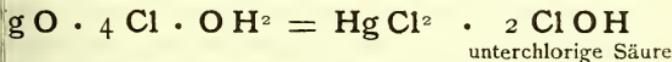


Dampft man die Flüssigkeit F ein, so scheidet sich etwas Quecksilber ab, dann ein gelbes Häutchen, aus J O^2 , Hg O Hg J^2 bestehend, und das Filtrat gibt bei weiterer freier Verdunstung ansehnliche, sehr wohl ausgebildete, kryogogisch bestimmt zu identificirende Kryställchen von außen neben sehr geringen Mengen einer ebenfalls weissen, ge deutlich krystallisirten Substanz ($\text{J O H}^?$).

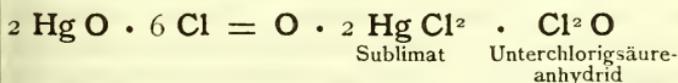
Ath wenn man Quecksilberjodid mit Quecksilberoxyd kocht, erhält man ein Filtrat, welches gleichfalls ähnlichen Reactionen darbietet wie F; selbst in Jodwasser, welches sehr stark concentrirt, lässt sich Jodsäure nachweisen, so die Oxydation des Jods durch Quecksilberoxyd nicht so zu allen kann.

Silberoxyd verhält sich wenigstens mit Rücksicht auf Jodum und Jod ähnlich wie das Quecksilberoxyd. Ebenso, doch langsamer wirkt Bleihyperoxyd; Manganhyperoxyd und Ferrid hingegen sind nicht im Stande, Jodwasser zu entziehen und jene muthmassliche Lösung von unterjodiger Säure zu erzeugen.

Wenn Chlor und Brom mit Wasser und Quecksilberoxyd geschüttelt werden, so entsteht unterchlorige Säure (vergl. bei § 260) und unterbromige Säure:



Goes und rothes Quecksilberoxyd verhalten sich hierbei ähnlich, aber bei Ausschluss von Wasser wird letzteres durch Licht verändert, während das gelbe Oxyd unter Entzückung von Licht und Wärme zu folgender Reaction Anlag:



Ueergiesst man Quecksilberoxyd mit concentrirter Balnsäure von 0,934 sp. Gew. bei 15 °, so entsteht eine schön gefärbte Lösung eines basischen, nicht krystallisirbaren Salzes. Je nachdem man gelbes oder rothes Quecksilberoxyd zu diesem Versuche verwendet, ist bisweilen die Färbung

der Auflösung, besonders beim Verdünnen mit Weingeist verschieden. Die gleiche Färbung wird auch durch etw. niger concentrirte Säure hervorgerufen, wenn man sie in Oxyde gelinde erwärmt; letzteres muss in jedem Falle in reichlichem Ueberschusse vorhanden sein.

§ 178.

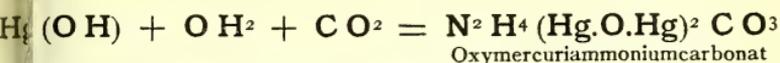
Gelbes Quecksilberoxyd. Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberoxyd ist amorph und von gelber bis rother Farbe. Durch Cobaltglas betrachtet, erscheint es scheinbar gelb, beim Erhitzen violett, nimmt aber in der Kälte wieder die rein gelbe Farbe an. In den oben erwähnten Versuchsbedingungen verhält es sich wie das krystallinische rothe Oxyd, unterscheidet sich aber von diesem sehr dadurch, dass es im Ganzen viel leichter veränderlich erweist. Schon dem bloßen Dargeboten, wird es schneller zu Oxydul oder Metall umgewandelt und verwandelt sich weit rascher in die entsprechenden Salze, wenn es mit Auflösungen anorganischer und organischer Säuren geschüttelt wird, z. B. mit Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure. Rothess Oxyd wird erst allmählich, besonders in der Wärme, angegriffen. Denselben Unterschied bieten die beiden Oxyde, besonders auffallend auch in dem Verhalten zu Jodsäure dar.

Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden Oxyden zu weissem Salze, aber schon bei einer Temperatur von 70° scheidet sich aus der Krystallmasse, welche das rothe Oxyd geliefert hatte, schwarzes metallisches Quecksilber aus, erst später auch aus dem Formiate des rothen Oxydes.

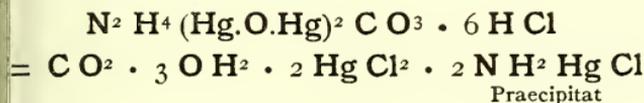
Trocknet man die Oxyde mit weingeistiger Sublimation ein, so liefert das gelbe Quecksilberoxyd weisse Oxyde, während das rothe Oxyd schwarze Verbindungen gibt.

Schüttelt man gelbes Oxyd mit starkem Ammoniak an, wird es graulichweiss, während sich das rothe selbst in der Wärme anfangs kaum verändert. Rothess sowohl als das gelbe Oxyd eignen sich aus einer Salmiaklösung Chlor an, so dass Ammoniak frei wird. Erwärmt man kleine Mengen der Oxyde mit concentrirter Salmiaklösung kurze Zeit, so wird das gelbe weiss oder doch weisslich. Die Entfärbung des rothen beruht auf der Bildung der durch Digestion mit Ammoniak leichter zu gewinnenden Verbindung $\text{NHg}^2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$. Diese mag als Ammoniumhydroxyd aufgefasst werden,

2H² vertreten sind durch Hg². Unter Wasser mit Kohlen-
handelt, geht sie in das Carbonat eines Diammoniums
prin die Stellen von 2 H² nunmehr durch (Hg.O.Hg)²
namen werden:



Da Carbonat liefert mit Salzsäure Quecksilberchlorid und
cipat (§ 289):



Da Sulfat des Oxymercuriammoniums N²H⁴(Hg.O.Hg)².S O⁴
eht beim Uebergiessen von Quecksilbersulfat mit Ammoniak
entlich krystallinisches Pulver. Andere Salze dieses
mercuriammoniums können nur in Verbindung mit gewöhn-
n Quecksilberoxydsalzen erhalten werden.

Prüfung. Beim Erhitzen darf das Quecksilberoxyd keine
ämpfe von Stickstoffdioxyd ausgeben und muss sich
essch ohne Rückstand verflüchtigen lassen. Auf Salpeter-
yd aber schärfer geprüft, indem man das Oxyd mit
g Wasser schüttelt und einige cc concentrirter Schwefel-
zu gibt; nach der Klärung lässt man eine gesättigte
vitollösung darauf fließen, und neigt das Rohr sehr
ei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine dunkel-
tte Zone. Mit dem Oxyde geschütteltes kaltes Wasser
Lauspapier nicht verändern oder höchstens nach einigen
ten die dem Quecksilberoxyd eigene schwach alkalische
tio darbieten. Beim Erwärmen mit Salpetersäure, Salz-
e, ssigsäure muss es sich leicht auflösen und sich auch
fre erweisen.

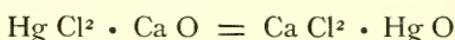
Acsert fein zerriebenes rothes Oxyd nähert sich in Be-
deFärbung etwas dem gelben, doch lässt sich letzteres
e z dem oben erwähnten abweichenden Verhalten er-
en.

Geschichte. Schon GEBER, einer der bedeutendsten
sch Chemiker, bereitete im VIII. Jahrh. rothes Oxyd
n hr langes Erhitzen des Quecksilbers; wegen dieser
ehrig ohne sichtbare Einwirkung eines andern Körpers
e selbe später als Mercurius *praecipitatus per se* be-
net RAMUNDUS LULLUS stellte das Oxyd im XIII. Jahr-
ert us dem Nitrat dar. BOYLE (1675) und CADET (1774)
ten darauf aufmerksam, dass das Oxyd ohne Reductions-

mittel schon durch Erhitzung allein metallisches Quecksilber liefert und PRIESTLEY entdeckte, von derselben Thatsache ausgehend, noch im gleichen Jahre den Sauerstoff.

§ 179. AQUA PHAGEDAENICA.

Nach Vorschrift der Pharmacopöen wird 1 Th. Quecksilberchlorid mit 300 Th. Kalkwasser geschüttelt. Das Quecksilber tauscht Chlor gegen Sauerstoff um und scheidet sich fein zertheiltes gelbes Oxyd aus:



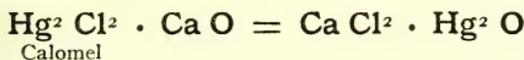
271 Th. Quecksilberchlorid bedürfen zur Zersetzung Calciumoxyd, auf 1 Th. des erstern also 0,207 Th. Calciumoxyd. Ungefähr 17° löst sich diese Menge Kalk in 160 Th. Wasser auf; 300 Th. richtig beschaffenen Kalkwassers werden sicher zur völligen Zersetzung des Sublimates genügen. Die Mischung muss noch nahezu die Hälfte des Kalkwassers unverändertem Zustande enthalten. Aus diesem würde bei Zutritt der Luft allmählich Calciumcarbonat absetzen, die Mischung nicht gut verschlossen aufgehoben würde. Abgesehen empfiehlt es sich auch deshalb nicht, die Aqua phagedaenica vorrätzig zu halten, weil das Quecksilber kein sehr lichtbeständiger Körper ist.

Die Benennung des Präparates bezieht sich auf die Wirkung das Geschwür.

Tropft man verdünnte Sublimatlösung zu überschüssigem Kalkwasser, so entsteht im ersten Augenblicke ein rein weißer Niederschlag (Oxychlorid oder Hydroxyd?) an der Berührungsfäche, der beim Schütteln sogleich verschwindet oder wird. Auf fernern Zusatz von Sublimat scheidet sich ein gelbes Oxyd aus. Lässt man Kalkwasser tropfenweise zu einer schüssiger gesättigter Sublimatlösung treten, so beobachtet man einen bräunlichen Niederschlag, der beim Umschütteln verschwindet. Vermuthlich besteht er aus einem der zahlreichen Oxychloride (z. B. Hg O , 2Hg Cl^2 ?) und wird durch Ueberschuss von Sublimat in ein im Wasser lösliches Oxychlorid verwandelt. Durch mehr Kalkwasser entstehen höhere Oxychloride, z. B. $(\text{Hg O})^6 \text{Hg Cl}^2$, welchen schliesslich durch noch mehr Kalkwasser das Chlor vollständig entzogen wird, dass zuletzt alles Quecksilber als Oxyd ausgeschieden wird.

Aqua phagedaenica nigra.

Pharmacopoea Germanica darzustellen durch genaues
von Calomel mit 60 Th. Kalkwasser. Zum Gebrauche
die Mischung jeweilen frisch bereitet und der schwere
schwarze Absatz durch Schütteln in der Flüssigkeit ver-
r besteht hauptsächlich aus Oxydul:



Th. Calomel erfordern 56 Th. Calciumoxyd, 1 Th. des
also $0,119$ Ca O. Diese Menge erfordert (vergl. bei
umhydroxyd § 173) mindestens 78 Th. Wasser zur Auf-
g, o dass die hier vorgeschriebenen 60 Th. Kalkwasser
sämtliches Quecksilberchlorür zu zersetzen vermögen.
Präparat ist also ein Gemenge von fein zertheiltem Oxydul
tw. Chlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser. Die Zer-
ng des Calomels durch das Kalkwasser erfolgt nicht so
rah; selbst bei einer unzureichenden Menge des letzteren
aangs die Flüssigkeit noch alkalisch.

Quecksilberoxydul entspricht folgender Zusammensetzung:

2 Hg	400	$96,15$
O	<u>16</u>	<u>3,85</u>
Hg² O	416	100,00

Es ist ein schwarzes geschmackloses Pulver von $10,69$
., wenn es durch überschüssiges Kalkwasser oder Aetz-
n als Calomel dargestellt wird. Die geringe Menge
ste ist nur lose gebunden; das Oxydul zerfällt durch
verhiedenartigsten Einflüsse leicht in Metall und Oxyd
gänglich in seine beiden elementaren Bestandtheile. Es
ga möglich, dass Quecksilberoxydul überhaupt in freiem
nd gar nicht besteht und jenes schwarze Pulver schon
Genge von fein zertheiltem Metall mit Oxyd ist. Schüt-
nar Calomel mit überschüssigem Kalkwasser, so gibt der
ewachene schwarze Niederschlag an verdünnte Salzsäure
Quecksilber ab. Enthielt das sogenannte Oxydul nicht
a Cyd, so muss es dnrrch die Salzsäure in Metall und
zlegt worden sein.

Beim Berührt man die Oberfläche des in einem Proberohre ent-
nen verdünnten Kalkwassers mit einem Glasstäbchen, das
ein verdünnten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat
ach befeuchtet ist, so entsteht ein weisser Niederschlag,

vermuthlich von Quecksilberoxydulhydrat (Mercuroxydul) welcher aber sofort braun (Mercur-Oxychlorür?) weiter in schwarzes Oxydul übergeht. Man kann sich in umgekehrter Weise von dem vorübergehenden Ansehen jenes weissen Niederschlages überzeugen, indem man Kalkwasser auf Mercuronitrat fließen lässt.

§ 180. BLEIOXYD. — LITHARGYRUM.

Darstellung. An der Luft erhitztes Blei verbräunt sich zu Bleioxyd, welches in grossem Masstabe bei dem Abtreiben von Werkbleies (vergl. bei Silber § 8 p. 23) erhalten wird. Bleioxyd schmilzt hierbei und erstarrt zu glänzenden Kristallen, *Bleiglätte*, welche je nach ihrer mehr oder weniger gelben bis gelbrothen Farbe als *Silberglätte* und *Goldglätte* unterschieden wird. *Massicot* heisst ein durch schwaches Glühen des Metalles dargestelltes, mehr gelbes und nicht krystallinisches Bleioxyd. Bei diesen Producten mechanischer Prozesse geht man nicht auf die Gewinnung reiner Oxydes aus; dasselbe kann von dem sehr häufig darin vorkommenden Kupferoxyd durch Digestion mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat befreit werden. Reines Bleioxyd erhält man durch gelindes Glühen des Carbonates, Nitrates oder Chlorides des Bleies.

<i>Zusammensetzung.</i>	Pb	207	92,8
	O	16	7,2
	Pb O	223	100,0

Eigenschaften. Schmilzt man Bleioxyd mit 6 Th. Wasserhydroxyd im Silbertiegel, so erhält man octaëdrische Kristalle des Bleioxydes, welche dem rhombischen System angehören; die Glätte zeigt nicht deutlich ausgebildete Kristallformen.

Das specifische Gewicht der Bleiglätte beträgt 9,2, sie färbt sich beim Erhitzen braunroth, schmilzt bei Rothhitze und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Die Härte der Glätte hängt namentlich auch mit der Art der Abtreibung zusammen; erhitzt man z. B. schön gelbrothe Schuppen Goldglätte über der Gasflamme im bedeckten Tiegel nahe zum Schmelzen, so sieht sie nach raschem Erkalten blass gelb aus. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich das Bleioxyd, doch schwieriger als das Metall. Das gelbe Oxyd sieht röthlich gelb aus und wird als „*Lithargyrum*“ bezeichnet.

„*isum*“ bezeichnet, wenn es sehr fein gemahlen und gering ist.

Kocht man Bleioxyd mit Wasser und filtrirt bei Siedhitze, so ist das Filtrat entschieden alkalisch und wird durch Schwefelwasserstoff bräunlich gefärbt; die äusserst geringe Menge des so erhaltenen Schwefelbleies senkt sich langsam ab.

Die kochend filtrirte wässerige Auflösung des Bleioxyds ist geschmacklos und lässt nach völligem Erkalten den geringsten Gehalt an letzterem in Form weisser Flöckchen von Hydroxydallenen, welche sich unter dem Microscop, zumal im polarisirten Lichte als zarte Nadelchen erweisen. Giesst man nach längerem Stehen das Wasser klar ab, so enthält es nur äusserst wenig Bleioxyd, dass es durch Schwefelwasserstoff nicht mehr angezeigt wird. Wohl aber nimmt ein höchst empfindliches Lakmuspapier immer noch eine schwache, aber erkennbare blaue Färbung an, wenn es mit diesem Filtrate in Berührung wird. Bleioxyd löst sich in ziemlicher Menge auf, wenn es in geschlossenem Rohre mit reinem ausgekochtem Wasser auf 170° erhitzt; nach dem Erkalten findet sich die Flüssigkeit mit weissem Hydroxyd belegt, welches ziemlich fest ist. Letzteres ($Pb^3 O^4 H^2 = 3 Pb O + O H^2$) entsteht auch in sehr geringer Menge durch längere Berührung von blankem Blei mit lufthaltigem reinem Wasser; bei längerem Stehen an Luft bildet sich auch Carbonat. Enthält das Wasser Kohlenwasserstoffe und Salze, so wirkt es auffallend weniger, so gut wie gar nicht auf das Metall, so dass Quellwasser durch Bleiröhren durchfließen kann, ohne bleihaltig zu werden. Erhitzt man ein Stück Blei mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser auf 170° , so bedeckt es sich mit weissem Hydroxyd, während gewöhnliches Quellwasser oder Brunnenwasser unter denselben Umständen das Metall kaum verändert; letzteres erscheint nur als geläufig, aber nicht weiss.

Vermischt man Bleiessig mit viel Ammoniak, so setzen sich nach einigen Stunden aus der klaren Lösung Krystallnadeln von Bleihydroxyd ab. Ebenso wird dasselbe ausgeschieden, wenn man gepulverte Glätte mit starkem Ammoniak einige Stunden in geschlossener Röhre auf 110° erhitzt wird; selbst bei langsamer Abkühlung nimmt jedoch das Hydroxyd nicht die Krystallform an.

Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht wasserfreies, krystallisirtes Bleioxyd, wenn man durch Ammoniak aus Bleiessig gefälltes Hydroxyd mit Ammoniak in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade einen Tag lang erwärmt.

Durch Glycerin und wässrige Lösungen von Gummi, Milchzucker, Traubenzucker und Rohrzucker besonders in der Wärme des Wasserbades, mehr Bleioxyd genommen, als von reinem Wasser. Die Filtrate sind bei Anwendung von Gummi und Rohrzucker farblos und gelblich, sofern die Einwirkung nur einige Stunden dauert, und das gelöste Oxyd ist bedeckt von einer weissen Schicht einer organischen Verbindung mit vorwaltendem Bleioxyd. Digerirt Glycerin von 1,20 sp. G. im Wasserbade mit fein getriebenem Bleioxyd, so setzt sich beim Erkalten krystallinische alkalisch reagirendes Hydroxyd am Glase fest. Schüttelt man Bleioxyd bei Wasserbadtemperatur mit Milchzucker oder Traubenzucker in concentrirter Lösung, so erhält man sein ein rothbraunes, nach Caramel riechendes Filtrat.

Das Bleioxyd verbindet sich beim Zusammenschmelzen leicht mit Kieselsäure zu Gläsern (Glasuren der Thonglaser). Es löst sich, ungeachtet seiner stark basischen Natur, in ätzenden Alkalien, sogar in Ammoniak (vergl. p. 483).

Prüfung. Zum pharmaceutischen Gebrauche dient die gemahlene Glätte, welche beim Zerreiben und Schmelzen leicht Kohlensäure aufnimmt. Wenn das Präparat nach dem Anreiben mit Wasser auf Zusatz von Salpetersäure braunlich wird, muss es durch gelindes Glühen, von Kohlensäure befreit werden. Diese Lösung prüft man durch Uebersättigung mit Ammoniak auf Kupfer und fällt einen andern verdünnten Theil mit Salpetersäure. Die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit darf bei gelindem dampfen und Glühen höchstens etwas Eisenoxyd hinterlassen. Manche Glätte enthält nicht unerhebliche Mengen metallischen Bleies, das bei kurzem Kochen der Waare mit Essigsäure zurückbleibt und sich ebenfalls erkennen lässt, wenn man die Lösung mit Oxyd mit Bleizuckerlösung oder mit Kalilauge digerirt. Häufig enthält die Glätte geringe Mengen von Kieselsäure, welche beim Auflösen derselben in Salpetersäure, Abdampfen und Trocknen zur Trockne und Auskochen mit Wasser zurückbleibt. findet sich nur äusserst selten in der Glätte. Bei der Verdampfung des Bleioxydes zu Bleiessig (siehe diesen § 291), sind die genannten Verunreinigungen, auch die nicht selten vorkommende Mennige, als unlöslicher Rückstand.

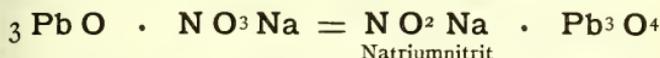
Geschichte. *Μολύβδαμα* bei DIOSCORIDES und Galien; PLINIUS bedeuteten bald Glätte, bald Bleiglanz (PbS); er kannte auch die verschiedenen Färbungen der Silberglätte und Goldglätte, welche in den Silberöfen entstehen und w

renutzung zur Pflasterbildung bekannt. DIOSCORIDES
 rahte bereits den Namen Lithargyrum. Die Anwendung
 Gtze zu Glasuren und Glasflüssen war schon im Alter-
 n wohl bekannt.

§ 181.

MENNIGE. — MINIMUM.

Erstellung. Mennige wird fabrikmässig gewonnen durch
 itze des Bleies auf mindestens 450°; Bleiglätte und Massicot
 enisch dazu nicht gut, wohl aber das lockere beim Glühen
 Blweisses bleibende Oxyd. In kleinerem Masstabe lässt
 ser schöne Mennige erhalten durch Glühen von Bleisulfat
 r Gtze mit Salpeter:



Zusammensetzung:

<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">3 Pb</td> <td style="padding-right: 10px;">621</td> <td style="padding-right: 10px;">90,66</td> <td></td> </tr> <tr> <td>4 O</td> <td>64</td> <td>9,34</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">b³ O⁴</td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">685</td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">100,00</td> </tr> </table>	3 Pb	621	90,66		4 O	64	9,34		b ³ O ⁴		685	100,00	oder	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">2 Pb O</td> <td style="padding-right: 10px;">446</td> <td style="padding-right: 10px;">65,1</td> </tr> <tr> <td>Pb O²</td> <td>239</td> <td>34,9</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">2 Pb O, Pb O²</td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">685</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">100,0</td> </tr> </table>	2 Pb O	446	65,1	Pb O ²	239	34,9	2 Pb O, Pb O ²		685			100,0
3 Pb	621	90,66																								
4 O	64	9,34																								
b ³ O ⁴		685	100,00																							
2 Pb O	446	65,1																								
Pb O ²	239	34,9																								
2 Pb O, Pb O ²		685																								
		100,0																								
<p>oder</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">3 Pb O</td> <td style="padding-right: 10px;">669</td> <td style="padding-right: 10px;">97,67</td> </tr> <tr> <td>O</td> <td>16</td> <td>2,33</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;"></td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">685</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="border-top: 1px solid black; padding-top: 5px;">100,00</td> </tr> </table>	3 Pb O	669	97,67	O	16	2,33			685			100,00														
3 Pb O	669	97,67																								
O	16	2,33																								
		685																								
		100,00																								

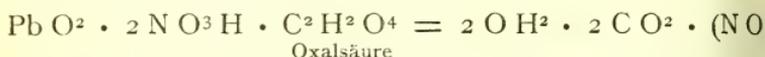
Ser häufig entspricht jedoch die Zusammensetzung der im
 esserdargestellten Mennige nicht genau diesen Zahlen; sie
 hält oft erheblich mehr als 65 pC Oxyd.

Eigenschaften. Die Mennige ist ein schön rothes Krystall-
 eron nahezu 9 spec. Gew. Es verdankt seiner Deck-
 t vielfache Anwendung zu Anstrichen, zu welchem Zwecke
 e mit Leinöl anreibt. Erhitzt zeigt die Mennige dunk-
 , zetzt fast schwarze Farbentöne und wird schliesslich
 er Entwicklung von 2¹/₃ pC Sauerstoff zu geschmolzenem
 en Oxyd. Lange Zeit dem Lichte ausgesetzt, verblasst sie
 rflächlich. Mit Eisessig gibt die Mennige eine farblose, mit
 her und Alcohol mischbare Lösung, aus welcher durch
 esserbraunes Hyperoxyd Pb O² gefällt wird, das sich auch
 on bei längerem Stehen der Lösung, rascher in der Wärme,
 cheit.

Durch Salpetersäure wird die Mennige in Nitrat
34,9 pC Hyperoxyd übergeführt:



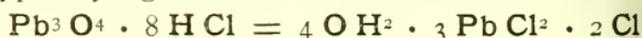
Fügt man aber gleichzeitig Oxalsäure, Zucker oder gar
andere leicht oxydirbare Körper bei, so wird das Hyperoxyd
reducirt, d. h. bei Gegenwart hinreichender Salpetersäure
falls in Nitrat verwandelt:



Durch wässriges Brom und Chlor oder geringere Mengen
der entsprechenden Wasserstoffsäuren wird ebenfalls Hyperoxyd
abgeschieden:



Bei einer grössern Menge Salzsäure wird Chlor frei
nicht Hyperoxyd gebildet:



Auch bei anhaltendem Kochen mit Aetzlauge wird
Mennige in Lösung gebracht, wenn man z. B. Milchzucker
oder Traubenzucker zugibt. Digerirt man sie damit auch
im Wasserbade, so entwickelt sich Caramelgeruch und
alkalische Flüssigkeit wird roth; bei Anwendung von
Zuckerlösung bleibt diese farblos und geruchlos.

Prüfung. Die Mennige muss sich im Wasserbade
auf einen geringen Rückstand in 20 Th. Eisessig auflösen
darf auf Zusatz von Aetherweingeist daraus nicht gefällt werden
5 Th. Minium, 1 Th. krystallisirter Oxalsäure mit 5 Th.
Salpetersäure von 1,185 gekocht und mit 50 Th. Wasser
dünn, müssen eine ungefärbte Lösung und nur wenig
Rückstand liefern, der zum Theil auch aus Bleioxalat bestehen

Geschichte. Minium bedeutete anfangs wohl ohne Unterschied
das rothe Bleioxyd und den Zinnober (s. Geschichte des
Zinnobers), so z. B. bei PLINIUS und DIOSCORIDES; blieb der Name
dem erstern Präparate, dessen Darstellung im XII. Jahrhundert
in Deutschland wohl bekannt war. Unter den italienischen
Einfuhrartikeln in Brügge 1380 auch Mennige vor. Ihre geringe
Haltbarkeit als Pigmentfarbe war der mittelalterlichen
Kunsttechnik wohl bekannt, auf ihre damals sehr allgemeine
Verwendung bei der Ausschmückung von Handschriften bezieht
sich der Ausdruck Miniatur.

BLEIHYPEROXYD. — PLUMBUM PEROXYDATUM.

Vorkommen. Als *Schwerbleierz*, Plattnerit, finden sich pseudomorphe eisengraue Krystalle dieses Oxydes, von 4 sec. Gew.

Darstellung. In kleineren Mengen erhält man Bleihyperoxyd indem man zu Bleiessig unter Umschütteln Bromdämpfe überlässt, in grösserm Masstabe durch reichlichen Zusatz netzklares Chlorkalklösung zu kochender Bleizuckerlösung.

Zusammensetzung.

Pb	207	86,6
2 O	<u>32</u>	<u>13,4</u>
Pb O²	239	100,0

Eigenschaften. In angegebener Weise erhält man das Hyperoxyd als dunkel röthlichbraunes Pulver von nahezu spG. Es ist sehr geneigt, seinen Sauerstoff an oxydirbare Körper abzugeben und wirkt trotz des geringen Gehaltes an Sauerstoff doch energisch oxydirend und erglüht oder verflammt beim Vermischen mit manchen organischen Stoffen. Durch Wasserstoff wird das Bleihyperoxyd schon bei 155° zu Bleioxyd reducirt; auch das Licht wirkt leicht in derselben Weise. In Essig ist das Hyperoxyd nicht löslich.

Im Wasser und Traubenzucker oder Milchzucker im Wasserbade zusammengestellt wird dasselbe zu missfarbigem Bleioxyd reducirt; bei Anwendung von Rohrzucker bleibt die Lösung ungefärbt, bei den erstern Zuckerarten wird sie gelblich. Caramelgeruch tritt in allen diesen Fällen auf. Digerirt man das Hyperoxyd im Wasserbade mit Aetzlauge, so verändert es sich nicht sichtlich, geht aber allmählich in Lösung, wenn man Rohrzucker oder Traubenzucker beifügt; im erstern Falle erhält man ein schwach gelbliches, im zweiten Falle ein dunkelbraunes Filtrat.

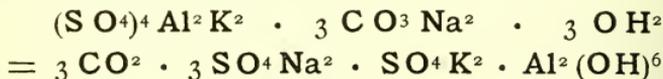
Beim Erhitzen geht das Bleihyperoxyd in Mennige, hierauf in Bleioxyd über.

Durch Einwirkung der Luft auf eine geschmolzene Mischung von Kaliumhydroxyd und Bleiglätte entsteht Bleihyperoxyd, das mit Kalium verbunden bleibt. Schmilzt man das Hyperoxyd selbst mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel, so entsteht, wie auch schon beim Kochen von Aetzlauge mit Bleihyperoxyd, dieselbe Verbindung, welche man in zerfliesslichen Rhomboëdern $Pb\text{CK}^2 + 3\text{O H}^2$ erhalten kann. Dieses Kaliumplumbat zerfällt mit mehr Wasser sehr bald in Hyperoxyd und Kali.

Geschichte. SCHEELE hatte schon gefunden, dass Men durch Clorwasser braun gefärbt, d. h. in Hyperoxyd überführt wird.

§ 182. THONERDEHYDRAT. — ALUMINIUM HYDRICUM

Darstellung. Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat, wird durch Fällung aus Alaunlösung mittelst Sodalösung erhalten. Die Zersetzung verläuft je nach den Verhältnissen und der Temperatur verschieden. Sehr wenig Soda erzeugt in verdünnter Lösung einen durch Umschütteln verschwindenden Niederschlag. Ueberschuss von Soda wirkt fast gar nicht lösend auf den Niederschlag. Derselbe enthält etwas Kohlensäure als Aluminiumcarbonat gebunden, welches aber bei Anwendung einer concentrirten Alaunlösung die Kohlensäure grösstentheils entweicht lässt. In der Wärme wird schliesslich nur Thonerdehydrat erhalten und alle Kohlensäure ausgetrieben:

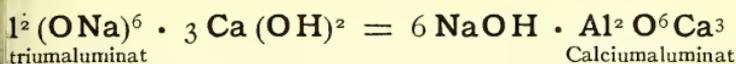


Das Moleculargewicht des krystallisirten Alauns ist = 900, das der Soda = 286, wonach auf 10 Th. Alaun 9,04 Th. Soda kommen; Alaun und Soda werden mit je 100 Th. Wasser gekocht, erhitzt, nach und nach unter Rühren zusammengemischt und nöthigenfalls noch Soda bis eben zu deutlich alkalischer Reaction beigefügt.

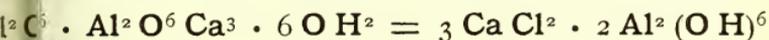
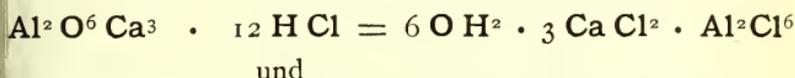
Man lässt die gallertartige Thonerde absitzen, giesst darüber stehende Flüssigkeit weg und wiederholt dieses Absitzen und waschen noch mehrmals, bringt den Niederschlag dann erst durch ein Filtrum und wascht ihn am besten mittelst der Wasserluftpumpe vollständig aus, was nur langsam von Statten geht. Wenn die äusserste Reinheit, auch Abwesenheit von Spuren der Alkalien erfordert wird, so löst man die Thonerde in verdünnter Salzsäure auf und fällt aufs neue mit nicht übergeschüssigem Ammoniak bei Siedhitze. Das Austrocknen muss anfangs in gelinder Wärme vorgenommen und durch öfters Umrühren des Niederschlages befördert werden. Nachdem die Austrocknung so weit fortgeschritten ist, dass er sich vom Filtrum oder Colatorium bequem abheben lässt, wird er bei 100° vollends getrocknet und dann gepulvert.

Fabrikmässig gewonnenes Aluminiumhydroxyd dient als Mittel zur Entfärbung von Zuckersaft und wird aus der im Alaun erwähnten Natriumverbindung desselben dargestellt,

man Kalkbrei zusetzt, wodurch unlösliches Calciumaluminat fällt wird:



Der Niederschlag wird gewaschen, in Salzsäure aufgelöst und die Flüssigkeit mit einer neuen Menge Calciumaluminat versetzt:



Zusammensetzung.

2 Al	54,8		Al ² O ³	102,8	65,6
OH	<u>102,0</u>	oder	3 OH ²	<u>54,0</u>	<u>34,4</u>
Al ² (OH) ⁶	156,8		Al ² O ³ 3OH ²	156,8	100,0

Eigenschaften. Bei unsorgfältigem Trocknen bildet das Thonerdehydrat harte gummiartige gelbliche Klumpen, bei richtiger Behandlung ein lockeres, weisses, geschmackloses, an der Zunge stark anhaftendes Pulver, ohne Wirkung auf Lakmus. In Säuren löst es sich langsam auf, doch ohne dieselben zu neutralisiren; frisch gefällt und noch feucht ist die Thonerde unlöslich in Aetzkali, Aetznatron, auch in Aethylamin (NH² C²H⁵), nach tagelangem Verweilen in siedendem Wasser verliert es die Löslichkeit in Säuren und Alkalien und wird wasserunlöslich (Al²O⁵H⁴ = Al²O³, 2OH²?). Von Ammoniak wird Aluminiumhydroxyd selbst bei 100° in geschlossenem Rohre nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Von 130° an verliert es selbe sein Wasser; war die Temperatur nicht viel höher gesteigert worden, so nimmt das Oxyd unter Erhitzung wieder Wasser auf, wenn man es befeuchtet und löst sich leicht in Säuren. Sehr stark geblühte Thonerde hingegen erstarrt mit Wasser nicht wieder und wird von den Säuren nur sehr langsam aufgelöst.

Das Kaliumbisulfat, Aetzkali oder Aetznatron im Silbertiegel geschmolzen, liefert die Thonerde eine in Wasser lösliche Masse selbst beim Glühen mit Kaliumcarbonat, leichter mit Natriumcarbonat, entstehen unter Kohlensäureentwicklung die entsprechenden Thonerdeverbindungen, Aluminate, welche sich an sich allerdings langsam in Wasser lösen.

Im Gegensatz zu diesem amorphen Aluminiumhydroxyd kann man es in krystallinischen in Säuren wenig löslichen Körnern erhalten, wenn concentrirtes Kali mit Thonerde gesättigt und längere Zeit stehen gelassen wird; durch langsamen

Zutritt von Kohlensäure wird die Abscheidung dieses Hydrats begünstigt. In Krystallen des hexagonalen Systems findet das Hydrat $\text{Al}^2(\text{OH})^6$ als *Hydrargillit* (Gibbsit) sehr selten in Brasilien und im Ural. Das gleichfalls krystallisierte Hydrat $\text{Al}^2\text{O}_4\text{H}^2$ oder $\text{Al}^2\text{O}_3, \text{OH}^2$ ist im Mineralreiche unter dem Namen *Diaspor* vorhanden; es widersteht den Säuren.

Andererseits kann man durch Dialyse (siehe bei Ferrum oxydatum dialysatum § 186) und durch sehr langes Erhitzen einer Lösung von basischem Aluminiumacetat, welche $\frac{1}{2}$ pC Al^2O_3 enthält, eine in Wasser gelöste Thonerde darstellen, die sich allerdings nicht lange hält.

Thonerde oder nicht schmelzende aluminiumreiche Verbindungen mit Cobaltnitrat befeuchtet und geglüht nehmen eine schön blaue Farbe an, eine Reaction, welche aber auch bei gewissen thonerdefreien Phosphaten eintreten kann.

Prüfung. Das Thonerdehydrat darf an heisses Wasser nichts abgegeben und ihm keine Reaction mittheilen, es löst sich hingegen schon in Essigsäure ohne Brausen, sowie auch in Natronlauge leicht auflösen. Die saure Lösung ist auf Sulfid der Schwermetalle, des Baryums und Calciums und auf Schwefelsäure zu prüfen. Kali und Natron würden meist als Carbonate schon bei der Auflösung in Säure zu erkennen sein. Je saurer die Lösung ist, desto leichter sind sie zu entdecken, wenn das Thonerdehydrat in möglichst wenig Säure gelöst, verdünnt und kochend heiss mit Ammoniak gefällt wird. Filtrat und Waschwasser enthalten die fixen Alkalien oder ihre Salze. Der richtige Wassergehalt ist durch wiederholtes Glühen nachzuweisen.

Geschichte. WALTER CRUM stellte 1853 durch Zersetzen des Aluminiumacetates, GRAHAM 1861 durch Dialyse (vergl. Ferrum oxydatum dialysatum) lösliche Thonerde dar. Vgl. ferner Geschichte des Alauns.

§ 183. MANGANHYPEROXYD.

Vorkommen. Reines Manganhyperoxyd findet sich in Nassau, Hessen, Thüringen (Ilmenau), Sachsen (Johann-Georgenstadt), am Harz, in Mähren u. s. w. als *Pyrolusit* oder *Werra braunstein*. Derselbe krystallisiert, sehr gewöhnlich pseudomorph in Säulen des rhombischen Systems; härtere, hellere, kürzere Prismen werden als *Polianit* unterschieden. Ausserdem findet sich der Pyrolusit oft massenhaft auch faserig und dicht, letzterem Falle gewöhnlicher als *Braunstein* bezeichnet.

Gauer Braunstein oder in krystallisirter Form *Manganit*, Manganhydroxyd $Mn^2O^4H^2 = Mn^2O^3, OH^2$ oder MnO^2H , wie er immer amorphe *Psilomelan* sind gewöhnliche Bestandtheile des Pyrolusits und Braunsteins. Der Psilomelan besteht im grossen Theil aus Manganverbindungen des Baryums oder Strontiums, entspricht aber vielleicht in reinsten Form der Formel $MnO, MnO^2 + OH^2$. Sehr häufig ist der Braunstein, von allen Manganerzen abgesehen, auch mit andern Mineralien gemischt.

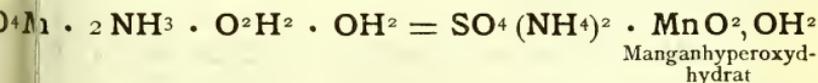
Deutschland fördert jährlich etwa 35 Millionen k Braunstein in verschiedenen Sorten, sehr beträchtliche Mengen der Tiefenerde liefert besonders Hessen-Nassau.

In der nähern und weitem Umgebung von Giessen, besonders in der Lindener Mark, zu Leisa bei Battenberg, bei Bad Nauheim, Wetzlar, bis Limburg an der Lahn gibt es eine grosse Zahl kleiner Gruben auf Braunstein. Die Manganerze, zum Theil manganreiche Eisensteine, finden sich in Nestern der Gänge, letztere z. B. in der Lindener Mark von wenigen Fuss Tiefe bis zu einigen Klaftern Mächtigkeit in sehr geringer Tiefe in eisenhaltigem Thon, so dass nur Tagbau stattfindet. Manche Stücke enthalten über 90 pC Hyperoxyd; man stellt nach Verlangen eine Waare von bestimmtem Gehalte, 50 bis 90 pC, her.

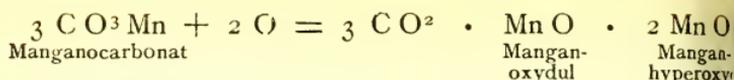
In neuerer Zeit ist sehr viel Braunstein aus Huelva am Südpole von Cadix, dann auch aus dem Caplande und Neu-Seeland abgebaut worden.

Bei an Bord des „Challenger“ 1875 unternommenen Sondirungen im Ocean, z. B. zwischen den Azoren und Bermudas und im Stillen Ocean unweit Australiens, lehnen, dass Braunsteinkugeln auf dem Meeresgrunde sehr häufig vorkommen.

Manganhyperoxyd lässt sich künstlich darstellen durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu einer angesäuerten, verdünnten Lösung von Manganoxydulsalz. Neutralisirt man nach vorheriger Digestion mit Ammoniak, so fallen schwarze Flocken von Manganhyperoxydhydrat nieder, z. B.:



Erner wird aus Manganosalz durch Chlorkalklösung das Manganoxydhydrat $(MnO^2)^2OH^2$ gefällt und Hyperoxyd lässt sich gleichfalls erhalten durch Behandlung des Manganoxydes Mn^2O^3 (*Manganit*) oder des Manganomanganites $Mn^2O^3MnO = Mn^3O^4$ (*Manganannit*) mit Salpetersäure, sowie durch Erhitzen des Manganocarbonates auf 300°:



Das Manganoxydul kann leicht durch verdünnte S. weggenommen werden.

Zusammensetzung des Hyperoxyds:

Mn	55	63,2
2 O	32	36,8
Mn O²	87	100,0

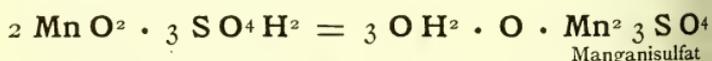
Eigenschaften. Pyrolusit und Polianit sind eisengraue metallglänzend, von 4,7 bis 5,1 spec. Gew., ein schwarzes färbendes Pulver gebend. Pyrolusit ist ungefähr von der Härte des Steinsalzes, Polianit beinahe so hart wie Quarz. Der Pyrolusit scheint aus Polianit oder Manganit hervorgegangen zu sein. Das künstlich dargestellte Manganhyperoxyd ist ein schwarzes oder braunschwarzes Pulver, das auf nassem Wege erhaltene enthält Hydratwasser.

Erhitzt man das Manganhyperoxyd zum Rothglühen, verliert es 12,3 pC Sauerstoff und lässt braunes oder braunes Oxyduloxyd zurück: $3 \text{ Mn O}^2 = \text{Mn}^2 \text{ O}^3, \text{ Mn O}$.

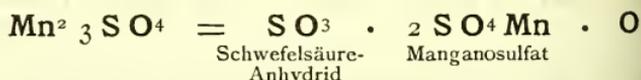
11,7 g Hyperoxyd geben unter diesen Umständen 1 pC Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometer.

Im Kohlentiegel heftig geglüht, verliert der Pyrolusit 18 pC Sauerstoff und hinterlässt Oxydul Mn O.

Von concentrirter Schwefelsäure wird Manganhyperoxyd in der Kälte nicht angegriffen, bei längerer Digestion im Wasserbade, rascher bei 100 bis 140°, unter Sauerstoffentwicklung in Mangansulfat übergeführt:



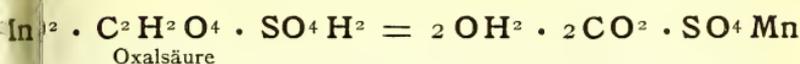
Die Auflösung erscheint im Tageslicht sehr stark schön violett, bei künstlicher Beleuchtung mehr braunroth. Erhitzt man sie auf 160° und höher, so entfärbt sie sich unter Sauerstoffentwicklung:



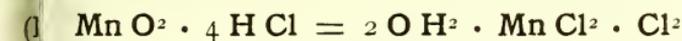
Auf Zusatz von Wasser geht die violette Farbe des Mangansulfates unter Sauerstoffentwicklung in blasses Roth, nuthlich von einer Spur Uebermangansäure herrührend, über.

Das Manganhyperoxyd löst sich bei Gegenwart von löslichen oxydirbarer organischer Körper schon in verdünnten Säuren.

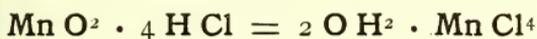
t auf, z. B. in Schwefelsäure unter Vermittelung der Säure:



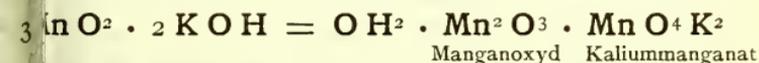
Mit erwärmter Salzsäure entwickelt das Hyperoxyd Chlor:



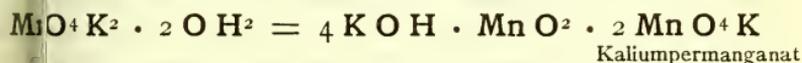
In der Kälte entsteht vermuthlich Tetrachlorid, welches in der Wärme Chlor ausgibt:



Das Tetrachlorid kann nicht isolirt werden, wohl aber das grüne $\text{Mn Cl}^2 + 4 \text{O H}^2$ in Krystalltafeln. — Das Hyperoxyd ist das einzige der zahlreichen Manganerze oder Manganoxyde, welches in schmelzendes Kaliumhydroxyd eingetragen ohne weitere Manganäuresalze liefern kann:



Die grüne Schmelze gibt das Manganat an Wasser ab, welches alsbald in Kaliumpermanganat, Hyperoxyd und Kali fällt, besonders wenn man ansäuert:



Letzteres löst sich mit rother Farbe auf.

Prüfung. Braunstein wird häufig zur Darstellung von Sauerstoff verwendet, wobei organische Stoffe sich entzünden. Auf derartige Beimischungen wird das Hyperoxyd durch Cihen einer kleinen mit Sorgfalt auszuwählenden Durchschnittsprobe in einer Glasröhre oder Retorte untersucht; man überzeugt sich, dass weder Verbrennung eintritt, noch Kohlenre entwickelt wird. Zum Zwecke der Bereitung des Sauerstoffes wird das Manganhyperoxyd häufig in der Art benutzt, dass man es mit Kaliumchlorat (siehe dieses) vermischt und in diesem Falle ganz besonders könnte die Gegenwart organischer Stoffen zu lebensgefährlichen Explosionen führen. Dasselbe gilt auch im höchsten Grade mit Bezug auf Schwefelantimon, welches schon in der Kälte beim Zusammenreiben mit Kaliumchlorat verpufft. Die sp. G. des Schwefelantimon und des Braunsteins fallen nahe zusammen und ebenso

die Farbe beider Körper, so dass Verwechslung und Vermischung derselben schon vorgekommen ist und Unglücke zur Folge hatte. Schwefelantimon würde durch Schwefelwasserstoff in der Lösung gefunden werden, welche man durch Kochen des betreffenden Braunsteins mit Salzsäure erhält.

Sehr häufig enthält der Braunstein Calciumcarbonat, welches sich beim Schütteln desselben mit Wasser und Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu erkennen gibt.

Die Werthbestimmung des Braunsteins, d. h. die Aufklärung seines Gehaltes an Hyperoxyd, kann in sehr verschiedener Art, sowohl durch Gewichtsanalyse als auch auf volumetrischen Wege geschehen. Von grösster Wichtigkeit ist in jedem Falle die Herstellung einer auf das feinste gepulverten Probe, die zuverlässig die durchschnittliche Beschaffenheit der Probe darstellt. Die Gewichtsanalyse gründet sich auf die Zersetzungsgleichung (I), aus welcher sich ergibt, dass ein Hyperoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, die Entwicklung von 3,00 g Kohlenstoffgas veranlassen. Würde man also statt 2,966 g dreimal so viel Braunstein in Arbeit nehmen, so müssten diese 0,989 g Oxalsäure die Zersetzung einen Gewichtsverlust von 100 cg ergeben, das Mineral reines trockenes Hyperoxyd wäre. Ist dieses nicht der Fall, so wird durch die Anzahl Centigramme der Probe der Gehalt an Hyperoxyd ausgedrückt. Aus practischen Gründen ist es jedoch besser, 2,966 der durch Trocknen bei 120° C hygroskopischem Wasser befreiten Waare zu nehmen. Man den Verlust an Kohlensäure ausdrückenden Centigramme mit 3 dividirt stellen dann ihren Procentgehalt dar. Man gibt die Probe mit 35 cc Wasser in ein Gläschen, dessen durchbohrten Kork eine weitere Röhre (a) und eine engere (b) trägt. Die Röhre (a) die mit kleinen Bimssteinsplintern gefüllte Röhre (a) giess man 5 cc concentrirte Schwefelsäure, um zunächst etwaige Carbonate zu zersetzen und die Kohlensäure durch die Erhitzung der Flüssigkeit grösstentheils auszutreiben. Um dieselbe vollständig zu beseitigen, saugt man an dem mit einem Kautschukschlauch versehenen Röhrchen (b), welches beinahe auf den Grund der Zersetzungsflasche reicht, Luft durch dieselbe. Bei den pharmaceutischen Zwecken vorzugsweise zu wählenden Pyroxyden soll ein Carbonatgehalt nicht vorkommen. 2,966 g Hyperoxyd entsprechen 4,3 g krystallisirter Oxalsäure, welche in ein Röhrchen (c) von solcher Form gewogen werden, dass letzteres aufrecht in der Zersetzungsflasche steht, während man sie mit Wasser wäscht, wobei das Röhrchen (b) verstopft wird. Nunmehr wird der ganze Apparat gewogen, dann so geneigt, dass (c) umgedreht wird, worauf die Zersetzung beginnt und durch vorsichtige Er-

Umschütteln zu Ende geführt wird. Nach dem Erkalten wird die Kohlensäure in der Flasche durch Entfernung, der Gewichtsverlust ausgemittelt und daraus abgeleitet.

Zur Massanalyse lässt sich der Hyperoxydgehalt am besten auf Grund der oben angeführten Zersetzungsart (II) bestimmen. Bringt man Manganhyperoxyd mit einer Jodkaliumlösung zusammen, so wird letztere zum Theil durch Chlor zersetzt und das ausgeschiedene Jod mit gelber Farbe vom Jodkalium in Auflösung behalten. Für jeden At. Chlor wird ein At. Jod verdrängt und dieses lässt sich mittelst Natriumthiosulfat (siehe § 220) messen. Man misst 35 g Braunstein mit 8 g concentrirter Salzsäure, welche das Chlor in eine Jodkaliumlösung, welche 34 g im Liter enthält. Wenn die Chlorentwicklung aufhört, leert man die Flüssigkeit in eine grössere Flasche, kocht das Mineral mit etwas frischer Salzsäure und fängt die Dämpfe in einer Jodkaliumlösung auf, welche sich gelb färbt, so dass sich Chlor übergeht. Der jodhaltigen Flüssigkeit wird ein Theilmal-Auflösung von Natriumthiosulfat (24,8 g im Liter) zugesetzt bis vollständige Entfärbung eintritt. Die Anzahl der erforderlichen Cubik-Centimeter drückt den Procentgehalt des Braunsteins aus.

Wenn man Eisenoxydul enthaltende Braunsteinsorten nach der oben erwähnten Methode prüft, so wird ein entsprechender Theil des Chlors zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht. Durch diese Analyse nicht gefunden. Zu practischen Zwecken kommt dieser Umstand in so fern weniger in Betracht, als es sich beim Braunstein meist eben darum handelt, zu entwickeln, wie viel Chlor er zu entwickeln vermag.

In der Grossindustrie finden Manganerze von 50 bis gegen 90 pC Hyperoxyd Verwendung; im pharmaceutischen Laboratorium sollte reiner Pyrolusit oder doch nur solche Braunsteinsorten genommen werden, welche mindestens 70 pC Hyperoxyd enthalten.

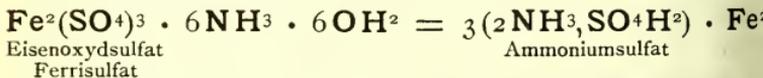
Geschichte. Durch Manganoxyd violettrothe Gläser und Porzellan geblieben werden in altägyptischen Denkmälern getroffen, wie Plinius an, dass Magnesia, worunter Manganerze zu verstehen sind, bei der Glasbereitung diente. Er verwechselte sie mit wohl den als Magnes bekannten Magnetstein. Im XIII Jahrhundert verstand ALBERTUS MAGNUS unter dem Namen Magnesia den Braunstein. Dieser letztere Ausdruck findet sich bei BASILIUS VALENTINUS im XV. Jahrhundert und folgten die Bezeichnungen Mangadesum, Manganesa, Man-

ganense. Die Manganerze wurden zu den Eisenerzen g bis POTT 1740 zeigte, dass sie nicht wesentlich Eisen en und SCHEELE 1774 die Eigenthümlichkeit des ihnen zu C liegenden Metalles feststellte. Dasselbe wurde durch GA gleichen Jahre reducirt. Die reichhaltigen Lager vo grossen Theil sehr guten Manganerzen in der Lindener bei Giessen sind erst seit 1841 zur Verwerthung gelangt 1860 ist die Ausbeutung bedeutend zurückgegangen, zur wegen überseeischer Concurrrenz, zum Theil wegen der V belebung des Braunsteins in den Fabriken (vergl. bei kalk).

§ 184. EISENHYDROXYD. — FERRUM OXYDATUM HYDRICUM FUSCUM.

Vorkommen. Die Mineralien Eisenglanz, Rotheisenblutstein, Martit sind wasserfreies Eisenoxyd; wasserlöslich kommt in verschiedenen Formen in der Natur noch meist oft massenhaft vor; jedoch am seltensten das Hydrat Ferrum als *Limnit*.

Darstellung. Man erhält dieses, dem Thonerde entsprechende Ferrihydroxyd durch Zersetzung eines Ferrum mit Ammoniak oder Aetzlauge, z. B. aus dem Sulfat:



Die nach Pharmacopoea Germanica dargestellte Aufw des Eisenoxydsulfates (§ 317) enthält 28,157 pC des Salzes Ammoniak 10 pC NH³ . 100 Theile der Eisenlösung erl daher nach obiger Gleichung 72,85 Th. Ammoniak, statt v in Wirklichkeit mindestens 73 zu nehmen sind. In B der gallertartigen Beschaffenheit des zu fällenden Hydr muss die Sulfatlösung auf das fünffache, das Ammonia das dreifache Gewicht verdünnt werden, wodurch au gleich eine beträchtlichere Erwärmung der Flüssigkeit Zusammenmischen vermieden wird. Man lässt den Nieder absitzen, zieht die darüber stehende klare Salzlösung ab den erstern mit destillirtem Wasser auf, beseitigt dieses der Klärung wieder und fährt so fort, bis das Waschl nur noch wenig Ammoniumsulfat enthält, worauf der N schlag auf einem Colatorium oder Filtrum vollends gew wird, was ohne Anwendung der Wasserluftpumpe oft sehr dauert. Hierbei wird das Hydroxyd allmählich bedeutend

so dass man es umstechen muss, um es dem Wasser zu-
 icht zu machen. Schliesslich wird es gepresst und bei
 is 0° getrocknet.

Zusammensetzung.

2 Fe	112	52,3				
6 O	96	44,9	oder	Fe ² O ³	160	74,8
6 H	6	2,8		3 O H ²	54	25,12
OH ⁶	214	100,0		Fe ² O ³ , 3 OH ²	214	100,0

Eigenschaften. Das Präparat, *Ferrum oxydatum fuscum*
 Pharmacopöen, ist ein amorphes, braunes, geschmackloses
 Pulver, das jedoch nur bei obigem Verfahren in gewünschter
 Reinheit und mit dem vollen Wassergehalte gewonnen wird.
 Bei der Fällung aus heisser Lösung, wie auch ganz be-
 sonders beim Trocknen in höherer Temperatur entstehen wasser-
 reiche Hydrate, ebenso verliert die Verbindung Fe²(OH)⁶, lange
 Zeit Wasser liegend, 3 OH und geht, besonders bei
 Abkühlung, in krystallinisches rothes Hydrat Fe² (O H)³
 über. Bei tagelangem Verweilen in siedendem Wasser entsteht
 das Hydrat (Fe² O³)² O H², *Turgit* der Mineralogen. Diese
 rareren Ferrihydroxyde sind in Säuren weit weniger lös-
 lich als das Hydrat Fe² (O H)⁶, zum Theil ganz unlöslich. Letz-
 teres verliert, nachdem es in gewöhnlicher Temperatur getrock-
 net, bei 100° langsam die Hälfte des Wassers und hinter-
 bleibt bei gelindem Glühen in Säuren leicht lösliches Oxyd;
 bei gelüht ist es in Säuren schwer löslich.
 Das Hydrat löst sich mit Leichtigkeit in Säuren auf, ohne
 zu neutralisiren. Wird 1 Mol. desselben, Fe² (O H)⁶, in
 HCl oder NO³ H gelöst, so sind diese Auflösungen des
 Eisenchlorides und Nitrates im Stande, nach und nach
 sehr viel Ferrihydroxyd aufzunehmen (vergl. Eisenchlorid).

Prüfung. Wichtiger als die Bestimmung des Wasser-
 gehaltes, welcher nach obigen Thatsachen leicht etwas vermin-
 dert sein kann, ist die Prüfung auf die Löslichkeit des Präpa-
 rates in wässrig verdünnten Säuren. Selbst in Essigsäure muss
 es sich rasch und vollständig, ohne starkes Aufbrausen, lösen;
 eine geringe Menge Kohlensäure nimmt das Eisenhydroxyd
 rasch auf, selbst wenn es ganz richtig beschaffen ist.
 In Wasser gibt das Eisenhydroxyd meist Spuren von Alkali-
 reaction ab oder reagirt wohl schon auf befeuchtetem Lakmus-
 papier alkalisch, wenn es mit Natron oder Kali, statt mit Am-
 moniak gefällt war.

Die Auflösungen in Säuren sind auf Salzsäure, Schwefelsäure und auch auf Ammoniak zu prüfen, welches leicht, selbst von trockenem Eisenoxyd, aufgenommen zurückgehalten wird. Endlich soll das Präparat auch nicht oxydul und ausser Eisen nicht andere Metalle enthalten.

Geschichte. Der Name *Crocus martis*, worunter das Mittelalter bis in das vorige Jahrhundert rothes Eisen verstanden wurde, findet sich schon im VIII. Jahrhundert in lateinischen Uebersetzungen arabischer Schriften; auch das Stein war damals bekannt. Später legte man besonders durch Calcination des Vitriols erhaltenen Oxyde den Namen *Colcothar* oder *Caput mortuum* bei. Alle diese Namen beziehen sich auf wasserfreies Oxyd. Die Verschiedenheit des Oxyds und Oxyds wurde zuerst 1777 durch SCHEELÉ hervorgehoben und 1807 durch PROUST festgestellt.

Crocus martis aperitivus hiess seit Ende des XVIII. Jahrhunderts ein hydrathaltiges Eisenoxyd, z. B. bei STAHL

§ 185. ARSEN-GEGENGIFT. — ANTIDOTUM ARSENICUM.

Die arsenige Säure verbindet sich begierig mit Eisenhydroxyd zu dem amorphen basischen Salze $2 \text{Fe} \text{A} + 3 \text{Fe}^2 \text{O}^3 + 5 \text{O} \text{H}^2$, welches in feuchtem Zustande dem Eisenhydroxyd ähnlich sieht und beim Trocknen eine schwarze Masse darstellt, welche ein gelbes Pulver gibt.

Dasselbe entsteht, wenn z. B. essigsäures Eisen mit arsenigsaurem Natrium oder mit arseniger Säure in wässriger Lösung zusammengebracht wird, aber auch, wenn statt des Eisensalzes nur das Hydroxyd vorhanden ist.

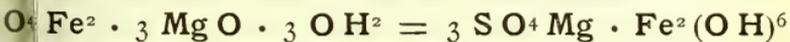
BUNSEN und BERTHOLD zeigten 1834, dass arsenigsaures Eisen durch einen Ueberschuss von frisch gefälltem Eisenhydroxyd vollständig in jene in mässig verdünnten Säuren unlösliche Verbindung übergeführt und daher unschädlich gemacht wird. Salze und freie Alkalien beeinträchtigen die Bildung des Eisenschlages nicht, so dass BUNSEN und BERTHOLD das Eisenhydroxydhydrat als Gegengift bei Arsenikvergiftung empfahlen. Die Wirkung des Hydrates ist nur dann sicher und augenblicklich, wenn es in reichlicher Menge gegeben wird, seinen natürlichen Wassergehalt besitzt und amorph ist; es darf also nicht aufbewahrt und weder höherer Temperatur, noch dem Lichte ausgesetzt gewesen sein. Richtig beschaffen verbindet es nicht nur mit gelöster, sondern auch mit feinpulveriger

arseniger Säure. Da sich jene Veränderungen, welche Wirksamkeit dieses Gegengiftes beeinträchtigen, der Beobachtung leicht entziehen, so müsste dasselbe in den seltenen Fällen, wo es zur Anwendung kommen soll, jedesmal frisch bereitet werden können, was thatsächlich unausführbar ist.

Seit 1846 wurde man darauf aufmerksam, dass der leicht lösliche Magnesia ebenfalls das Vermögen zukommt, gelöste arsenige Säure aufzunehmen und mit derselben eine unlösliche Verbindung einzugehen. Auch das officinelle Magnesiumcarbonat geht, obwohl etwas langsam, der Arsenigsäurelösung beim Schütteln alles Arsen.

Der Apotheker FUCHS in Wien verband die Wirkung des Ferrisulfids und der Magnesia, indem er 1850 empfahl, die Auflösung von Ferrisulfat im Augenblicke des Bedarfs mit Magnesia zuzusetzen und nun das Gemenge von Eisenhydrat, Ferrisulfat und Magnesia als Gegengift nehmen zu lassen. Durch diese Verbindung werden nicht nur freie arsenige Säure und arsenige unlösliche Verbindungen übergeführt, sondern auch auch aus ihren Salzen abgeschieden. Man verdünnt 60 Th. officinellen Ferrisulfatlösung mit 120 Th. möglichst kaltem Wasser, reibt 7 Th. Magnesia mit 120 Th. Wasser zum Brei an und fügt allmählich unter Abkühlung und kräftig schüttelnd Magnesia der Eisenlösung bei. Würde man Temperaturerhöhung eintreten lassen, so könnte das Eisenhydroxyd in dem oben erwähnten, weniger rasch wirkenden Zustande überzugehen beginnen. Werden entsprechende Mengen Eisenflüssigkeit und Magnesiabrei neben einander getrennt vorräthig gehalten, so kann die Mischung in bester Beschaffenheit jeden Augenblicke dargestellt werden.

Nach der Gleichung:



oder durch 7 Th. Magnesia 23,33 Ferrisulfat zerlegt; diese Menge enthält nach § 317 in 81,66 Th. Ferrisulfatlösung. Von dieser Lösung müssen 60 Th. davon genommen werden, so ist ein Ueberschuss von Magnesia in dem Gemenge vorhanden, was für die beabsichtigte Verwendung zweckmässig genügt werden muss.

§ 186. LÖSLICHES FERRIHYDROXYD. — FERRUM OXYD
SACCHARATUM.

Manche, besonders nichtflüchtige organische Stoffe, z. B. Z Gummi, Weinsäure, Citronsäure, auch Glycerin, verhindern die Fällung des Eisenhydroxydes aus den Lösungen der Salze, wenn man sie mit Ammoniak, Natron oder Kali verwendet. Die in Wasser lösliche Verbindung des Eisenhydroxyds mit Zucker lässt sich in folgender Art erhalten. Man löst einen dünnen Eisendraht in der eben erforderlichen Menge Salzsäure von $1,20$ sp. Gew., concentrirt die Flüssigkeit auf $1/2$ und löst darin 6 Th. Zuckerpulver auf. Andererseits wird 6 Th. Zucker in 5 Th. concentrirter Ammoniakflüssigkeit $O_{,925}$ ($= 20$ pC Gehalt an NH^3) aufgelöst und nach und nach zu der Eisenlösung gegossen, wodurch ein gallertartiger Niederschlag erhalten wird, welcher sich nach häufigem Schütteln klar löst. Setzt man alsdann das vierfache Volumen Wasser oder Weingeistes dazu, so fallen Flocken nieder, die auf ein Filtrum oder Colatorium gesammelt, mit Weingeist gewaschen und gepresst, an der Luft etwas getrocknet und mit gleichviel Zucker zur trockenen Masse zerrieben werden. In dieser Schicht sehr gelinder Wärme ausgesetzt, verliert das Präparat das Ammoniak und bleibt in kaltem Wasser zu einer tiefrothen Flüssigkeit löslich, aus welcher man durch Weingeist die reine Zucker-Eisenhydroxydverbindung wieder abscheiden kann. Sie löst sich in wenig kaltem Wasser klar auf, jedoch nach längerem Stehen das Eisenoxyd fallen, ebenfalls auch auf Zusatz von Säuren und Haloïdsalzen; beim Erhitzen der Eisenlösung für sich wird das Hydroxyd gleichfalls zerfallen. Mit wenig Weingeist verdünnt, hält sich die Lösung ziemlich lange. Eine solche durch Vermittelung des Zuckers zu Stande gekommene Auflösung von Eisenhydroxyd schmeckt kaum tintenartig und wird durch mehrere Reagentien nicht verändert, welche in den Ferrisalzen die charakteristischen Eisenreactionen geben. Ferrocyankalium und Kaliumsulfocyanat wirken erst nach Zusatz einer Mineralsäure, Gerbsäure, nicht die blauschwarze Färbung, ätzende Alkalien schlagen das Eisenhydroxyd nicht nieder. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen hingegen Schwefeleisen, doch nicht bei großer Verdünnung. Ein in Wasser gut lösliches, über Schwefelwasserstoff getrocknetes Präparat enthält ungefähr 14 pC Wasser, dessen Austritt bei 100° auch die Löslichkeit verloren geht. Es scheint, dass 2 Moleküle Eisenhydroxyd durch 1 Molekül Rohrucker löslich gemacht werden, dass also viel

erbindung von folgender Zusammensetzung besteht:
 $4\text{HFe}^2\text{O}^{11} + \text{Fe}^2(\text{OH})^6 + 6\text{OH}^2$. Dieses *Eisensaccharat*
 enthält 14 pC Wasser und beim Glühen 41,5 pC
 Hydroxyd geben.

Wenn man Zucker in Eisenchloridlösung auflöst und Aetz-
 reuzusetzt, so bleibt das Eisensaccharat in Lösung, wird
 beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden abgeschie-
 det und kann mit heissem Wasser ausgewaschen werden, so
 lange noch eine hinreichende Menge Chlornatrium zugegen ist;
 nach erfolgter Auflösung desselben, selbst wenn sie sehr ver-
 dünnt ist, vermag das Eisensaccharat nicht aufzunehmen. Ist
 das Chlornatrium nahezu gewaschen, so fängt das
 Saccharat an, löslich zu werden und behält diese Eigenschaft,
 wenn es nun mit Zucker vermischt in gelinder Wärme ge-
 kocht wird. Pharmacopoea Germanica schreibt ein solches
ferrum oxydatum saccharatum solubile mit 3 pC Eisengehalt
 (4, Fe²O³) vor. Es gibt mit 5 Th. Wasser eine braune,
 wässrige alkalische Flüssigkeit, indem das Saccharat so gut
 als Hydroxyd mit grosser Hartnäckigkeit fixe Alkalien,
 welche es gefällt wird, zurückhält.

Mithilfe des Glycerins statt des Zuckers lassen sich die
 erwähnten Präparate wenigstens in flüssiger Form erhalten
 und zwar insofern noch besser, als die Reduction des Ferri-
 hydroxydes zu Ferrohydroxyd bei Anwendung von Glycerin
 eintritt, wohl aber kann Zuckerlösung bei anhaltender
 Verdünnung reducierend auf das Hydroxyd wirken.

Um den Eisengehalt eines derartigen Präparates zu be-
 stimmen, muss man sich zuerst überzeugen, dass es nicht Eisen-
 oxyd enthält, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lö-
 sung prüft. Dieselbe wird dann erwärmt und mit chloresauerem
 Natrium versetzt, bis der Zucker zerstört ist, worauf man stark
 verdünnt, mit viel Wasser verdünnt, das Eisenhydroxyd durch
 Ammoniak fällt, auswascht, trocknet und glüht. Eine andere
 Methode wird verkohlt, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat
 mit Natrium und Chlornatrium geprüft; ersteres fehlt wohl nie
 und begünstigt auch die Löslichkeit des Präparates.

Wenn das durch Kochen abgeschiedene und gewaschene Eisen-
 saccharat mit Syrup digerirt wird, so löst es sich zu einer klaren
 Flüssigkeit, *Syrupus ferri oxydati solubilis*, auf, welche einen nur
 sehr unmerklichen Eisengeschmack darbietet. Mit der Zeit schei-
 det sich daraus das Hydroxyd ab, bleibt aber sehr lange in der
 Flüssigkeit schwebend. Um den Syrup in dieser Richtung zu
 erhalten verdünnt man ihn mit 5 Th. Wasser und lässt ihn einige

Stunden bei 40° bis 50° stehen, worauf sich das Hydroxyd deutlich zu Boden senkt, wenn es in die unlösliche Form rückzugehen begonnen hatte. Wenn jedoch ein vollkommen frischer und richtig beschaffener Syrup mit ungefähr 20 Th. Wasser oder mehr verdünnt wird, so trübt er sich bald durch die Ausscheidung von Hydroxyd. 10 Th. officineller Eisenchlorid-Lösung wie oben zu 150 Th. Syrup verarbeitet, liefern ein Syrup von annähernd 1 pC Eisengehalt.

Die in Wasser auflösliche Form des Eisenhydroxydes kann noch auf andere Weise erhalten werden. Wenn man das gewöhnliche Hydrat in Essigsäure gelöst auf 100° erwärmt, so schmeckt die Lösung nicht mehr tintenartig und auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure fällt Hydroxyd nieder. Auf porösem Porzellan getrocknet, stellt es einen braunen Firniss dar, der mit Wasser eine im durchfallenden Lichte klare, im zurückgeworfenen Lichte trübe braune Flüssigkeit gibt. In einfachster Weise erhält man dieselbe Hydroxydlösung, wenn die officinelle Ferriacetatlösung (§ 307) mit zehn Theilen Wasser verdünnt der Dialyse unterworfen wird.

Wie das Eisenchlorid, ist auch das Nitrat, nicht das Ferracetat, im Stande, noch mehr Ferrihydroxyd aufzunehmen; eine solche Lösung monatelang dem Sonnenlichte ausgesetzt oder in geschlossenem Rohre einige Tage auf 100° erhitzt, scheidet sich auf Zusatz von Salzen oder Mineralsäuren ein Niederschlag aus, welcher auf unglasirtem Porzellan zu schwarzen Schuppen des Hydroxydes $\text{Fe}^2\text{O}_3 + \text{OH}^2$ eintrocknet. Dasselbe löst sich in Wasser auf, nicht aber in starken Säuren.

Wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd sehr langsam nach und nach bis zur Sättigung in Eisenchloridlösung eingetragen, so wird die bis auf einen Gehalt von etwa 5 pC fester Substanz verdünnte Flüssigkeit auf einen Dialysator gebracht, so geht allmählich zugewandte Salzsäure und nur wenig Eisenchlorid durch Pergamentpapier; auf demselben bleibt eine dunkelrothe Flüssigkeit, die im wesentlichen eine wässrige Auflösung von Ferrihydroxyd darstellt, welcher die letzten Spuren von Chorschwefelstoff nicht entzogen werden können. — Statt Eisenoxyd in Chloridlösung einzutragen, kann man auch die letztere so lange mit Ammoniak oder besser mit Soda versetzen, als das gefällte Ferrihydroxyd sich beim Umschütteln willig auflöst; treibt man die Sättigung der Flüssigkeit mit Hydroxyd auf die äusserste, so zeigt sich das Product schliesslich sehr geneigt, dasselbe wieder fallen zu lassen.

Merhin erhält man nur Flüssigkeiten mit einigen wenigen Eisen- oder Kupfergehalt, aber schon bei 1 pC von sehr rother oder brauner Farbe, geringem, herbem, nicht unangenehmem Geschmacke und mangelhafter Klarheit selbst im auffallenden Lichte. Durch Erhitzen oder Zusatz von Essigsäure werden dieselben nicht trübe, sondern klar roth und bleiben klar.

Eine solche Eisenlösung ist klar mischbar mit Alcohol, Glycerin, Bromwasser, Chlorwasser und lässt sich auch ohne Trübung abkochen und zur Trockne eindampfen. Erwärmt man die Eisenlösung tagelang bei der Temperatur des Wasserbades in geschlossener Flasche, so wird sie allmählich im zurückgeworfenen Lichte trübe und undurchsichtig, behält aber im durchgehenden Lichte ihre vollkommene Klarheit und wird hell braunroth. Man kann diese Veränderung leicht so weit treiben, dass die Eisenlösung im auffallenden Lichte schon in Schichten von wenigen Millimetern Dicke vollkommen undurchsichtig ist, im durchfallenden Lichte immer noch, selbst bei weit dickeren Schichten, ganz durchsichtig bleibt. Dieselbe ist leicht filtrirbar und lässt sich mit destillirtem Wasser ohne Mühe verdünnen, so wie man aber gemeines Quellwasser durch irgend eine der hiernach aufgezählten Substanzen beifügt, so scheidet sich alles Hydroxyd ab. Der geringste Anstoss bewirkt also hierzu, so dass trotz der Klarheit und Filtrirbarkeit die Flüssigkeit das Hydroxyd darin nicht mehr im eigentlichen Sinne als aufgelöst zu betrachten ist.

Bleibt die anfangs klare dialysirte Auflösung des Ferrihydroxydes längere Zeit in der Temperatur des Wasserbades stehen, so beginnt dasselbe endlich sich abzuscheiden.

Verweilt eine durch anhaltendes Verweilen im Wasserbade trübe oder auffallende Licht trübe gewordene Eisenhydroxydlösung längere Zeit in der Luft, so scheidet sich eine dünne Schicht bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet, so wie bei Schuppen zurück, welche in Wasser löslich sind, während die ursprüngliche auch im auffallenden Lichte klare Lösung beim Eindampfen einen in Wasser nicht löslichen Rückstand hinterlässt. Dieses eingetrocknete Hydroxyd, sei es löslich oder unlöslich, scheidet beim Erhitzen im Glasrohr saure Dämpfe, in denen sich Kohlensäure nachweisen lässt, da es practisch fast nicht zu entfernen ist, die letzte Spur derselben durch Dialyse zu beseitigen. Eisenhydroxydlösung, aus welcher durch Silbernitratlösung kein Chlorsilber gefällt wird, kann sich doch noch stark nachweislich zeigen, wenn man das Hydroxyd durch Ammoniak fällen lässt und das von letzterem befreite Filtrat untersucht. Organische Säuren in alcoholischer oder wässriger Lösung fällen das Hydroxyd aus seiner wässrigen Lösung, ebenso die meisten organischen Säuren, selbst Ameisensäure und Baldrian-

säure. Eisessig, sowie auch verdünnte Essigsäure und Mäure mischen sich hingegen klar mit der Eisenlösung, werden jedoch nicht dessen Fällung durch andere Säuren. Gerbsäure färbt die Eisenlösung sehr dunkel braun, durchaus blauschwarz und erzeugt keine oder nur eine gallertartige Fällung. Auch durch Gummilösung, nicht durch kalten Salpeterschleim, wird das Ferrihydroxyd gefällt. Ebenfalls wirkt der Zusatz von Aceton, während die mit Alkohol verdünnte Eisenlösung durch Aether nicht getrübt wird.

Ammoniak und die fixen Alkalien, sowie die meisten Alkohole oder Wasser gelösten Salze, sogar das Eisenchlorid, veranlassen die Abscheidung des Ferrihydroxyds; doch ist dies nicht der Fall bei Anwendung einer Auflösung von Silbernitrat, Quecksilbercyanid oder Sublimat. Selbst die gesättigte Lösung des letzteren in absolutem Alkohol mischt sich ohne Trübung mit der Ferrihydratlösung.

Dagegen vermögen viele feste Körper, die man mit der Auflösung des Hydroxyds schüttelt, dessen Abscheidung zu beizuführen, z. B. Calciumcarbonat, Gyps, Baryumcarbonat, glühendes Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, ja selbst mit Wasser zu Brei zerriebenes Filtrirpapier. Ohne Wirkung sind hingegen z. B. Stärkemehl, Thierkohle, Baryumsulfat, Quecksilberoxyd, Kieselguhr.

Da besonders schon die geringste Menge Magnesiumsulfat im Stande ist, aus der Ferrihydratlösung das Hydroxyd abzuscheiden, so wäre zu erwarten, dass dieses nun bei Gegenwart von arseniger Säure sich derselben bemächtigen würde, wie das gewöhnliche Ferrihydroxyd. Wenn man aber dialysirtes Ferrihydroxydlösung, Magnesiumsulfat und eine wässrige Auflösung von arseniger Säure zusammenschüttelt, so findet man die letztere im Filtrat. Das dialysirte Ferrihydroxyd in wässriger Lösung kann daher das officinelle „Arsengegengift“ § 185 nicht ersetzen.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der Hydroxydlösung einen Theil des Eisens als Schwefeleisen ab, vollständig erfolgt die Fällung durch Schwefelammonium.

Sulfocyanures Kalium (Rhodankalium), rothes und gelbes Blutlaugensalz rufen in der Hydroxydlösung schleimige Fällungen hervor; doch keineswegs die für Ferrisalze charakteristischen Färbungen hervor; erst auf Zusatz von Salzsäure zeigen sich dieselben.

Die in der einen oder andern Art dargestellten wässrigen Ferrihydroxydlösungen, mag man sich nun das Hydroxyd wirklich gelöst oder nur in der Flüssigkeit schwebend vorstellen, verhalten sich, wie obige Thatsachen zeigen, sehr verschieden anders als die Auflösungen der Ferrisalze.

Geschichte. Durch H. ROSE's Forschungen war schon wohl bekannt, dass Gummi, Eiweiss und andere nicht organische Substanzen die Fällung der Ferrisalze durch Alkalien verhindern, also eigentlich das Hydroxyd löslich machen. PÉAN DE SAINT-GILLES stellte 1855 zuerst lösliches Ferrihydroxyd durch Zersetzung des Acetates dar und RAEM 1861 durch Dialyse. Das Eisensaccharat wurde 1866 von LEISCHER in Dresden in die ärztliche Praxis eingeführt, das lösliche Ferrihydroxyd 1867 durch Apotheker WAGNER

VII. ANORGANISCHE SÄUREN UND SÄUREANHYDRIDE.

§ 37. SALZSÄURE. — ACIDUM HYDROCHLORICUM.

Vorkommen. Durch vulcanische Thätigkeit, vermuthlich durch die Einwirkung von Silicaten auf Chlornatrium, wird Salzsäure gebildet, so dass einzelne Gewässer, welche an Vulkanensspringen, bedeutende Mengen dieser Säure fortführen. So z. B. der Bach Sungi Paït in der Provinz Banjuwangi auf Java und mehr noch der Rio Vinagre oder Paşambio am Vulcan Orizaba in den Cordilleren von Popayan im Südwesten von Neu-Canáda. Der Rio Vinagre liefert in 24 Stunden durchschnittlich 34 758 cbm Wasser, welches im Liter $1,212$ g HCl enthält, so dass er jährlich 15 Mill. kg HCl wegführt. Eine Quelle bei Madrid, welche jährlich 5 Mill. kg Salzsäure von ungefähr 10 pC Gehalt an HCl darstellt, gehört schon zu den grössern.

Bildung. Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Sonnenlicht unter Verpuffung, ebenso wenn man dem Gasgemische eine Flamme nähert oder den electricen Funken durchschlagen lässt. Vielen wasserstoffhaltigen Verbindungen, Fluorwasserstoff ausgenommen, entzieht das Chlor begierig Wasserstoff und liefert Salzsäure. Chlorwasser gibt im Sonnenschein Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure.

Erstellung. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure erhält man bei gelindem Erwärmen von 10 Th. Steinsalz mit 17 Th. Schwefelsäure ($1,833$ sp. G.) und 5 Th. Wasser, oder einfacher,

indem man allmählich gleiche Theile Schwefelsäure und Säure (von ungefähr $1,17$ sp. G.) mischt und das Chlorwasserstoffgas über Quecksilber auffängt, nachdem es durch concentrirte Schwefelsäure und über Chlorcalciumstückchen gegangen.

Zusammensetzung:

Cl	$35,5$	$97,126$	1 Vol. Chlor	$2,1450$
H	$1,0$	$2,174$	1 „ Wasserstoff	$0,1069$
HCl	$36,5$	$100,00$	2 Vol. HCl	$2,1519$
			1 „ „	$1,259$

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich unter Druck in der Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten, nicht aber in feste Form überführen lässt. Die Dampfspannung beträgt bei 0° schon 26 Atmosphären; es erstickt an feuchter Luft saure Dämpfe, röthet bei Abwesenheit Wasser Lakmuspapier nicht, unterhält die Verbrennung nicht und wirkt erstickend. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck $1,63$ g.

Unter denselben Umständen nimmt Wasser 525 Volum HCl unter starker Wärmeentwicklung auf, 1 g Wasser enthält $0,825$ g HCl, und bildet eine Flüssigkeit von $1,226$ sp. G. bei 45 pC Gehalt an HCl, welche bei -30° butterartige Consistenz anzunehmen beginnt. Auch Schnee und Eis verbinden sich unter Erhitzung mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, wähen eine wässrige Säure von $0,180$ sp. G. bei 0° mit Schnee gleichen Theilen gemischt das Thermometer auf -37° bringen.

Wird Salzsäure bei 760 mm Druck in ruhigem Sieden gehalten, so behält man schliesslich in der Retorte eine Säure von nahezu $1,101$ sp. G. bei 15° , welche dann auch während einiger Zeit bei 110° unverändert abdestillirt. Eine solche Säure, der Zusammensetzung $\text{HCl} + 8\text{OH}^2$ mit $20,2$ pC Gehalt an HCl entsprechend, wird eben so gut erhalten, wenn man von concentrirter Säure ausgeht, als auch, wenn man eine schwächere der Destillation unterwirft. Aber bei andern Luftdrucke wird nicht Säure von dieser Stärke erhalten. Wenn von einer reichhaltigen Säure, welche man bei 0° freiwillig verdunstung überlässt, wird so viel HCl abgegeben, bis die Säure von 25 pC zurückbleibt. Dieser Gehalt würde allerdings nahezu der Formel $\text{HCl} + 6\text{OH}^2$ entsprechen, aber er nimmt mit jeder Erhöhung der Temperatur ab. So wenig sicher diese Thatsachen für das Bestehen von bestimmten Chlorwasserstoffhydraten sprechen, so treten doch bei -25° Krystalle von $\text{HCl} + 2\text{OH}^2$ auf, welche bei -18° zu schmelzen beginnen.

§ 188.

Darstellung der rohen Salzsäure. Dieselbe wird als Nebenproduct bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelwasserstoff in den Sodafabriken (siehe bei Soda § 228) erhalten. Man führt die Dämpfe des entweichenden Chlorwasserstoffes durch Thonröhren zu einer Reihe von Trögen aus Sandstein, welche durch Eintauchen in heissen Steinkohlentheer widerstandsfähiger gemacht ist. Die mit einander in offener Verbindung stehenden Tröge erhalten zu Anfang etwas schwächere Salzsäure, welche nach und nach in allen Trögen zur Concentration von ungefähr $33 \text{ pC} = 1,16 \text{ sp. G.}$ gebracht werden kann. Die unverdichteten Säuredämpfe führt man in einen Kessel mit möglichst grossen Stücken Coke beschickten Thurm, in welchem Wasser als feiner Regen abwärts sickert und die Salzsäure vollständig aufnimmt.

Um die bei diesem Verfahren unvermeidlichen Verunreinigungen auszuschliessen, muss die Verdichtung der Salzsäure, wenn es darauf ankommt, ganz in Steinkrügen geschehen, welche mit Wasser gespeist sind.

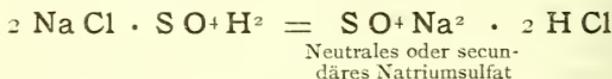
Die rohe Salzsäure dient in der Pharmacie nur zu chemischen Operationen, wozu sich eine Stärke von $33 \text{ bis } 30 \text{ pC}$ ($1,17 \text{ bis } 1,160 \text{ sp. G. bei } 0^\circ$) eignet. Sie ist meist durch Eisen und organische Stoffe gelb gefärbt, welche aus dem Theer der Steinröhre und den Cokethürmen unvermeidlich in die Säure übergehen. Spuren von Schwefelsäure, Thonerde, Gyps sind auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Ausserdem kann die Säure Chlor und schweflige Säure enthalten. Für die meisten Zwecke sind diese Verunreinigungen nicht störend, dagegen darf man in der zu pharmaceutischer Verwendung bestimmten Salzsäure nicht vorkommen. An der Luft raucht die Säure von starker Stärke, vorzüglich wegen der Anwesenheit einer Spur Ammoniak, welches die Bildung von Salmiaknebeln veranlasst.

§ 189.

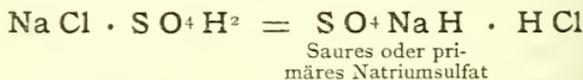
Darstellung der reinen Salzsäure. In etwas grösserem Masse wird dieselbe wohl nur durch Rectification arsenfreier Salzsäure gewonnen. Manche Fabriken verarbeiten arsenfreie Schwefelkiese auf Schwefelsäure und benutzen diese zur Zersetzung des Steinsalzes. Chlor und schweflige Säure lassen sich mit den ersten Antheilen des Destillates beseitigen; es

fällt aber nicht schwer, eine rohe Salzsäure zu finden, we auch diese Verunreinigungen nicht enthält, sondern nur Ei chlorid und Spuren anderer, nicht flüchtiger Stoffe nebst ringen Mengen organischer, färbender Körper, welche bei Rectification meist zerstört werden. Diese lässt sich in de ausführen, dass man Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. langsamem Strome zur Salzsäure fließen lässt, wodurch so Chlorwasserstoff entwickelt wird, bis die Schwefelsäure sich viel Wasser angeeignet hat, dass ihr spec. Gew. nunn 1,566 beträgt. Die Mischung enthält dann nur noch $\frac{1}{3}$ Chlorwasserstoff. Die Salzsäuredämpfe werden in einer ers Flasche gewaschen und in einer zweiten von vorgeschlager Wasser aufgenommen.

Durch Zersetzung des Kochsalzes mit reiner Schwefelsä kann man gleichfalls reine Salzsäure darstellen:



Jedoch geht die Zersetzung bei niedrigerer Tempera und geringerer Gefahr für die Retorte von Statten, wenn r die Verhältnisse nach folgender Gleichung wählt:



Auf 58,5 Th. Kochsalz sind demnach 98 Th. $\text{S O}^+ \text{H}^2$ forderlich oder ungefähr 106 Th. einer Schwefelsäure von sp. Gew., in runden Zahlen 16 Th. Kochsalz und 28 Th. die Schwefelsäure, welche mit 5 Th. Wasser verdünnt wer Enthält die Vorlage 16 Th. Wasser, so wird das in einer ers Flasche gewaschene Gas sehr vollständig absorhirt und lie eine Säure, deren specifisches Gewicht höher liegt, als Das Product kann daher leicht z. B. auf diese von den PH macopöen geforderte Zahl verdünnt werden. Die Glasröl welche das Salzsäuregas in das vorgeschlagene Wasser fü darf nicht tiefer als eben unter die Oberfläche tauchen, ohnehin die mit Salzsäure gesättigten Schichten der Flüssig fortwährend untersinken und durch leichtere ersetzt wer

Zusammensetzung. Säure von 1,124 spec. Gew. bei 1 enthält gegen 25 pC Chlorwasserstoff und entspricht nahezu Formel $\text{H Cl}, 6 \text{ O H}^2$; eine solche Verbindung, deren Exist nicht erwiesen ist, würde bestehen aus:

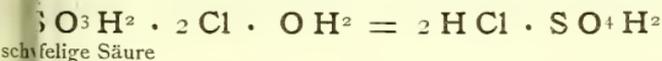
H Cl	36,5	25,2
6 OH ²	<u>108,0</u>	<u>74,8</u>
	144,5	100,0

Derselben käme das sp. Gew. 1,134 bei 0° zu.

Eigenschaften der reinen Säure von 25 Procent. Sie ist farblose, nicht rauchende saure Flüssigkeit, welche bei Siedetemperatur zu sieden beginnt und zwar unter Verlust von H Cl, wie oben in § 187 angeführten Thatsachen folgt.

Mit gleich viel Wasser verdünnt, zeigt sie das spec. Gew. 1,025. Sie stellt die officinelle verdünnte Säure dar.

Prüfung der reinen Säure. Beim Verdampfen einer Probe in einem Jhrsglase darf kein Rückstand bleiben. Man verdünnt die Säure mit dem fünffachen Volum Wasser und prüft mit Natriumsulfid auf Arsen und Metalle, mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure, mit Kaliumsulfocyanat auf Eisen, mit Jodkalium und Schwefelkohlenstoff auf Chlor. Schwefelige Säure wird durch Chlor oxydirt und als Schwefelsäure nachgewiesen.



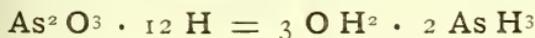
Bei der Auflösung in Wasser entsteht in einer selbst sehr verdünnten Auflösung von schwefeliger Säure auf Zusatz von gutem Schwefelwasserstoff eine Trübung von Schwefel:



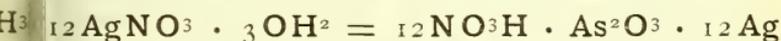
Die durch Wasserstoff, welcher sich beim Zusammenbringen der zu prüfenden Salzsäure mit Zink entwickelt, wird erzeugte schwefelige Säure in Schwefelwasserstoff verwandelt:

$$\text{H}^2 \cdot 6 \text{H} = 3 \text{OH}^2 \cdot \text{SH}^2$$

Ist arsenige Säure vorhanden, so geht sie hierbei in Arsenwasserstoff über:



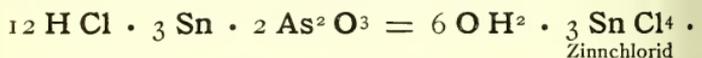
Wenn letzterer durch Silbernitratlösung streicht, so reduziert er das Silber:



Man kann daher die Salzsäure auf schwefelige Säure und arsenige Säure zugleich prüfen, indem man dem Wasserstoffe,

welchen sie mit 3 Th. Wasser verdünnt in Berührung entwickelt, Papierstreifen darbietet, die mit einer Auflösung von Silbernitrat bestrichen sind. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes Schwefelsilber, während durch Arsenwasserstoff hervorgerufene Schwärzung auf der Abnutzung von Silber beruht. Ein mit Bleizucker befeuchteter Streifen wird durch Arsenwasserstoffgas nicht geschwärzt, wohl durch Schwefelwasserstoff. Man hängt daher beiderlei in den Hals des mit Salzsäure und Zink beschickten Nachhams, nachdem die Reinheit des Zinks festgestellt ist.

Arsen, welches hier wohl immer in Form von Arsenwasserstoffsäure vorkommt, kann in starker Salzsäure auch ohne Zinn nachgewiesen werden, wodurch Arsen in braunen Niederschlag abgeschieden wird oder bei äusserst geringen Mengen Salzsäure braun färbt. Man erwärmt zu diesem Zweck die Säure sehr gelinde mit einigen Streifen Stanniol und ein wenig reiner concentrirter Schwefelsäure:



Statt des Stanniols kann auch gesättigte Lösung von Zinnchlorür dienen:



Der Arsengehalt roher Salzsäure beträgt häufig $\frac{1}{2}$ pC.

Da man in den Fabriken die Rückstände von Oxydation (in der Stellung der Salpetersäure dem Kochsalze im Sulfatofen, wie bei Soda) beizugeben pflegt, so enthält die Salzsäure meistens Salpetersäure oder niedrigere Oxydationsstufen des Arsens. Eine solche Salzsäure bewirkt dann die Entfärbung der Indigotinctur, wenn sie damit aufgeköcht wird, was zu erinnern ist, dass dieselbe Wirkung auch durch Gegenwart von Chlor hervorgerufen werden könnte. Die Prüfung auf Salpetersäure ist daher durch Eisenvitriollösung und durch concentrirte Schwefelsäure oder mit Hülfe von Brucin (s. die Notizen) ergänzen.

Geschichte (vergl. Geschichte des Chlors p. 4). VALENTINUS stellte im XV. Jahrhundert schon „Salzgerstein“ (In Frankreich bürgerte sich seit 1787 für Salzsäure die *acide muriatique* ein mit Bezug auf *Muria*, worunter man damals unreines Kochsalz verstanden hatte. PRIESTLEY sammelte erst 1772 reines Chlorwasserstoffgas über Quecksilber und untersuchte es genauer.

190 SCHWEFELSÄURE. — ACIDUM SULFURICUM,

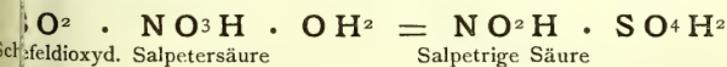
Vorkommen. In der Natur findet sich freie Schwefelsäure auch bei Chlorwasserstoff § 187 erwähnten Umständen. In Salzsäure enthält z. B. der Rio Vinagre so viel Schwefelsäure, dass er in 24 Stunden über 46 000 kg davon wegführt, also ungefähr 17 Millionen kg SO_4H^2 ; eine ansehnliche Fabrik erzeugt jährlich 6 Mill. kg.

Als 4 pC freier Schwefelsäure (neben geringern Mengen Salzsäure) sind in den Speicheldrüsen und dem Magen von *Limnaea stagnalis* LAM. und anderer Schnecken nachgewiesen.

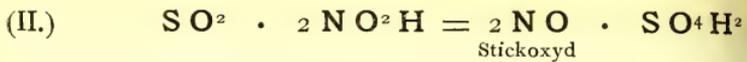
In Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure in der organischen Natur sehr verbreitet und im Mineralreiche in ungeheuren Massen aufgehäuft.

Bildung. Der Schwefel verbindet sich erst in höherer Temperatur mit Sauerstoff und zwar vorzugsweise nur zu Schwefeldioxyd (Schwefeligsäure-Anhydrid) SO_2 , bei Gegenwart von Wasser zu schwefeliger Säure SO_3H^2 . Diese, so wie die anderen Säuren des Schwefels gehen leicht in Schwefelsäure über, wenn ihnen freier oder lose gebundener Sauerstoff geboten wird.

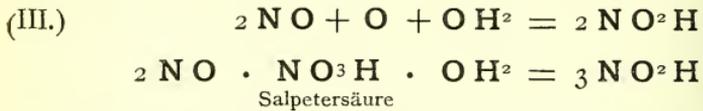
Erstellung. Die fabrikmässige Gewinnung von Schwefeldioxyd (Schwefelsäure - Anhydrid) SO_2 oder Schwefelsäure direct aus den Elementen ist noch nicht gelungen und auch wenig die Abscheidung der Säure aus den in der Natur abgelagerten Sulfaten, wenn man von der rauchenden Schwefelsäure (§ 193) absieht. Bis jetzt ist die Technik gewöhnlich vom Schwefeligsäure-Anhydrid auszugehen. Mit Luft und Sauerstoff über glühenden Platinschwamm oder andere Körper geleitet, liefert dasselbe allerdings Schwefeldioxyd, doch ist es noch nicht gelungen, die wirkliche Fabrikation der Schwefelsäure hierauf zu gründen. Man ist nicht weiter hinausgekommen, die Oxyde des Stickstoffes herbeizubringen, um den Sauerstoff rasch auf das Schwefeligsäure-Anhydrid zu übertragen; ausserdem ist die Mitwirkung des Wassers förderlich:



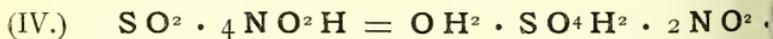
Immer zugeführtes Dioxyd bewirkt weiter auf dieselbe Art die Reduction der (nicht darstellbaren) salpetrigen Säure zu Wasser:



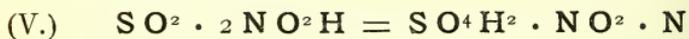
Das Stickoxyd geht bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff und Wasser sehr leicht wieder in salpetrige Säure über und ist auch im Stande, selbst die Salpetersäure zu zerlegen:



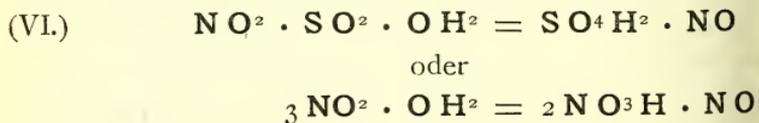
Die kaum existenzfähige salpetrige Säure setzt sich mit Stickoxydul aufs neue nach Gleichung (II.) um, so dass bei fortwährendem Einhalten der Bedingungen, unter welchen sich die beiden Reactionen II. und III. vollziehen, der Process der Schwefelsäurebildung ohne neue Zufuhr von Salpetersäure beliebig lange fortgeführt werden könnte. Diese wird hauptsächlich aus zwei Gründen erforderlich, einmal, weil der Stickstoff der Luft, welche nach Gleichung III. die ganze Arbeit der Fabrikeinrichtungen durchströmen muss, bei seiner Verdichtung zur Stickstoffoxyde oder „Stickstoffgase“ (NO und NO²) dienenden Apparate doch noch eine unerhebliche Menge derselben mitreisst, und zweitens, weil nicht in jedem Augenblicke völlig zu vermeidender Ueberladung von Schwefeligsäure-Anhydrid oder Wasserdampf, besonders bei etwas gesteigerter Temperatur möglicherweise das Auftreten von Stickoxydul und vermuthlich selbst Stickstoff veranlassen.



und möglicherweise:



Das Oxyd NO² kann in verschiedener Richtung zerlegt und dem Processe wieder zu Gute kommen, z. B.:



Stickoxydul hingegen und Stickstoff wären hier nicht oxydationsfähig, ihr Auftreten daher als reiner Verlust zu betrachten.

Das Schwefeldioxyd wurde früher allgemein einfach aus Schwefel gewonnen, welcher, einmal angezündet, ohne weiteres brennt, besonders, wenn er mit Salpeter gemischt ist. In neuerer Zeit benutzt man Schwefelverbindungen, welche sich in der Natur finden, oder als Nebenproducte und Abfälle aus chemischen Processen erhalten werden. Unter den Mineralen haben seit 1833 besonders die Schwefelkiese eine grosse Wichtigkeit erlangt, welche vorherrschend aus *Eisenkies*, *Pyrit*, $53,3$ pC Schwefel, bestehen, so namentlich diejenigen von *Montebello* und *Saint-Bel* bei *Lyon*, aus *Portugal*, *Huelva* am Meer und *Cadix* (p. 491), gewisse westfälische, norwegische und schlesische Kiese. Der Schwefelgehalt derselben übersteigt gewöhnlich 40 pC; sehr häufig ist in den Pyriten etwas Kupfer, 1 pC Arsen vorkommen kann; in weit geringerer Menge können auch Selen und Thallium darin.

Die Kiese werden auf Etagenöfen oder in Schachtöfen geröstet, wobei der Dampf des Schwefeligsäure-Anhydrids, worin auch Schwefelwasserstoff vorkommt, durch grosse Kammern geleitet, in welchen Oxyde des Selen, Thalliums, Arsens sich staubförmig oder als Schlamm ablagern. Dieselben werden um so leichter abgerissen, als jedes Kilogramm Pyrit 4000 Liter Luft zur Röstung bedarf.

Die Wärme dieses mächtigen Gasstromes benutzt man zur Concentrirung der Schwefelsäure, theils in Bleifannen, welche über den Röstöfen stehen, theils im *Gloverthurm*, einem hohen oder viereckigen Apparate aus Bleiblech, der mit feinen Steinen so dicht ausgefüllt und gefüllt ist, dass die Röstgase darin noch bequem aufzusteigen vermögen. Dabei rieselt ihnen die schwache Säure entgegen, um am Ende des Bleithurmes bis $1,70$ sp. G. (60° Baumé) concentrirt zu werden.

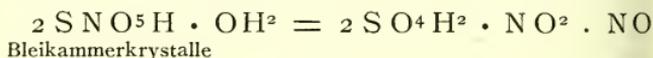
Durch den Gloverthurm leitet man auch die aus dem *GAY-LUSSAC'schen Cokethurm* kommende Säure, um die von ihr enthaltenen Nitrogase den in den Gleichungen II., III. und IV. angedeuteten Reactionen zu unterwerfen und endlich in Verbindung mit dem Stickoxyd mit dem Schwefeligsäure-Anhydrid gemengt in die Kammern zu führen.

Die Einrichtung der Röstung ist die Verbrennung des Schwefels so vollständig, dass der Rückstand nur noch 1 bis 2 pC Schwefel enthält.

Die Reactionen, aus denen die Schwefelsäure hervorgehen, sind am besten, wenn die betreffenden Gase bei 40 bis höchstens 60° in hinreichend grossen Räumen einwirken. In 1 cbm Kammerraum erzeugt man in

24 Stunden $2,2$ bis 3 kg Säure von $1,558$ bis $1,575$ spec Gew. (52 bis 53° Baumé), entsprechend $1,5$ bis $2,1$ kg Säure von $1,834$ spec. Gew. (66° Baumé).

Diese Reaktionsräume, die *Bleikammern*, aus angelegten und gelötheten Bleiplatten gebaut, sind durch die am Boden zusammenfliessende Schwefelsäure gesperrt; kein anderes Material als Blei entspricht den Anforderungen des Fabrikbetriebes. In der Bleikammer tritt der Gasstrom der Röstöfen (d. h. der Gloverthurme wo derselbe vorhanden ist) ein, während auf der andern Seite die angemessene auf das genaueste zu regulirende Menge Wasser in Dampfform durch zahlreiche Öffnungen in der Decke hinein getrieben wird. Fehlt es an Wasser, so entstehen die „*Bleikammerkrystalle*“ $\text{SO}^2 \begin{cases} \text{NO}^2 \\ \text{OH} \end{cases}$, welche durch Wasser alsbald zerlegt werden:



Bei gutem Gange der Arbeit treten diese Krystalle gar nicht auf. Dem Gasgemische wird ferner der Sauerstoff durch Salpetersäure zugeführt, die man in der Kammer mittelst besonderer Vorrichtungen aus feuerfestem Thon oder aus Glas von Stufe zu Stufe herabfliessen lässt.

Die Schwefelsäure verdichtet sich im Kammerraum an den Bleiplatten welche derselben ziemlich gut anhaften stehen und stellt so die *Kammersäure* von höchstens 10 spec Gew., 69 pC Gehalt an SO^4H^2 , dar.

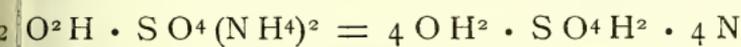
Die nicht verbrauchten Gase, welche durch den Ventile eines hohen Kamins unterhaltenen Luftzug aus den Bleikammern weggeführt werden, enthalten noch Nitrogase, welche in den LUSSAC'schen Thurme beinahe vollständig zurückgehalten werden. In diesem mit Blei ausgeschlagenen und mit Cinnabar gefüllten Thurme gibt der Luftstrom die brauchbaren Stickstoffoxyde (Nitrogase) an Schwefelsäure von $1,705$ spec Gew. ab, welche fortwährend den Thurm durchfließt. Auf dem Sauerstoff des Luftstromes, welcher die ganze Reihe der beschriebenen Einrichtungen durchwandert, wird so weit als möglich Anspruch genommen (Gleichung III.), dass das schliesslich verbleibende Stickstoffgas bei richtigem Betriebe von nur ungefähr 6 pC Sauerstoff begleitet sein darf.

Der aus dem GAY-LUSSAC'schen Thurme austretende „nitrosen“ Säure werden die Nitrogase in dem schon beschriebenen Gloverthurme entzogen, um sie in den Kammern nutzbar zu machen. Weniger zweckmässig geschieht dieses auch noch mittelst Wasserdampf in einer steinernen Mauerung.

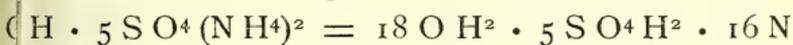
gefüllten Kochtrommel (*Dénitrante*), in welcher die Säure wieder eine Verdünnung erleidet.

aus der Kammer abfliessende Säure wird durch Wasserstoff, nöthigenfalls von Arsen befreit, indem man die Säure nach dem Princip der beiden oben genannten Apparate in Berührung bringt. Manche Kiese, wie z. B. von Chessy, enthalten nur äusserst wenig Arsen.

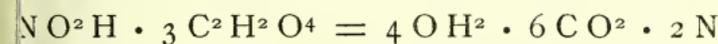
Reste von Nitrogenen und Salpetersäure zerstört man ebenfalls durch Erwärmung der Schwefelsäure mit Ammo-



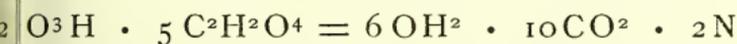
und möglicherweise



Oxalsäure:



und wohl auch



zu einzelnen Zwecken der Industrie ist die Kammersäure gebräuchlich, für die meisten Verwendungen muss sie concentrirt werden. Dieses geschieht zunächst sowohl in flachen auf Bleikästen ruhenden Bleikästen, welche durch die von den abziehende Wärme geheizt werden, als auch im Glover. Die Entwässerung der Säure kann durch diesen bis spec. Gew. 1,72 (79 pC Säure $\text{S O}^4 \text{ H}^2$), in den Bleifannen bis 1,5 (81,5 pC) höchstens getrieben werden.

Das weitere Abdampfen muss in geschlossenen Gefässen vorgenommen werden, um die mit dem Wasser übergehende Säure auffangen zu können. Dazu eignet sich am besten eine Destillirblase aus Platin, für eine Fabrik, die jährlich 2 1/2 Mill. kg Säure von 1,834 spec. Gew. liefert, eine solche von 65 000 M. Glasretorten bieten bei einer Schwefelsäurefabrikation grosse Unbequemlichkeiten dar, während ein Platinkessel ununterbrochen Säure von 1,725 spec. Gew. liefert und solche von 1,834 spec. Gew. (bei 17°) gibt, vermittelt eines Platinhebers in die Korbflaschen übergeben wird, in welchen diese Säure, *englische Schwefelsäure* oder *Vitriolöl*, zur Versendung gelangt. Die durch den Abfluss der Platinretorte während der ganzen Arbeit überschwache Säure lässt an ihrer Menge und ihrem spec. Gew. (1,26 bis 1,317) leicht den richtigen Gang der Concentration erkennen.

Die Platinblase kann ersetzt werden durch eine aus demselben Metalle, deren Rand durch eine Bleirinne bildet wird, in welcher ein doppelwandiger Helm aus Blei der durch fließendes Wasser kühl erhalten wird. Bei wärmen dieser Destillationsvorrichtung verdichtet sich etwas Säure am Helm, fließt in die Bleirinne und bildet einen vollkommenen Schluss für die Dämpfe, welche weiterhin durch das bleierne Rohr des Helmes übergehen. Die in der verdichtete Säure fließt so weit nöthig ebenfalls ab und stattet durch die Prüfung ihrer Stärke einen Schluss über den Verlauf der Arbeit.

Das spec. Gew. der in der Blase oder Schale bleibenden Säure kann bis 1,84 getrieben werden, beträgt bei der in grösster Menge in den Handel gebrachten Säure 1,834 bis 1,836 bei 15° entsprechend einem Gehalte von 94 pC SO^+H^2 . Das beinahe unvermeidlich in die Säure gelangende Eisen ist in der höchst concentrirten Säure in Form von Ferrisulfat fast unlöslich und findet sich in der Schale oder Blase als krystallinischer Schlamm nahe vollständig abgeschieden, wenn das sp. G. 1,840 erreicht wird.

Durch Abdampfen lässt sich die wasserfreie Säure (erstes Hydrat des Trioxydes SO^3) nicht darstellen, weil der Siedepunct des Anhydrides SO^3 weit tiefer liegt, als der der Säure SO^+H^2 . Bei Temperaturen von -1 bis -10° bilden sich in der englischen Schwefelsäure Krystalle der Verbindung SO^+H^2 , welche bei 10,5° schmelzen, aber weit unter dem Gefrierpunct in flüssigem Zustande verbleiben. Diese Säure zeigt alsdann 1,854 sp. G. bei 0°, 1,834 bei 30° bis 40° weisse Nebel auszustossen und bei 338° in volles Sieden zu gerathen.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure.

S	32	32,165		oder	SO^3	80	81,65
4 O	64	65,131			OH^2	18	18,33
2 H	2	2,104			SO^3, OH^2	98	100,00
SO^+H^2	98	100,00					

Der Dampf ist zu betrachten als bestehend aus dem SO^3 und OH^2 , die sich beim Erkalten wieder vereinigen.

§ 131.

Eigenschaften der englischen Schwefelsäure.

Mehrzahl organischer Stoffe durch so stark concentrirte Säure

verkohlt werden, so ist die käufliche Säure nur bei sorgfältiger Behandlung völlig farblos. Sie verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur, zieht im Gegentheil mit grosser Leichtigkeit aus der Luft Wasser an, dessen Gewicht in ganz kurzer Atmosphäre das der ursprünglichen Säure um mehr als Zehnfache übersteigen kann.

Unter 7° schießt aus einem etwas wasserhaltigen Vitriolöl das Hydrat $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{OH}^2$, früher *Eisöl* genannt, in sehr grossen rhombischen Krystallen des monoklinischen System an, welche bei $7,5^{\circ}$ schmelzen. Werden 300 g derselben mit 800 g in Eisstückchen gemischt, so sinkt das Thermometer beim Abkühlen bis auf -26° , ebenso wird Wärme gebunden, wenn Eis oder Schnee in Vitriolöl einträgt. Verdünnt man dagegen flüssige Säure mit Wasser, so wird viel Wärme frei. Bei gelinder Erwärmung zerfällt im Vitriolöl, noch mehr die wasserfreien Säure selbst, das Molecül SO^4H^2 in Wasser und Dioxid (Schwefelsäure - Anhydrid) SO^3 ; schon bei 40° tritt die letztere weisse Nebel des Anhydrids aus.

Erhitzt man englische Schwefelsäure zum Sieden, so erhält man anfangs verdünntere Säure, und von ungefähr 300° an geht sie mit durchschnittlich $98,5$ pC SO^4H^2 und $1,5$ pC Wasser über, siehe rectificirte Schwefelsäure § 192).

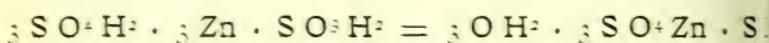
Prüfung. Die der Natur der Sache nach in Vitriolöl vorkommende Verunreinigungen sind: Arsenig- oder Arsenanhydrid, bisweilen auch Arsensäure, auch wohl Ammoniumarsenat, Selen, als solches oder als Dioxid (Selenigsäureanhydrid) SeO^2 gelöst, Oxyde des Stickstoffes (Oxydul ausgenommen), Schwefeligsäure-Anhydrid, Bleisulfat, Eisensulfat.

Auf Arsen, welches häufig bis zu ungefähr $\frac{1}{4}$ pC vorhanden ist, wird geprüft, indem man die Säure mit 5 Th. Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt in der Wärme einige Tage lang stehen lässt. Ein anderer Theil wird mit Stannchlorid schwach erwärmt, wie bei Salzsäure p. 510 erwähnt; hierbei könnte auch Selen mit abgeschieden werden. Wenn Selen reiche Säure lässt den grössten Theil desselben bei der oben vorgeschriebenen Verdünnung mit Wasser schon als schweres langsam niedersinkendes Pulver fallen. Die geklärte Flüssigkeit gibt hierauf in der Kälte mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag, vermuthlich SeS^2 , der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu rothen, in Ammoniak nicht löslichen Flocken zusammenballt. Schmilzt man sie mit Salpeter, so geht alsdann Selensäuresalz in warmes Wasser über, welches mit Salzsäure gekocht Selenigsäure-Salz liefert, während sich

Chlor entwickelt. Letzteres ist an der Wirkung auf Indigotinctur oder Jodkalium zu erkennen und aus der Auflösung des Selenigsäure-Salzes wird durch Schwefeligsäuregas Selen durch Schwefelwasserstoff Schwefelselen gefällt.

Die Oxyde des Stickstoffes sind zu erkennen an der S₇₀ und 530 beschriebenen Reaction auf Ferrosulfat, sowie an der Eigenschaft, Indigotinctur zu zerstören. Ferner wird durch O₂ und NO₂ die Auflösung des Kaliumpermanganates entfärbt.

Dieses ist auch der Fall bei Gegenwart von Schwefeligsäure-Anhydrid, welches sich schon durch den Geruch verräth. Verdünnt man die Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser und bringt Zink dazu, so entwickelt sich bei Gegenwart von schwefeliger Säure Schwefelwasserstoff:



Bleisulfat fällt beim Verdünnen der Schwefelsäure nieder, da es in concentrirter Schwefelsäure ziemlich reichlich, in verdünnter aber noch weit weniger löslich ist als in Wasser. Schichtet man Salzsäure auf bleihaltiges Vitriolöl, so entstehen an der Berührungszone Wolken von Chlorblei.

Eisen sucht man in der verdünnten Säure durch Sättigen mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium auf, indem man die verdünnte Säure durch Calciumcarbonat beinahe sättigt und das Filtrat mit etwas überschüssiger Eismilch kocht.

§ 192.

Rectificirte Schwefelsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche kann nur die reine Schwefelsäure dienen, welche durch Rectification des Vitriolöles zu erhalten ist. Wird diese Arbeit in Glasretorten vorgenommen, so sind besondere Vorsichtsmassregeln erforderlich, um dieselben zu schützen. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Retorten mehr von der Seite als von unten, indem man den Boden derselben auf Asche setzt und an den Seiten Sand aufschüttet. Auch frisch geglühte Gaskohle, welche man in die Retorten bringt, wirkt günstig. Am besten gelingt die Rectification in der Platinretorte. Die zuerst übergehenden Antheile sind stickwasserhaltige Säure, welche auch grossentheils die Stickstoffoxyde mitführt; doch werden diese von der Säure zum Theil energich

gehalten, so dass es nothwendig ist, zur Rectification von vornherein eine von denselben freie Säure zu wählen. Wern Verlaufe der Rectification treten bald auch Nebelhydrids SO^3 auf; man beseitigt daher die ersten Porund fängt erst die reine Säure auf, welche bei etwa 330° reichlich übergeht. Bei der Abkühlung ver-sich die während der Destillation zum Theil getrennten SO^3 und OH^2 wieder zu Schwefelsäure.

is ist zweckmässig, die Destillation nicht bis zu Ende zu e um nicht das Product durch Ueberspritzen nicht flüch-erunreinigungen zu verderben; man lässt in der Retorte $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge zurück. Weder dieser An-, noch der übergegangene besitzen eine genau bestimmte mensetzung; letzterer zeigt ein spec. Gew. von ungefähr ei 15° , entsprechend einem Procentgehalte an SO^4H^2 hezu 99 oder 81 Anhydrid.

iese Säure muss sich in jeder Richtung vollkommen rein en, wenn sie in der oben § 191 angegebenen Art ge- wird.

ie muss auch in der Platinschale erhitzt ohne Rückstand apfen. Der Gehalt ergibt sich hiernach aus dem specifi- Gewicht oder durch massanalytische Bestimmung.

Verdünnte Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum dilutum.

welnen pharmaceutischen Zwecken, namentlich auch bei ana- en Arbeiten, hält man eine mässig verdünnte Schwefel- vorrätig, wie z. B. die durch Mischung von reiner, irter Säure mit 5 Th. Wasser dargestellte von $1,113$ bis p. Gew., durchschnittlich also $16,5$ pC wasserfreie Säure H^2 enthaltend.

ei der Mischung ist die sehr starke Wärmeentwicklung ch zu mässigen, dass man die concentrirte Säure ganz lich in das Gefäss tropft, worin man das Wasser in krei- Bewegung versetzt.

§ 193.

rauchende Schwefelsäure. — Acidum sulfuricum fumans.

Bildung. Wenn Schwefeltrioxyd mit der hinreichenden e Wasser oder einem Ueberschusse in Berührung kommt, rbindet es sich unter heftiger Wärmeentwicklung damit hwefelsäure: $SO^3 + OH^2 = SO^4H^2$.

Geschichte. Es scheint, dass schon in sehr alter Zeit in Südindien durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in neuen Gefässen unreine Schwefelsäure erhalten wurde.

Die Araber und die abendländischen Alchemisten des XIII. Jahrhunderts kannten wahrscheinlich die durch Calcination des Alauns zu gewinnende Schwefelsäure, worüber sich ALDER GROSSE um diese Zeit bestimmter ausdrückte. Im XV. Jahrhundert beschrieb BASILIUS VALENTINUS die Darstellung der Säure durch Calcination von Vitriol und auch durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter. 1746 wurden in Birmingham, 1766 in Rouen zuerst Bleikammern eingerichtet. In Deutschland 1755 die fabrikmässige Gewinnung von Schwefelsäure aus Eisenvitriol. CLÉMENT-DESORMES erkannte 1792 die Rolle der Salpetersäure und gründete darauf den fortlaufenden Betrieb der Schwefelsäurefabrication in den Bleikammern.

Die jährliche Production von Schwefelsäure von 1,834 Gew. (66° Baumé) beträgt gegen 900 000 Tonnen, wovon die meisten aus englischen Fabriken hervorgehen.

Die rauchende Säure wird nur in Sachsen und Böhmen in geringer Menge dargestellt.

§ 194. SALPETERSÄURE. — ACIDUM NITRICUM.

Vorkommen. Nitrates des Natriums, Kaliums, Calciums kommen in der Natur in reichlichen Mengen vor. Wasser, Schnee und Hagelkörner pflegen Spuren von Nitraten und Nitriten, besonders die des Ammoniums zu enthalten. Im Wasser des Rheines bei Basel sind z. B. $1\frac{1}{2}$ g Salpetersäure (als Anhydrid N^2O_5 gedacht) in 100 000 Litern in Form von Nitraten nachgewiesen worden.

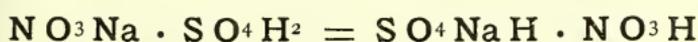
Bildung. In freiem Zustande tritt etwas Salpetersäure auf, wenn electriche Funken sehr lange durch ein feuchtes Gemenge von 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. Sauerstoff schlagen oder wenn in diesem Gasgemenge die Verbrennung von Wasserstoff oder organischen Körpern vor sich geht. Dabei findet keine Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff statt, wenn diese Gase über glühenden Braunstein oder Platinschwamm streichen.

In Form von Ammoniak dem Sauerstoffe dargeboten, verbindet sich der Stickstoff leichter zu Salpetersäure, wenn ein solches Gasgemenge durch ein glühendes Rohr getrieben wird, besonders bei Gegenwart von sehr fein zertheiltem Platin, Kupfer

Ammoniaksalze mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Säure, Bleihyperoxyd, Mennige oder Braunstein destillirt, Salpetersäure. In vielen ähnlichen Fällen entsteht salzsaure Säure oder Untersalpetersäure.

Die Oxydation des Stickstoffes wird sehr befördert durch Gegenwart von Basen. Ammoniak, das über glühendes Bleihyperoxyd oder Eisenoxyd geführt wird, liefert Nitrat, Luftzutritt mit Kupferpulver geschütteltes wässriges Ammoniak gibt Nitrit. Stickstoffhaltige organische Substanzen lassen bei Gegenwart von Basen die Bildung von Nitraten, welche vermuthlich immer Nitrite vorausgehen. Die unter obigen Umständen auftretenden niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes, nämlich das Stickoxyd NO , Salpetriganhydrid N^2O^3 , salpetrige Säure NO^2H , die sogenannte Untersalpetersäure N^2O^4 (Stickstofftetroxyd), gehen sehr leicht in Salpetersäure über; nur dem Stickoxydul N^2O fehlt diese Eigenschaft.

Darstellung der rohen Säure von 1,323 bis 1,331 sp. G. beruht auf der Zersetzung des Natriumnitrates durch Schwefelsäure:



Wird diese Zerlegung mit Schwefelsäure von 1,612 sp. G. (Säure der Fabriken) vorgenommen, so verläuft sie langsam am ruhigsten und das zurückbleibende Natriumsulfat ist so dünnflüssig, dass es leicht aus dem Zersetzungsprodukt abgelassen werden kann. Würde die Schwefelsäure in solcher Menge angewendet, dass neutrales (secundäres) Natriumsulfat entstände, so liesse sich der zähflüssige oder ganz feste Rückstand nicht rasch genug entfernen; Schwefelsäure von geringer Concentration, als oben erwähnt, wirkt so stürmisch ein, die Masse stark schäumt und leicht übersteigen würde.

Der Gleichung (I.) entsprechen 85 Th. Natriumnitrat und 100 Th. Säure SO^4H^2 ; die oben genannte durch Eindampfen in Bleifannen erhaltene Schwefelsäure enthält gegen 70 pC Wasser, so dass von derselben 140 Th. erforderlich sind, um 100 Th. salpetersaures Natrium auf 28 Säure. Die Fabrikanten nehmen hauptsächlich mit Rücksicht auf die Feuchtigkeit Natriumnitrate mehr davon, z. B. 22 Th. auf 28 Säure. Die Zersetzung wird in gusseisernen Kesseln ausgeführt, deren Innenfläche mit dicken Sandsteinplatten ausgekleidet sind; der Raum zwischen diesen und der Wand wird mit Hammerstein gefüllt. Die ebenfalls steinerne Deckplatte besitzt zum

Eintragen des Salpeters und zum Eingiessen der Schwefelsäure Öffnungen, deren Steinzeugstöpsel während der Arbeit mit Kitt aus Pfeifenerde und Wasserglas zu genügendem Schutz gebracht werden.

Ebenso ist das thönerne Rohr eingekittet, welches die Dämpfe der Salpetersäure ableitet. Dasselbe mündet in einem Steinzeugkrug, aus dessen zweiter Öffnung ein zweischenkeliges Thonrohr zu einem andern Krüge geht, während ein ferruginöses Rohr die obere Hälfte desselben mit einem dritten Vertheilungskrüge verbindet. Diesem reihen sich noch mehrere nach Bedarf in grösserer oder geringerer Zahl an; einige halten zum vollständigen Auffangen der Säure Wasser, die schwächere Salpetersäure.

Der Zersetzungskasten oder Kessel wird durch direkte Feuerung erwärmt, sobald die erste Einwirkung nachtritt, welche beim Eingiessen der Schwefelsäure eintritt und die Leerung des Kastens erfolgt, indem man einen kegelförmigen am Grunde des Kastens sitzenden Zapfen in denselben hineintreibt und das Sulfat durch das Loch herausfliessen lässt.

Statt des oben beschriebenen Sandsteinkastens dienen in manchen Fabriken liegende gusseiserne Cylinder, welche widerstehen, wenn das Eisen so heiss gehalten wird, dass keine Verdichtung der Säure darauf stattfindet.

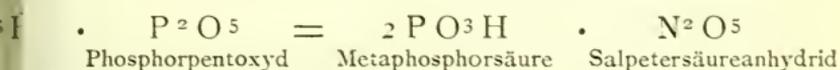
Zusammensetzung. Reine wasserfreie Säure würde folgenden Zahlen entsprechen:

N	14	22,2
3 O	48	76,2
H	1	1,6
NO³H	63	100,0

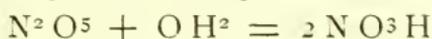
Eigenschaften. Spec. Gew. bei 0° = 1,559; Siedepunkt 86°. Aber eine solche Säure lässt sich nur mit ganz besonderer Sorgfalt darstellen. Man muss zu diesem Zwecke rein getrockneten Salpeter durch Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. zersetzen, wodurch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. erhalten wird, die aus 94 bis 95 pC Salpetersäure und nahezu 6 bis 5 pC Wasser besteht, wenn man nämlich von den darin vorkommenden niedrigern Oxydationsstufen des Stickstoffes ab sieht. Diese lassen sich durch einen Luftstrom von 15° grösstentheils austreiben. Destillirt man alsdann die Salpetersäure mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig bei ungefähr bis 88°, so erhält man nahezu reine Salpetersäure. Diesel

nt rectificirt werden, da sie alsbald zu zerfallen be-
 vnn man sie für sich erwärmt. In geschlossener Röhre
 bt sie Sauerstoff, rothgelbes Gas, das aus $N^2 O^3$ und
 esteht, jedoch bald weiter in NO und NO^2 zerfällt,
 rose flüssige Säure. Noch aus Salpetersäure, welche
 $NO^3 H$ enthält, entwickelt sich bei 250° rothgelber

Wasserfreie Salpetersäure $NO^3 H$ raucht an der Luft, in-
 en letzterer vorhandenen Spuren von Ammoniak die
 g von Ammoniaknitrat veranlassen, welches in Nebel-
 uritt. Wenn die Säure unter beständiger Abkühlung
 o allmählich mit etwas mehr als gleich viel Phosphor-
 y (Phosphorsäureanhydrid) vermischt und dann äusserst
 m destillirt wird, indem man das Steigen der Masse
 eder durch Abkühlung verhindert, so erhält man in
 onge grosse Krystalle des *Salpetersäure-Anhydrides*:



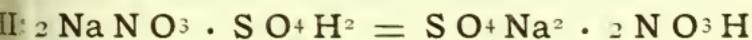
Die selben zerfallen sehr leicht, besonders im Sonnenlichte,
 er Wärme in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, obwohl
 bei 29° unzersetzt schmelzen lassen; mit Wasser er-
 s sich und gehen in Salpetersäure über:



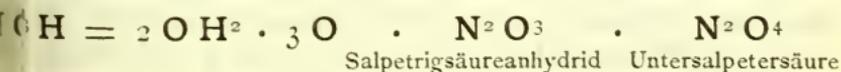
§ 195.

rauchende Salpetersäure. — Acidum nitricum fumans.

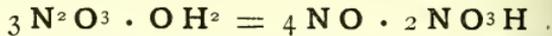
Wint man bei der Destillation der Salpetersäure die
 lte Menge Natriumnitrat, d. h. 2 Mol. auf 1 Mol. Schwefel-
 s geht die Zersetzung zuerst in der oben, Gleichung
 euteten Weise vor sich. Wenn die Hitze gesteigert
 ebleibt hingegen zuletzt neutrales Natriumsulfat zurück:



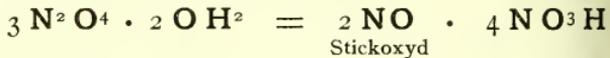
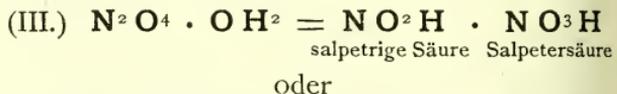
Wird erst in höherer Temperatur auftretende Salpetersäure
 ann in Sauerstoff und rothen Dampf von Salpétrig-
 Anhydrid und Untersalpetersäure:



Jedoch kann die Zersetzung je nach der Temperatur undern Umständen einen verschiedenen Verlauf nehmen. Salpetrige Säure zerfällt während der Destillation leicht in Stickoxyd NO und Sauerstoff, oder in Berührung mit der übergegangenen wässerigen Salpetersäure in Stickoxyd Salpetersäure:

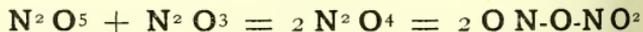


Auch die Untersalpetersäure kann sich zum Theil entsprechend der einen oder andern der folgenden Gleichungen zersetzen:



oder einfach in 2NO^2 zerfallen.

Auch in dem abgekühlten rothen Destillate finden sich weitere Aenderungen in der Anordnung und Verbindung des Sauerstoffes und Stickstoffes statt. $\text{N}^2 \text{O}^4$ besteht eigentlich in der Kälte und bildet bei -9° farblose Krystalle, die bei 0° ab gelb wird und gelbrothe mit steigender Temperatur immer dunklere Dämpfe von NO^2 ausgibt. Aus Gleichung (III) geht hervor, dass die sogenannte Untersalpetersäure (Stickstoffdioxid) als gemischtes Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure aufzufassen ist:



Eine wahre Untersalpetersäure $\text{N}^2 \text{O}^5 \text{H}^2$ gibt es nicht.

Die rauchende Salpetersäure wirkt vermöge des Chlors an niedrigeren schon bei gewöhnlicher Temperatur dampfenden Oxydationsstufen des Stickstoffes sehr rasch und oxydirend, so dass sie zu einzelnen, namentlich auch zu analytischen Zwecken, der farblosen nicht rauchenden Säure zogen wird. Dieser letztern kann man jene gelbrothen Dämpfe des Stickstoffes begeben, ohne die Temperatur bei der Destillation der Salpetersäure so hoch steigern zu müssen, was bei Gelegenheit der Gleichung (II) erwähnt wurde.

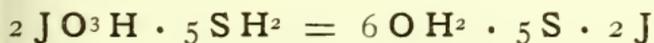
Wählt man die Verhältnisse nach Gleichung (I), so erhält man doch eine gelbrothe rauchende Säure gewinnen, wenn man nur dem Salpeter vor der Destillation eine kleine Menge eines leicht oxydirbaren Körpers, z. B. 3 bis 4 pC Stärkemehl mischt. Letzteres wird auf Kosten der in Freiheit ge-

te Säure zunächst zu Oxalsäure oxydirt und das Product mit entsprechender Menge von NO^2 .

Reine Salpetersäure. Zu den meisten pharmaceutischen Zwecken dient Salpetersäure von $1,185$ sp. G. bei 15° mit 30 pC NO^3H , welche durch Rectification der rohen Säure erhalten wird. Ist letztere stark mit Schwefelsäure verunreinigt, so kann es zweckmässig sein, etwas Salpeter zuzusetzen, was dadurch die Rectification erschwert und der Vortheil dadurch zu gering, um die Retorte beim Sieden durch das unermüdliche Stossen der Gefahr des Springens auszuweichen. Salpetersäure ohne diesen Zusatz lässt sich auf freiem Feuer rectificiren. Die zuerst übergehenden Antheile sind chlorhaltig, wenn dieses bei der rohen Salpetersäure der Fall war. Man sammelt daher als reine Säure erst die chlorfreie Portion. In der Regel wird das specifische Gewicht des Destillates höher als $1,185$, so dass es bis auf jene Zahl zu verdünnen ist.

Um es darauf ankommen, die Säure von Stickoxyd, salpetersäurer Säure und Untersalpetersäure oder Stickstoffdioxyd zu befreien, so ist bei 17 bis 20° ein Strom trockener Luft oder Kohlensäure durch dieselbe zu führen, bis sie entleert ist.

Prüfung. Die *reine Säure* von $1,185$ sp. G. muss farblos sein. Ihr Rückstand flüchtig sein. Da der Chilisalpeter bisweilen Jod enthält, so kann sich der Salpetersäure Jodsäure beigemischen, in Folge des Zerfalles derselben bei der Rectification. Verdünnt man eine solche Säure mit viel Wasser und tropft ein wenig Schwefelwasserstoffgas hinzu, so werden Jod und Schwefel ausgeschieden; erstere beim Schütteln mit rother Farbe in Chloroform oder Aether über:



Verührt man nicht vorsichtig mit dem Zusatze von Schwefelwasserstoff, so liefert das frei gewordene Jod sofort farblose Schwefelwasserstoffsäure: $2 \text{J} \cdot \text{SH}^2 = \text{S} \cdot 2 \text{HJ}$.

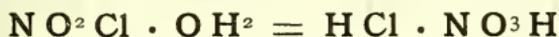
Freies in der Salpetersäure vorhandenes Jod wird beim Destilliren mit den geeigneten Lösungsmitteln (siehe bei Jod) abgedestillirt und diesen aufgenommen.

Um auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen, verdünnt man die Salpetersäure zuvor mit 5 Th. Wasser, da Baryum-

an im Augenblicke des Bedarfes zusammengesetzt. Das Ge-
 wird bald gelb, indem Chlor, Stickstoffdioxyd und die Ver-
 bindung NO^2Cl , *Nitrylchlorür*, Salpetersäure-Chloranhydrid,
Nitrosylchlorür, Chloranhydrid der salpetrigen Säure
 auftreten. Diese letztern und das Chlor sind im Stande,
 zu lösen, worauf sich die Benennung Königswasser be-
 zieht. Die beiden Chloranhydride können auf anderem Wege
 dargestellt werden und sind bei 5° dampfförmig, das erstere
 gelblich, das Salpetrigsäure-Chloranhydrid von mehr roth-
 licher Farbe. Dieses zerfällt zunächst mit Wasser in Salzsäure
 und salpetrige Säure:



entsprechend das Salpetersäure-Chloranhydrid:

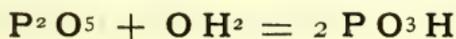


Geschichte. Die arabischen Chemiker, z. B. GEBER, im
 12. Jahrhundert, destillirten Salpeter mit Kupfervitriol und
 erhielten so Salpetersäure, wie vermuthlich schon
 die Aegypter. Im XV. Jahrhundert wurde die Säure
 als *Aqua fortis* bezeichnet und zur Trennung von Gold und
 Silber benutzt. PARACELsus lehrte schon, dieselbe mit Silber-
 salzsäure zu reinigen. GLAUBER stellte ungefähr 1648,
 zuerst, rauchende Salpetersäure dar. LAVOISIER
 1783, dass die Salpetersäure Sauerstoff enthalte, CAVEN-
 DISH 1784, dass sie aus Stickstoff und Sauerstoff be-
 steht. SCHEELE machte 1774 auf die salpetrige Säure auf-
 merksam.

§ 196. PHOSPHORSÄURE.

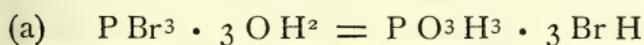
Vorkommen. Phosphorsäure findet sich in Form von
 Salzen in allen drei Naturreichen (vergl. bei Phosphor

Erzeugung. Phosphor verbrennt in vollkommen trockener
 Luft zu weissen Flocken von Phosphorpentoxyd oder Phosphor-
 anhydrid P^2O^5 , welche mit grösster Begier Wasser an-
 ziehen und sich unter starker Wärmeentwicklung langsam in
 Wasser lösen, wobei, besonders in der Kälte, *Metaphosphor-*
säure entsteht:

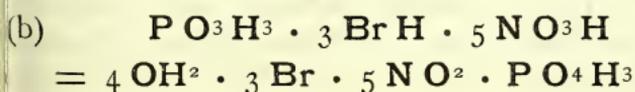


Herstellung der wässerigen Orthophosphorsäure. Der Phosphor wird durch Digestion mit Salpetersäure von 1,18 p. G. von Unreinigkeiten befreit, welche besonders in der ächlichen Kruste enthalten sein können. Zur Oxydation dient durchaus nur eine Salpetersäure von angelegener Stärke; stärkere führt zu Explosionen und schwächt zu langsam. Man erwärmt 13 Th. Säure gegen 1 Th. Phosphor in einer geräumigen Retorte so, dass eine etwas lebhaftere Einwirkung eben einzutreten beginnt, welche durch genaueste Ueberwachung des Feuers je nach Verordniss eingeschränkt oder gesteigert wird. Dieses kann am sichersten bei freiem Holzkohlenfeuer erreichen. Eine stärkere Einwirkung pflegt einzutreten, wenn ungefähr die Hälfte des Phosphors überdestillat übergegangen sind, indem dann erst die phosphorige Säure $\text{P O}^3 \text{H}^3$ vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wird. Bei in reichlichen Mengen auch gelbrother Dampf von Phosphoroxyd auftritt. Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit vorsichtig zurückgegossen, so lange noch Phosphor zu sehen ist und sich noch phosphorige Säure in der Retorte nachweisen lässt. Rascher, aber weit weniger bequem und weniger öconomisch kann man zum Ziel kommen, wenn man die Säure zuerst allein erwärmt und ein wenig Phosphor einträgt. So heftig auch die Oxydation geht, so bleibt doch bei der geringen Menge Phosphor die Einwirkung ungefährlich. Ist sie vorüber, so erwärmt man die Säure aufs neue und wirft allmählich sämmtlichen Phosphor in die Säure.

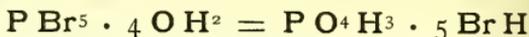
Die Wirkung der Salpetersäure lässt sich in äusserst bequemer Weise durch Brom unterstützen. Bringt man ein wenig Brom unter Wasser mit Phosphor zusammen, so entsteht allmählich das flüssige farblose Phosphorbromür, worin sich Phosphor leicht löst; beim Umschütteln wird er wieder aus dem Wasser wieder abgeschieden, bleibt aber meist bei der Temperaturerhöhung wegen flüssig. Gleichzeitig wird das Phosphorbromür durch das Wasser in phosphorige Säure und Bromwasserstoff zerlegt:



Wenn man jetzt Salpetersäure beibringt, so bilden sich Phosphoroxyd, niedrigere Stickstoffoxyde, und das Brom wird wie-



Entsprechende Zersetzung erleidet auch das vorüber in gelben Flocken auftretende Phosphorbromid:



So lange noch Phosphor vorhanden ist, wirkt si Brom wieder auf denselben, bis er bei ausreichendem von Salpetersäure vollständig in Phosphorsäure überge ist, wozu eine kleine Menge Brom genügt. Je nach de centration der Salpetersäure und dem Bromzusatz verlä Process entweder mit gefährlichster Heftigkeit oder vollk im sicher und ruhig.

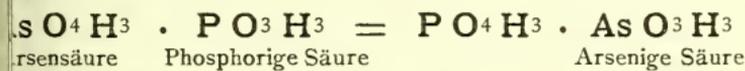
Wenn man z. B. zu 18 g Phosphor und 40 g Wass na und nach 1 g Brom, gelöst in 50 g Wasser, gibt, un na einiger Zeit allmählich 200 g Salpetersäure von etwa 1,2 P hinzufügt, so beginnen die Reactionen (a) und (b) vor el oder doch bei Wasserbadtemperatur und verlaufen bei g öb licher Zimmertemperatur ganz ruhig. Um die Oxydat Phosphors zu vollenden, genügt gelinde Erwärmung im ' ss bade; überhaupt hat man es vollkommen in der Hand luri *vorsichtige* Vermehrung des Broms oder der Salpetersäe Arbeit angemessen zu beschleunigen oder auch die Einw durch Zugiessen von warmem Wasser abzuschwächen. St. des Broms kann auch Jod dienen und ein sehr geringe us des letztern ist nicht unzweckmässig, wenn man mit B arbeitet, indem das Jod den Phosphor sehr leicht in di Modification überführt, welche durch Salpetersäure oxydirt wird.

§ 197.

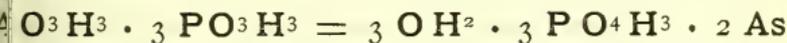
Die Oxydation des Phosphors nach den eben ausei gesetzten Methoden schreitet immerhin verhältnissmässig langsam vor, weil derselbe der Säure nicht genug A rü puncte darbietet. Pulverförmiger Phosphor der unschme rothen Modification kann ohne Gefahr viel rascher werden, ist jedoch für diese Verwendung zu theuer. Ma aber die Berührungspuncte zwischen gewöhnlichem Ph und Salpetersäure in höchst wirksamer Weise unendli mehren, indem man folgendermassen verfährt. Man bring mit Salzsäure und Salpetersäure ausgewaschenen, da glühten Amiant in einen geräumigen Kolben mit min ste 3 dm langem Halse, dessen Oeffnung mit einem Glas sp nur lose zu schliessen ist. Auf den Amiant giesst man l 6 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und bewirkt un

erschütteln eine vollständige Durchtränkung desselben, der Kolben im Wasserbade erwärmt wird. Der Phosphor wird jetzt unter Schütteln des Amiants in kleinen Stücken allmählich eingetragen, dass die Wärmeentwicklung massig eingeschränkt bleibt. Dieses lässt sich sehr leicht durch Schwenken des Kolbens erreichen. Ist endlich soviel Phosphor verwendet, als das Gewicht des Amiants betrug, so kann noch soviel Salpetersäure zu, dass 7 bis 8 Th. derselben auf 1 Th. Phosphor kommen, und erwärmt im Wasserbade weiter, bis auch nach Abkühlung des Kolbens kein Phosphor mehr zu erblicken ist; die wenigen noch übrigen Stückchen sind in die rothe Modification übergegangen, daher leicht abzuwaschen.

Die Amiantbrei lässt sich die saure Flüssigkeit leicht abwaschen; bei gehöriger Concentration derselben in eine Porzellanschale oder besser in Platin oder Silber, trübt sie plötzlich, indem durch die phosphorige Säure Arsen niederschlagen wird:



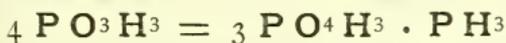
und weiter



Man verdünnt die Flüssigkeit, filtrirt am besten durch ein Filter aus Glaswolle und fällt wenn nöthig den Rest des Arsenes durch Schwefelwasserstoff. Es bleibt nur noch übrig, durch Abdampfen des Eindampfens der gereinigten Säure durch gelegentlichen Zusatz von Salpetersäure die Oxydation der phosphorigen Säure zu vollenden und endlich die Stickoxyde auszuwaschen.

Die Darstellung kleinerer Mengen von Phosphorsäure ist nach dem obigen Verfahren nicht nur das förderlichste, sondern auch das beste.

Die Oxydation des Phosphors muss in jedem Falle zu vollenden geführt werden; phosphorige Säure könnte bei weiterem Erhitzen in starker Hitze durch Bildung von Phosphorwasserstoff einen Verlust verursachen:



Um die saure Flüssigkeit, sei sie mit oder ohne Jod erhalten, in einer Retorte eingekocht, bis die rothen Dämpfe mehr liefert und endlich in offener Retorte am besten in einer Platinschale unter Umrühren concentrirt.

centrirt, bis die letzte Spur Salpetersäure, salpetriger Säure, Brom und Jod verschwunden ist, was durch Prüfung mit Indigolösung und Silbernitrat erforscht werden muss. Ferner ist auch zu prüfen, ob das Präparat nicht noch phosphorige Säure enthält. Man ertheilt der verdünnten Phosphorsäure zu diesem Zweck durch einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung eine schön rothe Färbung, welche sich in reiner Säure unverändert aber durch phosphorige Säure, zumal in der Wärme, aufgehoben wird. Ebenso erzeugt letztere in Mercurnitratlösung einen schwärzlichen Niederschlag, reine Phosphorsäure einen gelblichen. Aus Silbernitratlösung wird durch phosphorige Säure metallisches Silber in dunkelbraunen Flocken gefällt, besonders wenn die Flüssigkeit nahezu mit Ammoniak neutralisirt und erwärmt wird.

Ist noch phosphorige Säure vorhanden, so muss durch Erwärmen mit Salpetersäure in Phosphorsäure übergeführt werden; wenn auch der phosphorigen Säure keine wegs die ihr früher zugeschriebenen giftigen Wirkungen zu kommen, so ist sie doch ihres abweichenden chemischen Verhaltens wegen als eine durchaus unzulässige Verunreinigung der Phosphorsäure zu erachten.

Man verdünnt weiterhin eine Probe der Säure mit Wasser, erwärmt sie und leitet bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff durch, worauf man die vollständig mit diesem gesättigte Flüssigkeit stehen lässt. Sie kann erst dann als frei gelten, wenn sich auch nach einigen Tagen keine gelben Flocken von Schwefelarsen zeigen. Wenn dieses jedoch fast immer, der Fall ist, so muss die ganze Menge der Phosphorsäure auf diese Art von Arsen befreit werden.

Hierauf wird die klar filtrirte Säure auf das specifische Gewicht von 1,120 gebracht, welches 20 pC an Säure PO_4H_3 entspricht.

Zusammensetzung der wasserfreien Orthophosphorsäure:

P	31	31,63		
4 O	64	65,30	oder	P^2O^5 142
3 H	3	3,07		3 OH ² 54
PO_4H_3	98	100,00		2 PO_4H_3 196

Eigenschaften. Eine Flüssigkeit von dieser Zusammensetzung, erhalten durch Abdampfen der verdünnten Orthophosphorsäure im Wasserbade und zuletzt bei einer hohen Temperatur, welche jedoch 140° nicht überschreiten darf, dickflüssig und zeigt bei 15° ein sp. Gew. von 1,88; im Wasserbade allein erreicht man nur ein sp. G. von 1,824.

Erwässerte Phosphorsäure erstarrt bisweilen, in der Kälte der Schwefelsäure hingestellt, zu harten Krystallen von der angegebenen Zusammensetzung, welche bei 41° schmelzen, genügt die geringste Menge Wasser, um sie bei niedrigerer Temperatur zu verflüssigen.

Die Phosphorsäure schmeckt und reagirt sehr stark sauer, geschlos und auch nach genauer Sättigung mit Ammoniak. In dieser letzten Flüssigkeit, nicht in der freien Säure, zeugt Silbernitrat einen gelben Niederschlag $P O^4 Ag^3$, welcher in Ammoniak, in Salpetersäure und Phosphorsäure sehr löslich ist.

Nimmt man die verdünnte officinelle Säure, so geht mit dem Wasserdämpfen keine Phosphorsäure weg. Hat die Flüssigkeit die Zusammensetzung $P O^4 H^3$ erreicht, so verliert sie erst in ungefähr 200° noch mehr Wasser und geht in Pyrophosphorsäure über, welcher sich allmählich Metaphosphorsäure mischt. Wird die Hitze noch mehr gesteigert, so bleibt letztere rein zurück und verdampft endlich in der Rothglühzeit unverändert.

Wird gepulverter Phosphor mit officineller Phosphorsäure digerirt, so zeigt sie sehr bald einen Gehalt an phosphoriger Säure.

In Wasserbade bis zu $1,824$ spec. Gew. concentrirte Säure zeigt manche Wirkungen der Schwefelsäure von gleichem specifischem Gewicht. Wie diese verwandelt sie das Papier in Pergamentpapier, jedoch ohne es bei längerer Berührung zu verkohlen; dieses geschieht erst in der Wärme.

Isst man Papier oder Baumwolle in der kalten concentrirten Phosphorsäure aufquellen, wascht aus und bestreut die gallertige Masse mit Jod, so nimmt sie dieselbe blaue Farbe an, wie bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure.

Prüfung. Obschon die wässrige Phosphorsäure nicht destillirbar ist, lassen sich doch geringe Mengen derselben in einer Platinschale bei Glühhitze zuletzt doch verflüchtigen. Hierfür würden erhebliche Mengen feuerbeständiger Verunreinigungen zum Vorschein kommen, übrigens auch schon Niederschläge geben, wenn die Säure mit Ammoniak neutralisirt wird. Man prüft man in der bei Salzsäure (p. 510) erwähnten Art vermittelst Stanniol oder Silberpapier, mit Schwefelwasserstoff auf die aus saurer Lösung fällbaren Metalle und auf Arsen zugleich. Niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffes, phosphorige und arsenige Säure würden Kaliumpermanganat entfärben, Salpetersäure ist vermittelst Indigolösung zu finden. Um auf dieselbe, so wie die niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes schärfer

zu prüfen, vermischt man die Phosphorsäure mit gleich concentrirter Schwefelsäure und lässt nach Abkühlung bei $40^{\circ} - 50^{\circ}$ eine kalte gesättigte Auflösung von Eisenvitriol möglichst langsam an die Oberfläche des Säuregemisches fließen. War die Phosphorsäure rein, so entsteht nicht die für Salpetersäure und die andern Oxyde des Stickstoffes (N^2O angenommen) bezeichnende braune oder braunrothe Zone. Scharf ist die Phosphorsäure auch auf Ammoniak, Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen.

Wenn dieselbe rein befunden worden ist, so ergibt sich die Richtigkeit ihres Gehaltes aus dem specifischen Gewicht. Durch Titriren mit Normal-Alkalilösung kann die Gehaltsbestimmung nicht ausgeführt werden; die Farbenübergänge beim Titriren einer mit Lakmus roth gefärbten Phosphorsäure sind sehr scharf; zuerst bildet sich das sauer reagirende Salz PO^4H , hierauf PO^4HNa^2 und endlich PO^4Na^3 entstehen, welche alkalisch reagiren.

§ 198. METAPHOSPHORSÄURE. — ACIDUM PHOSPHORICUM GLACIALE.

Die gebrannten Knochen z. B. des Rindes bestehen durchschnittlich nahezu aus 86 pC Calciumphosphat, 6 Calciumborat, 5 Fluorcalcium und 3 Magnesiumphosphat, so dass diese früher häufig auf Phosphorsäure verarbeitet wurden. Man zerlegt dieselben zu diesem Ende und kocht sie mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Gyps und eine Auflösung von Phosphorsäure und saurem Calciumphosphat entstehen.

Letzteres kann selbst durch überschüssige Schwefelsäure nicht zersetzt werden und auch Gyps bleibt reichlich in Lösung. Wird diese so weit abgedampft, dass sie nur noch doppelte Menge wiegt wie die in Arbeit genommenen Knochen, so krytallisiren feine Nadeln von Calciumsulfat (Gyps) heraus, welche getrennt werden. Das mit dem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Filtrat wird nun mit Ammoniak neutralisirt, wodurch Calciumphosphat $P^2O^8Ca^3$ nebst Magnesium-Ammonium-Phosphat PO^4MgNH^4 und etwas Fluorcalcium niederfallen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft und das trockne Ammoniumphosphat endlich in einer Platinschale geglüht, die ruhig fließende Masse nicht mehr Ammoniak, noch Schwefelsäure entwickelt. Sie wird dann auf Kupferblech oder polirte Marmorplatte in Tropfen oder schmale Streifen ausgegossen, welche sich nach kurzem fest genug zeigen, um in

schlossenem Glase aufgehoben werden zu können. Dieses sehr spröde Präparat ist das Acidum phosphoricum glaciale in der Pharmacie.

Die Phosphorsäure nimmt besonders dann jene feste Form an, welche durch die Bezeichnung glaciale ausgedrückt wird, wenn sie Calciumphosphat oder Natriumphosphat enthält. Reine Metaphosphorsäure, durch gelindes Glühen der mittelst Salpetersäure dargestellten Orthophosphorsäure bildet nur einen der Wärme sehr beweglichen, in der Kälte zäh flüssigen Körper und nicht eine feste glasartige Masse. Das im Handel vorkommende Acidum phosphoricum glaciale enthält demgemäss gewöhnlich erhebliche Mengen von Phosphaten. Dieses Präparat wird in der Praxis durch die Vorschrift ersetzt, dass statt 1 Th. Acidum phosphoricum glaciale 5 Th. reiner Phosphorsäure genommen und auf 1 Th. eingedampft, B. Massenmassen zugesetzt werden soll.

Zusammensetzung der reinen Metaphosphorsäure.

P	31	38,75	P ² O ⁵	142	88,75
3 O	48	60,00	oder O H ²	18	11,25
H	1	1,25			
10 ³ H	80	100,00	2 P O ³ H	160	100,00

Eigenschaften. Metaphosphorsäure zerfliesst an der Luft und lässt sich in offener Platinschale stärker gegläht in einer Menge verflüchtigen. Die feste (unreine) Metaphosphorsäure bildet ein amorphes durchsichtiges Glas, in der Form bisweilen unrichtig als krystallisirte Phosphorsäure bezeichnet. Metaphosphorsäure gibt mit Weingeist und mit Wasser stark saure Lösungen. Die frische wässrige Lösung erzeugt weisse Niederschläge in Eiweiss, Silbernitrat, Baryumnitrat, Chlorbaryum, Chlorstrontium, welche durch Ueberschuss von Metaphosphorsäure löslich sind, während durch freie Orthophosphorsäure keines der genannten Reagentien gefällt wird. Auch durch Pyrophosphorsäure wird Silberlösung weiss gefällt, nicht aber Eiweiss, die Baryumsalze und Chlorstrontium.

Bei längerer Aufbewahrung geht die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure über, sehr rasch beim Kochen, besonders bei Gegenwart von Mineralsäuren, ohne dass erst Pyrophosphorsäure gebildet würde.

Füfung. Nachdem durch die oben angeführten Reagentien festgestellt ist, dass Metaphosphorsäure vorliegt, wird ihre

wässrige Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Zusatz etwas Schwefelsäure in Orthophosphorsäure übergeführt und bei dieser (p. 535) vorgeschrieben, weiter geprüft. Eine Probe Auflösung wird durch Kochen, nöthigenfalls mit einer geringen Menge Salpetersäure, die man nachher völlig verjagt, in Orthophosphorsäure übergeführt und mit Ammoniak genau neutralisirt, wodurch Phosphate von Calcium, Magnesium, Aluminium gefällt würden. Aus dem Filtrate schlägt man die Phosphorsäure mit Bleizuckerlösung nieder, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, filtrirt wieder, dampft ein und glüht. Der Rückstand wird sich gewöhnlich als Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat erweisen, wenn käufliches Acidum phosphoricum glaciale geprüft wird.

Geschichte. BOYLE erkannte 1681, dass das Product der Verbrennung des Phosphors sauer schmeckt, STAHL nahm daraus Salzsäure, andere Schwefelsäure an. MARGGRAF stellte 1733 fest, dass der Phosphor bei der Verbrennung an Gewicht zunimmt; GAHN und SCHEELE entdeckten beide um die gleiche Zeit (1769—1771), dass die Knochen grösstentheils aus Calciumphosphat bestehen und letzterer zeigte auch, dass der Phosphor mit Salpetersäure Phosphorsäure liefere. LAVOISIER befestigte diese Thatsachen und lehrte 1777, dass die bei freiwilliger langsamer Oxydation des Phosphors an der Luft entstehende Säure verschieden sei von der Phosphorsäure. Diese letztere findet seit 1796 medicinische Anwendung.

BERZELIUS und ENGELHART beobachteten 1826 insbesondere schon die Eigenthümlichkeit der Metaphosphorsäure, als sie wahrnahmen, dass sie frische Auflösung der geglühten Phosphorsäure in Eiweisslösung einen Niederschlag erzeugt. CLAPTON hob 1828 hervor, dass geglühtes Natriumphosphat ein weißes Silbersalz gibt (siehe Natriumpyrophosphat) und bezeichnet die betreffende Säure als *Pyrophosphorsäure*. Die genauere Einsicht in die Verschiedenheit der drei oben erwähnten Phosphorsäuren ist GRAHAM (1833) zu verdanken.

§ 199.

ARSENIGSÄURE-ANHYDRID. — ACIDUM ARSENOSUM

Vorkommen. Arsenigsäure-Anhydrid findet sich da und dort, doch immer in geringer Menge, mit andern Arsenverbindungen, aus denen es wohl entstanden ist. Es bildet entweder reguläre Krystalle, den *Arsenit*, Arsenolith, oder die in

nige oder faserige *Arsenikblüthe*, welche im rhombi-
system krystallisirt. Diese Mineralien kommen z. B. am
n Erzgebirge, bei Markirch im Elsass vor. In grösseren
auftretende Arsenerze sind der *Arsenikies* $Fe As S$
Antimoncobalt $Co As S$.

senigsäure-Anhydrid kommt in vielen Mineralwässern
meist weniger als 1 mg im Liter betragend. Einige der
Wasser von Bourboule in der Auvergne enthalten im
1 mg Arsen in Form von Natriumarsenat. In den Ab-
derartiger Quellen häufen sich Arsenverbindungen bis-
n nicht ganz unerheblicher Menge an.

Herstellung. Bei den Hüttenprocessen, welchen arsen-
Erze meist zu anderweitigen metallurgischen Zwecken
erfahren werden, oxydirt sich das Arsen zu Arsenigsäure-
d und setzt sich in reichlicher Menge begleitet von
en (Arsensäuresalzen), und fremdartigen Stoffen staub-
in den Canälen an, welche von den Röstgasen durch-
zogen werden. Dieser bis 75 pC Anhydrid enthaltende Flugstaub,
den man auch wohl sonst nicht verwendbare arsenhaltige
erzeugt, wird auf dem Herde eines Flammenofens der
Reduction unterworfen; das Anhydrid verdichtet sich in den
10 m langen Abzugscanälen in kleinen Krystallen als
Arsenikmehl oder Giftmehl.

Ein Theil der Waare wird als amorphes *Arsenglas* ver-
wendet, welches man durch Sublimation des Mehles aus eigen-
en, übereinandergestülpten gusseisernen Kesseln gewinnt.
Bei dieser Arbeit muss zuletzt die Temperatur bis zum Zu-
sammenfallen des Anhydrids getrieben werden. Wenn die-
se reich an Graphit sind, so mischt sich dem Arsenglase
etwas reducirtes Arsen bei und färbt es graulich.

Die Gewinnung von Arsenigsäure-Anhydrid ist in Deutschland
auf wenige Hütten beschränkt, hauptsächlich auf diejenigen von
Silesien und die schlesischen in Reichenstein und erreicht ungefähr
1000 kg jährlich. Zur Versendung dienen verlöthete eiserne
Kessel mit hölzerner Umhüllung. — Weit mehr liefert England.
Zur Verhütung von Unglücksfällen empfiehlt es sich, das
Arsenigsäure-Anhydrid, welches z. B. zur Vertilgung schädlicher
Insekten dienen soll, mit 1 pC Eisenvitriol und 1 pC Ferrocyanka-
misch abzugeben.

Zusammensetzung:

As	150	75,76
O	48	24,24
	<hr/>	<hr/>
O ₃	198	100,00

Berechnete Dampfdichte

1 Vol. As	10,400
3 " O	3,315
<hr/>	<hr/>
2 Vol. As ² O ³	13,715
1 " "	6,857

Die Dampfdichte ergibt sich aber, auf Luft bezogen, 1 Vol. As^2O^3 zu 13,7, so dass also die Formel des Anhydrids von diesem Standpuncte aus As^4O^6 zu schreiben wäre.

§ 200.

Eigenschaften. Die durchsichtigen glashellen Stücke des Arsenigsäure-Anhydrids, von 3,1738 sp. Gew., werden bei weissen aussen nach innen zu fortschreitend trübe porzellanartige Massen an der Oberfläche mehlig, ohne sich jedoch, selbst bei mikroskopischer Betrachtung, deutlich krystallisirt zu erweisen.

Im Innern der porzellanartigen Stücke erhalten sich noch lange vollkommen klare Kerne; in beiden Formen ist das Anhydrid hart und spröde, von grossmuscheligem Bruche und leicht zu pulverisiren.

Das krystallisirte Anhydrid bildet gewöhnlich Tetraëder, Dodecaëder und Octaëder des regulären Systems von 3,1738 sp. Gew., welche unter dem Microscop oder mit Hülfe der Lupe leicht kenntlich sind. Das Arsenigsäure-Anhydrid ist aber auch im Stande, in Formen des rhombischen Systems aufzutreten, welche in der Natur und in Röstöfen vorkommen und auch entstehen, wenn man das Anhydrid bis zur Sättigung in heisse Lösungen von Arsensäure oder in Kalilauge einträgt und dieselbe langsam erkalten lässt.

Wird das Anhydrid im offenen Rohr rasch erhitzt, beginnt die Verdampfung desselben bei ungefähr 218° und gleichzeitig tritt auch an der Oberfläche Schmelzung ein, aber die Verdampfung geht alsbald so rasch vor sich, dass nicht geringe Mengen Arsenigsäure-Anhydrid zur Schmelzung gelangen. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre, so schmilzt ein Theil und bleibt beim Erkalten als glasartige Masse zurück, während ein anderer Theil sublimirt und sich an kälteren Stellen ebenso anlegt und in etwas grösserer Entfernung mehrere mehr Krystalle auftreten. Bei lange dauernder Erhitzung langsamer Abkühlung erhält man sowohl rhombische als auch reguläre Krystalle. Erhitzt man ein kleines zugeschmolzenes Röhrchen mit etwas Arsenigsäure-Anhydrid im Sandbade, gedeckt mit Sand, so findet man bei rascher Abkühlung eine geschmolzene Masse, welche beim Erkalten unter Krümmung rissig wird. An den Kreuzungspuncten dieser Risse beobachtet man dann bald Anfänge von Krystallisation. Immerhin scheint das Arsenigsäure-Anhydrid nicht zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, sondern nur zu einer zähen, blasigen Masse, welche oft etwas bräunlich aussieht.

Von kaltem Wasser wird das Arsenigsäure-Anhydrid wenig gelöst und bildet daher nur äusserst langsam gesättigte Lösungen. In krystallisirter Form, namentlich in grösseren Krystallen, wird es langsamer angegriffen, als in der glasartigen porzellanartigen; bringt man Proben der ersteren und letzteren auf den Dialysator, so findet sich jedoch das krystalline Anhydrid nicht später im Diffusat vor, als das porzellan-

arsenigsäure-Anhydrid löst sich in 15 Th. kochenden Wassers langsam auf; schliesst man es mit 10 Th. Wasser in eine Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 170° , so findet ebenfalls fast vollständige Auflösung statt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schiessen immer Krystalle des regulären Systems aus. Dem amorphen Anhydrid, mag man dieses oder die krystalline Form zur Auflösung verwenden.

Wenn man amorphes oder krystallisirtes Arsenigsäure-Anhydrid mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser tagelang im Wasserbade erwärmt und der langsamen Auflösung viele Monate Zeit zur Krystallisation geben lässt, die Lösung schliesslich bei 17° unter öfterem Schütteln stehen lässt, so findet sich, dass sie in 54 Th. 1 Th. Anhydrid enthält; ähnliche Resultate erhält man nach sehr langem Zusammenstehen des Anhydrids mit Wasser bei 17° . Die Zahlen, welche für die Löslichkeit desselben bei abweichendem Verfahren in der Regel gefunden werden, sind anzuführen auf die Unfähigkeit des kalten Wassers, volles Lösungsvermögen in kürzerer Zeit zu äussern und andererseits die Bildung übersättigter Lösungen. Freilich liegt hierin keine Erklärung des in dieser Hinsicht allerdings höchst merkwürdigen Verhaltens des Arsenigsäure-Anhydrids.

Beim Kochen der wässerigen Lösung verdampft kein Anhydrid; es geht auf dem Dialysator ziemlich rasch durch das Filterpapier.

In Weingeist ist das Arsenigsäure-Anhydrid weniger löslich als in Wasser; es scheinen auch dieser Flüssigkeit gegenüber Unterschiede zwischen dem amorphen und dem krystallinen Anhydrid vorhanden zu sein. Aus kochend gesättigter Lösung des Anhydrids in dieser oder jener Form bilden sich bei Abkühlung Krystalle des regulären Systems.

Die wässrige Lösung des entwässerten Glycerin vermögen bei der Temperatur des Wasserbades langsam 5 Th. Arsenigsäure-Anhydrid aufzunehmen; im Sandbade erhält man sogar eine klare Lösung bei gleichen Theilen Glycerin und Anhydrid. An der Luft stehend, zieht dieselbe Wasser an und in gleichem Masse scheidet sich amorphes Arsenigsäure-Anhydrid aus; reichlicher

Die Dampfdichte ergibt sich aber, auf Luft bezogen, 1 Vol. As^2O^3 zu 13,7, so dass also die Formel des Anhydrids von diesem Standpunkte aus As^4O^6 zu schreiben wäre.

§ 200.

Eigenschaften. Die durchsichtigen glashellen Stücke des Arsenigsäure-Anhydrids, von 3,1738 sp. Gew., werden bei weissen aussen nach innen zu fortschreitend trübe porzellanartige Massen an der Oberfläche mehlig, ohne sich jedoch, selbst bei mikroskopischer Betrachtung, deutlich krystallisirt zu erweisen.

Im Innern der porzellanartigen Stücke erhalten sich noch lange vollkommen klare Kerne; in beiden Formen ist das Anhydrid hart und spröde, von grossmuscheligem Bruche doch leicht zu pulverisiren.

Das krystallisirte Anhydrid bildet gewöhnlich Tetraëder, Dodecaëder und Octaëder des regulären Systems von 3,1738 sp. Gew., welche unter dem Microscop oder mit Hülfe der optischen Gypsplatte leicht kenntlich sind. Das Arsenigsäure-Anhydrid ist aber auch in der Natur und in Röstöfen vorkommen und auch entsteht, wenn man das Anhydrid bis zur Sättigung in heisse Lösungen von Arsensäure oder in Kalilauge einträgt und dieselbe langsam erkalten lässt.

Wird das Anhydrid im offenen Rohr rasch erhitzt, beginnt die Verdampfung desselben bei ungefähr 218° und gleichzeitig tritt auch an der Oberfläche Schmelzung ein, aber die Verdampfung geht alsbald so rasch vor sich, dass nicht grössere Mengen Arsenigsäure-Anhydrid zur Schmelzung gelangen. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohre, so schmilzt ein Theil und bleibt beim Erkalten als glasartige Masse zurück, während ein anderer Theil sublimirt und sich an kälteren Stellen ebenso anlegt und in etwas grösserer Entfernung mehrere mehr Krystalle auftreten. Bei lange dauernder Erhitzung erfolgt eine langsamere Abkühlung erhält man sowohl rhombische als auch reguläre Krystalle. Erhitzt man ein kleines zugeschmolzenes Röhrchen mit etwas Arsenigsäure-Anhydrid im Sandbade, so bedeckt von Sand, so findet man bei rascher Abkühlung eine geschmolzene Masse, welche beim Erkalten unter Krackeln rissig wird. An den Kreuzungspuncten dieser Risse beobachtet man dann bald Anfänge von Krystallisation. Immerhin schmilzt das Arsenigsäure-Anhydrid nicht zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, sondern nur zu einer zähen, blasigen Masse, welche oft etwas bräunlich aussieht.

Von kaltem Wasser wird das Arsenigsäure-Anhydrid wenig gelöst und bildet daher nur äusserst langsam gesättigte Lösungen. In krystallisirter Form, namentlich in grösseren Krystallen, wird es langsamer angegriffen, als in der glasartigen oder porzellanartigen; bringt man Proben der ersteren und letzteren auf den Dialysator, so findet sich jedoch das krystalline Anhydrid nicht später im Diffusat vor, als das porzellan-

artige Arsenigsäure-Anhydrid löst sich in 15 Th. kochenden Wassers langsam auf; schliesst man es mit 10 Th. Wasser in eine Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 170° , so findet sich fast vollständige Auflösung statt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schiessen immer Krystalle des regulären Systems aus. Niemals amorphes Anhydrid, mag man dieses oder die krystalline Form zur Auflösung verwenden.

Wenn man amorphes oder krystallisirtes Arsenigsäure-Anhydrid mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hinreichenden Menge Wasser tagelang im Wasserbade erwärmt und deren Auflösung viele Monate Zeit zur Krystallisation geben lässt, die Lösung schliesslich bei 17° unter öfterem Schütteln stehen lässt, so findet sich, dass sie in 54 Th. 1 Th. Anhydrid enthält; ähnliche Resultate erhält man nach sehr langer Zusammenstehen des Anhydrids mit Wasser bei 17° . Die Zahlen, welche für die Löslichkeit desselben bei abweichendem Verfahren in der Regel gefunden werden, sind zuzuführen auf die Unfähigkeit des kalten Wassers, volles Lösungsvermögen in kürzerer Zeit zu äussern und andererseits die Bildung übersättigter Lösungen. Freilich liegt hierin keine Erklärung des in dieser Hinsicht allerdings höchst merkwürdigen Verhaltens des Arsenigsäure-Anhydrids.

Beim Kochen der wässerigen Lösung verdampft kein Anhydrid; es geht auf dem Dialysator ziemlich rasch durch das Filterpapier.

In Weingeist ist das Arsenigsäure-Anhydrid weniger löslich als in Wasser; es scheinen auch dieser Flüssigkeit gegenüber Unterschiede zwischen dem amorphen und dem krystallinen Anhydrid vorhanden zu sein. Aus kochend gesättigter Lösung des Anhydrids in dieser oder jener Form bilden sich bei Kälte Krystalle des regulären Systems.

Die theile entwässertes Glycerin vermögen bei der Temperatur des Wasserbades langsam 5 Th. Arsenigsäure-Anhydrid aufzunehmen; im Sandbade erhält man sogar eine klare Lösung bei gleichen Theilen Glycerin und Anhydrid. An der Oberfläche stehend, zieht dieselbe Wasser an und in gleichem Masse scheidet sich amorphes Arsenigsäure-Anhydrid aus; reichlicher

beim Verdünnen mit Wasser. In der klar abgegossen Flüssigkeit bilden sich in offenen Gefäßen allmählich Krystalle des regulären Systems.

Auch heisse concentrirte Schwefelsäure ist im Stande, Arsenigsäure - Anhydrid aufzulösen; beim raschen Abkühlen krystallisiren rhombische Formen heraus. Bei längerer Einwirkung in höherer Temperatur entstehen Krystalle von der Zusammensetzung $S^2 O^8 (As O)^3 H$, worin As O als Radical enthalten ist, welches sich freilich nicht isoliren lässt, aber in dem Arsen-Brechweinstein (siehe bei Brechweinstein) angenommen werden muss.

Aus concentrirter Salzsäure, worin Arsenigsäure - Anhydrid sich in der Wärme sehr leicht löst, krystallisirt es in der Kälte in Formen des regulären Systems heraus. Auch in Ammoniak ist dasselbe reichlich löslich.

§ 201.

Die wässerige Auflösung schmeckt widerlich und unangenehm, doch nicht sehr stark schrumpfend und röthet Indikatorpapier deutlich. Aus derselben wird Arsen in der Wärme durch metallisches Magnesium in braunen Flocken niederschlagen, doch nicht vollständig; nur spurweise erfolgt die Reduction beim Kochen mit Zink oder Stanniol, gar nicht durch Kupfer und Eisen. Versetzt man eine wässerige oder weingeistige Auflösung des Arsenigsäure - Anhydrids mit Schwefelwasserstoffwasser, so färbt sie sich schön gelb, ohne Arsen abzuscheiden; man kann selbst aufkochen und mit Essigsäure ansäuern, ohne dass eine Fällung eintritt. Diese Fällung, wenn man die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, durch Sulfür sieht dann auffallend gelbröthlich aus, doch klärt und entfärbt sich die Flüssigkeit in geschlossener Flasche in mehreren Tagen noch nicht. Auf Zusatz von Mineralsäuren, auch beim Abdampfen der Flüssigkeit fällt sehr bald alles $As^2 S^3$ nieder.

Silbernitrat bewirkt in wässriger arseniger Säure eine geringe weisse Trübung, alkalisches Kupfertartrat (p. 200) bewirkt beim Erwärmen Abscheidung von $Cu^2 O$.

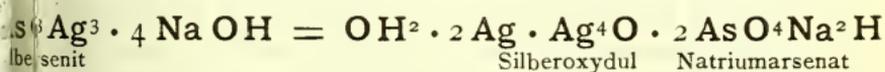
Löst man in heiss gesättigter, dann abgekühlter und lang Zeit gestandener wässriger Auflösung von Arsenigsäure - Anhydrid Jodkalium oder Bromkalium in reichlicher Menge ab, scheidet sich ein schwerer amorpher Niederschlag ($As^2 O_3$ oder vielleicht $As O^3 H^3?$) ab. Andere sehr leicht lösliche Salze, wie z. B. Kaliumacetat, Natriumnitrat, Chlornatrium wirken nicht so

is Kalkwasser, nicht aus Strontian und Baryt, wird durch
ge Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid ein amorpher
Niederschlag gefällt, der in viel Chlorammonium löslich ist;
ist der in Magnesiumsulfat durch arsenige Säure bei
Anwesenheit von Ammoniak entstandene amorphe Niederschlag
Chlorammonium in gelinder Wärme leicht löslich.

er entsprechende, durch Arsensäure hervorgerufene
Niederschlag $As O^4 Mg NH^4 + 6 O H^2$ dagegen wird
Chlorammoniumlösung nicht aufgenommen. Bei häufigem
Umschütteln mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat gibt die Ar-
senrelösung in einigen Tagen alles Arsen ab.

is den anfangs klaren Mischungen von Arsenigsäure-
anhydrid und Kaliumdichromat oder neutralem Chromat setzen
sich gelblich grüne Niederschläge von kaliumhaltigem Chromarsenat
ab. Bromsäure selbst wird durch wässrige arsenige Säure
in einem Oxyd $Cr O^2$ reducirt, das in Lösung bleibt; durch
Ammoniak wird daraus grünes Hydroxyd gefällt (vergl. Chrom-
anhydrid).

ie mit Ammoniak genau neutralisirte wässrige Auflösung
von Arsenigsäure-Anhydrids gibt mit Silbernitrat einen gelben
Niederschlag von Arsenit $As O^3 Ag^3$, welcher in Ammoniak,
Ammoniaksalzen und in Salpetersäure leicht löslich ist. Wird
dieser Niederschlag mit ätzenden Alkalien gekocht, so schwärzt
sich, was bei Silberarsenat $As O^4 Ag^3$ nicht der Fall ist:



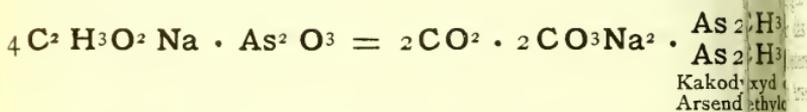
ersetzt man wässrige Arsenigsäurelösung mit Aetznatron
erhöht man das Anhydrid in Aetzlauge oder in alkalischen
Lösungen auf, so wirkt $As^2 O^3$ als kräftiges Reductionsmittel
auf viele Substanzen ein und geht in Arsensäure über. Durch
Ammoniak wird dagegen aus erwärmter alkalischer Arsenigsäure-
lösung Arsen und Arsenwasserstoff entwickelt; Zinn vermag
aber langsam Arsen auszufällen.

ie mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Arsenig-
säurelösung wird durch Zink und Zinn reducirt; es scheiden
sich gelblich braune Flocken von Arsen ab und gleichzeitig entsteht
Arsenwasserstoff; blankes Kupfer überzieht sich mit einer weissen
ergrauen Haut von Arsenkupfer $Cu^5 As^2$. Aus der mit
Salzsäure versetzten Lösung des Arsensäure-Anhydrids wird das-
selbe durch Schwefelwasserstoff vollständig, besonders in der
Lösung, als Schwefelarsen $As^2 S^3$ ausgeschieden.

führt man Arsenigsäure-Anhydrid oder auch Arsensäure
in die äusseren Theile einer dunkeln Gasflamme ein, so leuchtet
es mit grau-violettem Scheine, nicht unähnlich der durch

Kaliumverbindungen hervorgerufenen Flammenfärbung trachtet man die Arsenflamme durch blaues Glas, so wie sie weiss, die des Kaliums schön violett. In offener Arsenflamme erhitzt, sublimirt das Arsenigsäure-Anhydrid und liegt sich bei geringer Entfernung in glänzenden Tetraedern und Gruppen an. Glüht man es mit Kohle oder organischen Stoffen, sublimirt Arsen und gleichzeitig macht sich ein an Kobaltblau erinnernder Geruch bemerklich, welcher dem verdampften Anhydrid selbst abgeht.

Wenn 3 Theile entwässertes, geschmolzenes Kaliumacetat oder Natriumacetat mit 2 Th. Arsenigsäure-Anhydrid gemischt werden, so tritt der äusserst unangenehme Geruch des Kakodyls (Alkarsins) auf:



Der Dampf dieser bei -25° krystallisirenden, siedenden Verbindung erregt Uebelkeit, ohne eigentlicher Weise bei kleinern Mengen, bedeutende Giftwirkungen zu zeigen. Bei obiger Reaction wird auch etwas Arsen abgeschieden, dem Kakodyldampfe mengen sich ausserdem noch zahlreiche Nebenproducte bei.

Die Auflösungen der Arsenigsäure-Anhydrids in Wasser durch rasche Krystallisation oder allmähliche Verdunstung bilden nur wieder das Anhydrid; eine wirkliche arsenige Säure ist nicht darstellbar. Die wenigen bis jetzt krystallisirt dargestellten Arsenigsäuresalze, Arsenite, lassen sich der Mehrzahl nach auf eine hypothetische Säure $\text{As}(\text{OH})^3$ zurückführen, sondern auf Anhydrosäuren, welche man von dieser Formel ableiten kann. Von der erwähnten Säure (1) stammen ab:

(2) durch Austritt eines Molecüls Wasser aus zwei sich vereinigenden Molecülen der eben genannten Säure oder der Anhydrosäure $\text{As}^2 \text{O}^5 \text{H}^4$,

(3) durch weitere Abspaltung von Wasser die Säure $\text{As}^2 \text{O}^4 \text{H}^2 = \text{As} \text{O}^2 \text{H}$ Metaarsenigsäure.

Aus der Zusammenlagerung von 2 Mol. der unten genannten Säure und Wasserabgabe geht hervor

(4) die Säure $\text{As}^4 \text{O}^9 \text{H}^6$.

Folgende bis jetzt in *krystallisirter* Form dargestellte Salze entsprechen diesen nicht für sich bestehenden Säuren, der zuerst genannten die Verbindung $\text{As} \text{O}^3 \text{K}^2 \text{H}$, auch wenn das allerdings nur in microscopischen federigen Büscheln

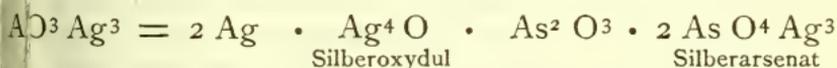
rende Silbersalz $\text{As O}^3 \text{Ag}^3$. Die Säure (2) bildet die kry-
stallinischen Salze $\text{As}^2 \text{O}^5 (\text{NH}^4)^4$ und $\text{As}^2 \text{O}^5 \text{K}^4$; zu der Säure
gehören die Verbindungen $\text{As O}^2 \text{NH}^4$ und $\text{As}^2 \text{O}^4 \text{KH} + \text{OH}^2$.
Bei der Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kalilauge,
tritt nach Zusatz von Weingeist ein Salz heraus, das
nach der Formel $\text{As}^2 \text{O}^5 \text{K H}^3$ ausgedrückt werden, aber auch
als ein Salz der Säuren (3) und (1) aufgefasst werden kann:
 $\text{O}^2 \text{K} + \text{As} (\text{OH})^3$.

In der Säure (4) ist das Salz $\text{As}^4 \text{O}^9 \text{K}^2 \text{H}^4$ abzuleiten.

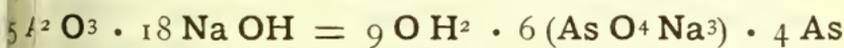
In der zuerst genannten Säure $\text{As} (\text{OH})^3$ selbst sind
einige *amorphe* Salze bekannt, wie z. B. das Silbersalz
 $\text{As}^2 \text{O}^5 \text{Ag}^4 \text{H}$ (das weisse amorphe Silbersalz $\text{As}^4 \text{O}^9 \text{Ag}^6$, welches
in wässriger arseniger Säure durch Silbernitrat gefällt wird,
hingegen zu der Säure 4). Amorphe Salze der Säure 1
sind unter dem Namen das SCHEELÉ'sche Grün $\text{As O}^3 \text{Cu H}$ und die ihm
ähnlichen Niederschläge $(\text{As}^2 \text{O})^2 \text{Cu}^3$ und $(\text{As O}^3)^2 \text{Cu H}^4$. Auch
andere Arsenigsäuren bilden amorphe Salze; keine liefert
Indium eine krystallisirende Verbindung.

Arsenite, welche man mit Chlorammonium mischt und
erhitzen, verwandeln sich in Chlorüre und verlieren alles Arsenig-
säure-Anhydrid.

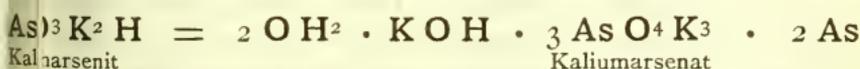
Durch Oxydation des Arsenigsäure-Anhydrids erhält man
die Arsensäure $\text{As O}^4 \text{H}^3$ und durch Glühen mancher Arsenigsäure-
zersetzung arsenate, z. B.



Schon beim Kochen der ammoniakalischen Auflösung
des Arsenites scheidet sich Silber aus. In andern Fällen
bleibt es frei, so wenn man Arsenigsäure-Anhydrid mit viel
Salzsäure zur Trockne verdampft und etwas stärker erhitzt:



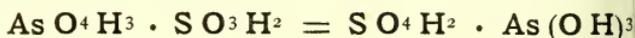
Wenn man beim Glühen von Kaliumarsenit:



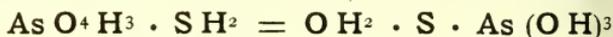
Arsensäure wird dargestellt durch Kochen von 4 Theilen
Arsenigsäure-Anhydrid mit 12 Th. Salpetersäure von 1,25 spec.
Gew., welcher man zur Beschleunigung der Einwirkung 1 Th.
Salzsäure von 1,20 spec. Gew. zusetzen kann. Aus der zum
Rückgedampften Flüssigkeit, die man nöthigenfalls durch
Salpetersäure noch vollständig oxydirt, setzen sich in der
letzten erfließlichen Krystalle der Arsensäure $2 \text{As O}^4 \text{H}^3 + \text{OH}^2$

ab. Bei 100° verlieren sie OH² und bei 180° nochmals O², wodurch sie in krystallinische *Pyroarsensäure* As² O⁷ gehen, welche weiterhin bei 200° *Metaarsensäure* As² O⁵ liefert. Dieses zerfällt in der Glühhitze in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff.

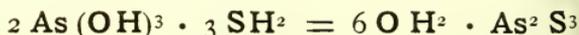
Das Anhydrid As² O⁵ und die beiden zugehörigen Säuren gehen wie die entsprechenden Phosphorverbindungen mit Wasser wieder in die gewöhnliche Säure As² O³ H² über. Diese kann durch schwefelige Säure leicht zu Arsenigsäureanhydrid oder unter diesen Umständen vermuthlich zu arseniger Säure reducirt werden:



Durch Schwefelwasserstoff wird Arsensäure ebenfalls nur langsam reducirt, indem sich Schwefel abscheidet:



Wirkt ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, weiterhin Schwefelarsen gefällt:



Prüfung. Das Arsenigsäure-Anhydrid soll sich vollkommen flüchtig erweisen, sondern das Sublimat rein weiss und nicht von beigemengtem Arsen graulich oder von Schwefelarsen gelblich bis röthlich gefärbt sein. Wegen der Giftigkeit des Arsens und des Anhydrids ist dieser Versuch in einem Glasröhrchen mit Vorsicht auszuführen.

Das Anhydrid muss sich ferner in kochendem Wasser, warmem Ammoniak, in heisser Lösung von Ammoniumcarbonat in Salzsäure und in Weingeist vollkommen lösen, wobei jedoch zu beachten ist, dass diese Auflösungen in kürzerer Zeit erhalten werden können, wenn ein Ueberschuss der Lösungsmittel einwirkt. Die Lösung des Anhydrids in heisser concentrirter Schwefelsäure darf nicht dunkel gefärbt sein, wie es bei Verunreinigung desselben mit organischen Stoffen der Fall sein würde.

Um auf Arsensäure zu prüfen, schüttelt man das Arsenigsäure-Anhydrid mit wenig Weingeist, worin die ersterer bei 17° sehr viel leichter löslich ist. Das klare Filtrat verdunstet man zur Trockne und lässt es offen stehen. Ist Arsensäure zugegen, so zerfließt es bald und gibt mit etwas mehr kaltem Wasser eine stark sauer reagirende Flüssigkeit.

nach genauer Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz Silbernitrat rothbraunes Arsenat $\text{As O}_4 \text{Ag}^3$ fallen lässt. Magnesiumsulfat mit etwas Ammoniak ruft in der neutralen Flüssigkeit sehr bald den schon erwähnten krystallinischen Niederschlag $\text{As O}_4 \text{Mg NH}_4 + 6 \text{OH}^2$ hervor.

Geschichte. Der Name Arsenikon, zuerst allerdings wohl Schwefelarsen bedeutend, stammt aus dem griechischen *arsenikon*, doch ist auch Arsenigsäure-Anhydrid seit den Zeiten arabischer Chemiker des VIII. Jahrhunderts bekannt; man wusste damals schon, dass das Kupfer dadurch weiss gefärbt werden kann, was im XIII. Jahrhundert z. B. durch THOMAS AQUINO für eine Verwandlung des letztern in Silber erachtet wurde. ALBERT DER GROSSE zeigte jedoch, dass sich Arsen in der Hitze austreiben lasse. Derselbe schmolz Arsenigsäure-Anhydrid mit Seife und beobachtete dabei „arsenicum fit metallinum“. SCHRÖDER führte 1694 diese Reaction mit Kohle aus.

Arsenigsäure-Anhydrid wurde unter dem Namen Arsenicum diatum im XV. Jahrhundert in deutschen Apotheken ge-
e

CHEELE entdeckte 1775 die Arsensäure und den Arsenstoff. HAHNEMANN bemühte sich 1786 um genauere Trennung der arsenigen Säure, indem er als Reagentien Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak empfahl. Die sichere Trennung dieser Hinsicht wurde 1836 durch JOHN MARSH, angebahnt, indem er zu diesem Zwecke Wasserstoff aus einem dünn ausgezogenen Röhrchen durch Arsenoxyd liess und entzündete. BERZELIUS zeigte 1837, dass die Abscheidung des Arsens besser durch Glühen des Rohres geschieht wird.

Nachdem LEWIS THOMPSON 1837 entdeckt hatte, dass auch Arsen eine Wasserstoffverbindung von ähnlichem Verhalten zeigt, fand der Apotheker BISCHOFF in Zwickau 1840 in dem Arsenhypochlorit ein sicheres Unterscheidungsmittel auf. Andererseits bildeten 1844 FRESENIUS und BABO die Reduktion der Arsenverbindungen mittelst Cyankalium aus und endlich H. H. H. in Wien 1851 das Verfahren, Arsen in Form von Arsenchlorid As Cl_3 abzuscheiden.

Die im XVII. Jahrhundert in Italien berüchtigte *Aqua fetida* scheint wässrige Arsenigsäurelösung gewesen zu sein.

§ 202. BORSÄURE.

Vorkommen. Borsäure findet sich in sehr geringen Mengen vermuthlich als Magnesiumsalz, im Meereswasser und in einzelnen Mineralquellen, z. B. in den Thermen von Wiesbaden, Aachen, Vichy, so wie in den Schwefelwassern von Bagneres de Luchon, Barèges und Cauterets in den mittlern Pyrenäen.

Beträchtlichere Mengen der Säure werden durch vulkanische Wasserdämpfe (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen) aus den Erdinneren in Teiche (Lagoni) vulcanischer Gegenden gefüllt, besonders in den Marschen (Maremme) Toscanas; dies ist auch auf den Liparischen Inseln und an andern vulcanischen Stellen der Fall. In der Toscanischen Ebene findet sich auch etwas krystallisirte Borsäure B(OH)₃, die *Sassolin*. Aus den in der Tiefe vorhandenen Boraten, wahrscheinlich besonders aus Magnesiumborat, wird die Borsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, deren Ursprung auf die Magnesium zurückzuführen ist. Dieses Salz nämlich hat sich vermuthlich stellenweise bedeutend an und wird in der hohen Temperatur des Erdinnern unter starkem Drucke zerfallen. An andern Stellen wirkt die Salzsäure auf Magnesiumborat und die Wasserdämpfe reissen die Borsäure mechanisch mit an die Oberfläche.

Diese Dampfströme oder Soffioni (wörtlich: Blasensprünge) bestehen, vom Wasser abgesehen, vorwiegend aus Kohlendioxid, schwefelsaurem Ammoniak, mit etwas Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Spuren von Kohlenwasserstoffen und enthalten im Uebrigen nur sehr geringe, ohne Zweifel stark wechselnde Mengen Borsäure. Auch in Californien gibt es ähnliche Soffioni.

In Form von Boraten kommt Borsäure nicht selten vor, z. B. als Tinkal, Boracit (Magnesiumborat mit Magnesiumchlorid), Boronatrocalcit (vgl. bei Borax § 225), Datolit (Calciumborat mit Calciumsilicat) und die viel verbreiteteren Turmaline, welche maline enthalten bis 12 pC Borsäure.

Darstellung. Die Borsäure wird gewonnen in der Ebene der Hügellande der toscanischen Provinz Grosseto, südöstlich von Livorno, zwischen Volterra, Pontedera und Massa marittima in einem nur wenige Quadratmeilen grossen Bezirke, dessen Lagoni hauptsächlich von den kleinen Zuflüssen der E. und Cecina gespeist werden. Mittelpunkt dieser Industrie ist das Städtchen Castelnuovo, unweit Massa marittima, in dessen Nähe folgende den Grafen LARDEREL gehörige Lagoni liegen: Larderello oder Lagoni di Monte Cerboli, Val di Cecina, Seranzano

Lagoni zolforei, Lagoni rossi oder Lustignano, Sasso, gi della Pianacce oder Monte Rotondo, il Lago oder San digo und Collacchia.

inem andern Eigenthümer gehören die Lagoni zolforei Vchiano, unweit Monto Rotondo, und die Lagoni delle llaje bei Travale im Thale des Sajo, einem Nebenflusse s mbrone, werden von der Società Borica Travalese aus- otet. Man ist seit 1854 zur Einsicht gekommen, dass sich dr ganzen Gegend fast überall Soffioni an geeigneter Stelle oren lassen.

er aus zahlreichen Spalten und Löchern dem Erdinnern sönende Dampf der Soffioni hat eine Temperatur von 90 20° und wird durch Blechröhren in die Lagoni gelei- elchen man aus Quellen und Bächen nöthigenfalls Was- uführt. In der etwa 60 cm hohen Wassermasse rchten sich die Dämpfe, so dass man erwarten sollte, lisch eine concentrirte Lösung von Borsäure zu erhalten. is ist aber gar nicht der Fall, da bei dem gegenwärtigen rfiren höchstens Wasser mit 2 pC Borsäure in den Lagoni an wird und der weitaus grössere Theil derselben in die eht.

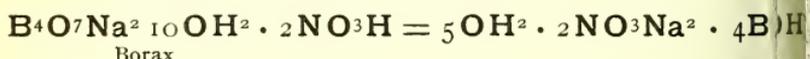
ie Schwierigkeit liegt darin, dass die Dampfströme, welche goni durchstreichen, schon weit unter dem Siedepuncte assers sehr viel Borsäure wieder mit fortführen, so dass bei etwa 2 pC Säuregehalt ein Gleichgewichtszustand ent wird. Die ungeheuren Mengen Wasser, welche zu egen sind, um die Säure zu gewinnen, müssen unter den sten Bedingungen zur Verdampfung gebracht werden, eitem Verlust an Säure einzuschränken. Diesen Anfor- en genügen flache Bleipfannen mit wellenförmigem ge- gta Boden, welcher durch natürliche oder künstlich erbohrte ffi geheizt wird. Indem die durch Absitzen geklärte sug der Borsäure über diesen Boden langsam in dünner nit weggeführt wird, verdampft viel Wasser bei niedriger eratur, so dass hier wenig Borsäure verloren geht. Die ctrirte Lauge gelangt schliesslich in hölzerne Krystallisir- tie und die Krystallmasse wird in Kammern ge- chet, welche ebenfalls durch Soffioni geheizt werden. Es st sich, dass durch dieses unvollkommene Verfahren nur eehr unreine Borsäure gewonnen wird, da man die ganze yllmasse ohne weiteres nur in Weidenkörben abtropfen nd dann trocknet, auch sogar die Mutterlaugen wieder d Abdampfpfannen zurückgibt. In der That enthält die sche Borsäure 10 bis 25 pC Sulfate des Ammoniums,

Magnesiums, Natriums, Eisens und Calciums und noch Unreinigkeiten. Borsäure ist in heissem Wasser so viel löslich als in kaltem, dass es möglich wäre, ein viel Product durch zweckmässigeres Krystallisationsverfahren zu erzielen. Die Ausbeute aus den toscanischen Lagoni könnte weiter getrieben werden, wenn mehr Begehren danach wäre. Dasselbe gilt auch von den Liparischen Inseln; Vulcano liefert 4000 kg Borsäure.

Eine nicht unbedeutende Menge Borsäure wird seit Jahren auch gewonnen durch Zersetzung von Calciumborat mit Salzsäure. Ein derartiges, ungefähr 40 pC Borsäure enthaltendes Mineral findet sich bei Sussurlo an der asiatischen Küste des Marmara-Meeres, unweit des Hafens Bendurma (Panderr).

Die rohe Borsäure dient zur Darstellung des Borax; die Säure wird aus *Stassfurtit* $(B^3 O^{15} Mg^3)^2 + Mg Cl^2 + Cl^2$ Stassfurt gewonnen. Diese höchstens durch Wassergehalt von *Boracit* abweichende Verbindung zersetzt man durch Salzsäure. Ebenso auch den Boronatrocalcit (vgl. bei Borax § 225).

Für den geringen pharmaceutischen Bedarf bereitet man die Borsäure aus Borax. Man löst 10 Th. desselben in 30 Th. kochendem Wasser, setzt 11 Th. reine Salpetersäure von 1,18 sp. G. zu und setzt die Flüssigkeit an möglichst kühler Stelle zur Krystallisiren:



Die ausgeschiedene Säure wird auf dem Filtrum mit einem kaltem Wasser abgewaschen und nochmals aus dem vierfachen wichte kochenden Wassers umkrystallisirt. Man kann sich zur Zersetzung auch einer andern Säure bedienen, aber das Natriumnitrat, das sich bei obigem Verfahren bildet, ist eines der leichtesten löslichen Natriumsalze und durch Waschen und Umkrystallisiren der Borsäure leicht zu beseitigen. Käme es auf die Reinheit der Säure an, so müsste sie aus Weingeist umkrystallisirt werden.

Zusammensetzung.

B	11		oder	
3 O	48		$B^2 O^3$	70
3 H	<u>3</u>		3 OH ²	<u>54</u>
$B(OH)^3$	<u>62</u>		$2 B(OH)^3$	<u>124</u>
				545
				435
				1000

§ 203.

Eigenschaften. Die Borsäure bildet grosse weiche, dem ischen System angehörige Krystallblätter oder Schuppen ¹⁴³⁵ spec. Gew., welche sich bei 17° in 24 Th., bei 100° Th. Wasser auflösen; eine nicht unerhebliche Menge Bor geht mit den Wasserdämpfen schon bei 60° fort. 1 Th. Säure wird von 6 Th. Weingeist von 0,834 spec. Gew. bei gelöst und schießt aus heiss gesättigter Lösung leicht, nur in kleinen Krystallen an.

Beim Eindampfen der weingeistigen Lösung verflüchtigt noch mehr Säure, als mit den Wasserdämpfen. Glycerin in der Wärme sehr viel Borsäure auf, so dass es beim ten zu einer Krystallmasse erstarrt.

Rauchende Schwefelsäure nimmt besonders beim Erwärmen Borsäure in grosser Menge auf; verdampft man bei 280° überschüssige Schwefelsäure, so erstarrt die Masse in der krystallinisch und entspricht der Formel $(\text{SO}^4\text{HBO})^2\text{SO}^3$ wird an der Luft feucht und durch Abscheidung von Bortrübe.

Von Aether wird die Borsäure nicht aufgelöst. Die wässerige und weingeistige Lösung der Borsäure schmeckt nicht, sondern etwas schrumpfend süsslich; sie röthet Lakmus, aber Curcumapapier schwach rothbraun. Versetzt man die Lösung der Borsäure mit einer sehr geringen Menge einer starken Säure, am besten Phosphorsäure, befeuchtet dann durch Curcuma gefärbten Papierstreifen, und trocknet sie ab, so nimmt er schön rothe Farbe an, welche beim Erhitzen mit verdünntem Ammoniak vorübergehend dunkel wird. Das Curcumapapier lässt sich am besten erhalten, wenn man Curcumapulver wiederholt mit Schwefelkohlenstoff auswascht, dann trocknen lässt und mit Chloroform digerirt. Das Filtrat vom doppelten Gewichte Weingeist verdünnte Filtrat kann sofort mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzen und damit ungeleimtes weisses Papier.

Löst man Borsäure in 30 Th. warmem Glycerin, das vorher möglichst concentrirt worden war, erhitzt die Lösung in einer Platinschale zum Sieden und entzündet die Dämpfe, so werden sie mit schön gelbgrüner Farbe fort, bis die Borsäure in das bei dieser Temperatur noch nicht flüchtige Anhydrid übergegangen ist, von welchem Augenblicke an die grüne Farbe verschwindet und das Glycerin verkohlt. Auch die weingeistige Auflösung der Borsäure brennt, jedoch weniger

ruhig, mit grüner Farbe. Befeuchtet man ein Gemeng gleichviel fein gepulvertem Kryolith und saurem Natriu mit einer Borsäurelösung, so wird eine Gasflamme, in äusserste Spitze man auf einem Platindraht etwas des Ger einführt, gleichfalls grün gefärbt, indem Fluorborgas Bl steht. Die Verbindungen des Thalliums, des Kupfers, Chloräthyl und analoge Substanzen färben die Flamme älich

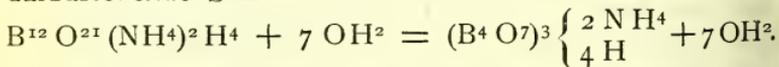
Die Borsäure bildet mit Alcoholradicalen flüssige z. B. $B(OCH_3)_3$ Methylester, $B(OC_2H_5)_3$ Aethyl B $(OC_3H_7)_3$ Propylester, $B(OC_5H_{11})_3$ Amylester, hier sind Salze dieser Säure mit Metallen (Mg ausgenommen) nicht dargestellt worden.

Dieselbe verliert von 80° ab Wasser und bildet Anhydrid. Bei 80 bis 100° entsteht *Metaborsäure*: $B(OH)_3$ wird $OH^2 = BO^2H$.

Mit Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium Magnesium bildet diese Säure krystallisirende Salze von der Form BO^2M und $(BO^2)_2M$. Das Ammonium liefert ein hier höriges gut krystallisirbares Salz: $(B^2O_4NH_4.H)^2 + 3H_2O$ d. h. ein primäres oder Monoammoniumsalz, und vielleicht entspricht auch der *Franklandit* $(BO^2)^{12}Ca^4Na^4 + 11OH^2$ dieser Säure.

Bei 160° legen sich 4 Mol. des obigen Anhydrids nach nochmaligem Wasseraustritt zu *Pyroborsäure* oder Tetraporsäure zusammen: $4BO^2 - OH^2 = B^4O_7H^2$.

Gut krystallisirte Salze dieser Säure sind z. B. das Natriumborat $B^4O_7Rb^2 + 6OH^2$, ferner $B^4O_7K^2 + 6OH^2$, $B^4O_7Na^2 + 10OH^2$, dergewöhnliche Borax; $B^4O_7Li^2$; das sauren oder Monoammoniumsalze $B^4O_7 \left\{ \begin{array}{l} NH^4 \\ H \end{array} \right. + 4H_2O$ $2 \left(B^4O_7 \left\{ \begin{array}{l} NH^4 \\ H \end{array} \right. \right) + 5OH^2$, die in den Borsäurelagoni von Toscana freiwillig anschliessende unter dem Namen *Larderellit* bekannte Verbindung $2 \left(B^4O_7 \left\{ \begin{array}{l} NH^4 \\ H \end{array} \right. \right) + 3OH^2$, so wie das künstlich darzustellende Salz



Auch B^4O_7Ba , B^4O_7Sr , $B^4O_7Ca + 8OH^2$ sind in Krystallen darstellbar und der bei Iquique in Peru (heute bei Natriumnitrat und Borax) und in Toscana vorkommende *Hayesin* oder *Hydroborocalcit* ist $B^4O_7Ca + 4OH^2$ oder $B^4O_7Ca + 6OH^2$.

Denkt man sich weiter 8 Mol. $\text{B O}^2 \text{H}$ weniger OH^2 zutretend, so gelangt man zu der Säure $\text{B}^8 \text{O}^{15} \text{H}^6$, deren Calciumverbindung $\text{B}^8 \text{H}^{15} \text{Mg}^3$ in dem oben erwähnten *Borax* zu erblicken ist.

Durch vollständige Entwässerung der Borsäuren bei einer übersteigenden Temperatur entsteht endlich das letzte Anhydrid, $\text{B}^2 \text{O}^3$, welches sich in Rothglühhitze aufbläht, zäh wird und sich in sehr hoher Temperatur verflüchtigt, durch Wasserdämpfe sehr beschleunigt wird. Nach dem Erkalten bildet dasselbe eine glasartige rissige Masse von spec. Gew., welche so wenig wie die andern Anhydriden krystallisationsfähig ist. An der Luft zieht sie langsam Wasser an und wird undurchsichtig; die wasserhaltige Kruste, das Anhydrid selbst, löst sich leicht in heissem absolutem Alkohol. Das gepulverte Anhydrid $\text{B}^2 \text{O}^3$ erhitzt sich mit dem gleichen Gewichte Wasser, schwillt beträchtlich an und geht in H_2O^3 über. Mit absolutem Alcohol erwärmt sich das Anhydrid etwas und liefert damit bei 120° den Ester $\text{B}(\text{O.C}^2 \text{H}^5)^3$.

Prüfung. Eine sehr kleine Menge weingeistiger Auflösung der Borsäure darf bei öfters wiederholter Befeuchtung des Verbleibensrückstandes, sowohl mit Weingeist als mit Wasser, keinen Rückstand mehr liefern. In warmer concentrirter Schwefelsäure soll sich die Borsäure ohne Färbung oder Trübung auflösen; nach dem Erkalten darf eine darauf gesetzte Schicht gesättigter Eisenvitriollösung nicht eine durchdringende von Salpetersäure gefärbte Zone darbieten. Wasserlöslichkeit der Borsäure ist ferner auf Salzsäure und Schwefelsäure zu prüfen.

Geschichte. HOMBERG erhielt zuerst 1702 die Borsäure durch Erhitzung der Lösung von Eisenvitriol mit Borax in fester Form; sie wurde als Bestandtheil des Vitriols betrachtet und als *Sel volatil narcotique du vitriol* oder HOMBERG'S Salz bezeichnet. BARON zeigte 1748, dass dasselbe in Ostindien aus Asien kommenden Borax (siehe Geschichte des Borax) an Natron gebunden sei und bei der oben erwähnten Erhitzung durch die Wasserdämpfe mitgerissen werde. BARON entdeckte auch, dass die Borsäure im Stande sei, Salpeter und Salzsäure zu zerlegen.

BERZELIUS in Florenz, entdeckte 1777 im Lagone Cerchiajo am Monte Rotondo die Borsäure. Die grüne Färbung der Flamme durch Borax war 1780 schon bekannt. 1808 wurde letztere durch BERZELIUS und THÉNARD einerseits und durch H. DAVY

andererseits zerlegt, doch der Sauerstoffgehalt quantitativ 1824 durch BERZELIUS festgestellt. 1818 begann der Franzose LARDEREL am Monte Cerboli bei Pomarance die Borsäure durch Abdampfen des Wassers der Lagoni zu gewinnen; er lieferte in den 10 Jahren 1818 bis 1828 nur 500 000 kg. Rohsäure, im nächsten Jahrzehnt, nachdem er 1827 die Hofeinkaufung durch Abdampfung mittelst der Soffioni selbst erhalten hatte, $4\frac{3}{4}$ Millionen und gegenwärtig geben die 7 bei Sesto nuovo gelegenen Werke im Besitze der Grafen LARDEREL jährlich über 3 Mill. kg. — Auf Vulcano ist die Borsäure durch den Apotheker ARROSTO in Messina erkannt worden.

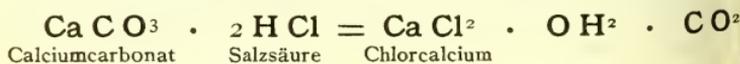
Die Gegenwart des Bors im Meereswasser wurde 1860 von FORCHHAMMER durch die Untersuchung der Asche von Meerespflanzen erwiesen.

§ 204. KOHLENSÄURE.

Vorkommen. Die Carbonate des Calciums, Magnesiums und des Eisens kommen als Kalkstein, Magnesit, Dolomit, Eisenstein in grossen Mengen vor. Gasförmige Kohlensäure strömt in vielen Gegenden aus dem Erdinnern in die Atmosphäre oder wird von Quellwasser aufgenommen. Das Brohlthal des Hochlandes von Diëng auf Java, die Hundsgrotte an der See von Agnano, unweit Neapel, der Laacher See und das Brohlthal in der Rheinprovinz, Pyrmont, Eger sind solche Kohlensäureausströmungen wegen berühmt. An Kohlensäurereiche Mineralquellen gibt es in grosser Zahl. Die Ackererde vermag Kohlensäure zurückzuhalten, doch ist dieselbe ein gemässiger Bestandtheil der Atmosphäre. 10 000 Raumtheile Luft enthalten 4 Raumtheile Kohlensäure, d. h. auf 10 000 Gewichtstheile Luft kommen 6 Gewichtstheile Kohlensäure.

Bildung. Die Entstehung der aus dem Erdinnern entwickelten Kohlensäure ist nicht sicher aufgeklärt; sie wird ausserdem erzeugt bei der Verbrennung von Kohle, Kohlenoxyd CO und organischen Körpern, so wie durch den organischen Athmungsprocess, durch Fäulniss, Verwesung und Gärung organischer Stoffe.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken wird Kohlensäure aus Magnesit oder Kalkstein entwickelt, z. B.:



Die genannten Carbonate finden sich in völliger Reinheit
 er häufig, so dass sich der Kohlensäure oft riechende
 beimengen, welche dadurch beseitigt werden, dass die
 säure durch Wasser, dann durch Auflösungen von Kalium-
 nganat und von Eisenoxydsulfat, hierauf durch Bimstein-
 en geleitet wird, welche mit concentrirter Schwefelsäure
 kt sind. Hierdurch werden z. B. entfernt: Salzsäure,
 felwasserstoff, organische Stoffe unbestimmter Natur.

Zusammensetzung.

			Gefunden von	
			LAVOISIER.	DUMAS und STAS.
			(1784)	(1840)
C	12	27,27	28	27,27
2 O	<u>32</u>	<u>72,73</u>	72	72,73
CO ²	44	100,00		

Raumtheilen: 1 Volum C Dampf 0,829 (hypothetisch)
 2 " O 2,211
 2 " CO² = 3,040
 1 " CO² = 1,520 (Luft = 1,000)

Eigenschaften. Wenn Wasserstoff = 1, so beträgt das
 Wt eines gleichen Volum Kohlensäure 22; ein Liter Kohlen-
 gas wiegt bei 0° und 760 mm Barometer 1,967 g (1 Liter
 1,293).

Die Kohlensäure riecht etwas stechend und wirkt, je nach
 Menge, in welcher sie sich der Luft beimischt, schädlich
 tödtlich. Bei Ausschluss aller Feuchtigkeit wird blaues
 Spapier durch Kohlensäure nicht geröthet, wohl aber
 ergehend durch feuchte Kohlensäure. 1 Volum Wasser
 bei 0° 1,797 Volum Kohlensäure auf, bei 15° nur 1 Vol.,
 ° noch 0,9519 Vol. Obwohl heisses Wasser weit weniger auf-
 n vermag, hält es doch schwer, es durch Kochen von
 säure ganz zu befreien. Unter höherem Drucke lässt
 1 Vol. Wasser nicht viel über 1 Vol. Kohlensäure auf-
 aber dieses eine Volum entspricht im Verhältnisse zu
 darauf lastenden Drucke einem beträchtlichern Gewichte.
 ter Alcohol von 0° absorbirt 4 Vol., bei 15° nur 3 Vol.
 säure; beim Verdünnen dieser Auflösung mit Wasser ent-
 en Kohlensäurebläschen.

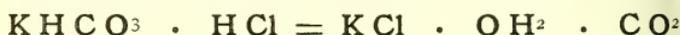
Mit den Alkalimetallen und dem Ammonium bildet die
 säure in Wasser lösliche Salze, Carbonate, von zweierlei
 B.:

- CO³ neutrales, secundäres oder normales Carbonat,
 und
 KCO³ saures, primäres Carbonat oder Bicarbonat.

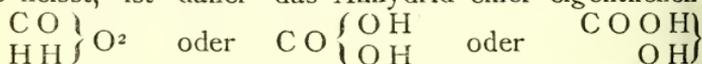
Die übrigen Carbonate sind nur sehr wenig löslich od, de Mehrzahl nach, ganz unlöslich. Die zweiwerthigen Meta lie fern, wenn ein solches mit \ddot{M} bezeichnet wird, ebenfall zw Reihen von Salzen, nämlich:

- c) $\ddot{M}CO_3$, entsprechend den Carbonaten von der Fo mel a), und
 d) $\ddot{M}H_2CO_3$, entsprechend der Formel b). Doch linn wir Carbonate der Formel d) nur in wässrige Lösung.

Die freie Kohlensäure müsste nach aller Analogie durc Formel $\left. \begin{array}{l} CO \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ ausgedrückt werden, ist aber in Wirkliche nicht darstellbar. Wird z. B. das Salz b) durch eine stärke Säure zersetzt, so wird, wie immer, nur CO_2 erhalten:



Was dem allgemeinen Sprachgebrauch gemäss K len säure heisst, ist daher das Anhydrid einer eigentlichen tur



Vereinigen sich 3 Mol. dieser hypothetischen Säure ates Austritt eines Mol. Wasser, so entsteht eine Polykohlen are *Pyrokohlensäure*:



Diese im freien Zustande ebenfalls nicht gekannte ro säure liefert jedoch krystallisirbare Salze mit Ammonium (p. 8) Kalium (§ 251) und Natrium (§ 228).

Durch Druck und Kälte lässt sich die Kohlensäure zu net äusserst beweglichen Flüssigkeit von $0,83$ spec. Gew. be o verdichten, welche sich mit Wasser nicht mischt, bei -8° schon siedet und bei 0° eine Spannung von $38,5$ Atmospl en besitzt. Flüssige Kohlensäure dehnt sich bei Temperatur nö hnung stärker aus, als irgend ein anderer tropfbar oder as förmig flüssiger Körper. Lässt man sie ausströmen, so be kü ihre plötzliche Verdampfung eine solche Temperaturern ri gung, dass ein Theil der Kohlensäure zu einer schneeähnli en Masse erstarrt.

Geschichte. HELMONT, der zu Anfang des XVII. Jahr n derts den Ausdruck Gas einführte, unterschied von andern fit artigen Flüssigkeiten das gas silvestre oder gas carboni m.

er bei der Zersetzung der Carbonate durch Säuren, Verbrennung der Kohlen, bei der Gärung bemerkte und in der Hundsgrotte, im Wasser von Spaa in Belgien, beim Ausströmen aus dem Magen („gas ventosum“) erkannte. Ebenso entdeckte HELMONT, dass die Kohlensäure die Flamme löscht und die Kerze erstickt. Genauere Untersuchung derselben führte ein Jahrhundert später JOSEPH BLACK aus; er nannte sie (1757) *fixed air*, wegen des Vermögens, sich mit den Alcalien zu verbinden und sie theilweise zu neutralisiren. Die Bestandtheile der Kohlensäure erkannte LAVOISIER und SMITHSON TENNANT im Jahre 1791 aus Calciumcarbonat mittelst Phosphordampf. Im Jahre 1823 wurde die Kohlensäure durch FARADAY in flüssiger Form, 1834 von THILORIER in feste Form gebracht. SIMMONDS erkannte 1858 Einschlüsse von flüssiger Kohlensäure in Topas.

CHROMSÄURE-ANHYDRID. — ACIDUM CHROMICUM.

Vorkommen. Chromsäuresalze finden sich in der Natur selten, wie z. B. im Rothbleierz CrO_4Pb ; etwas häufiger kommen sie in grossen Massen tritt hingegen Chromeisenstein vor (siehe bei Kaliumdichromat § 255).

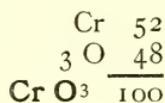
Herstellung. Man löst 2 Th. Kaliumdichromat in der Menge von 7 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Wasser, die Flüssigkeit von den nach einem Tage in der Kälte ausgeschiedenen Krystallen des Kaliumdisulfates ab, versetzt erstere mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und sammelt das nach einiger Stunden abgeschiedene Chromsäure-Anhydrid. Man geschieht am besten auf einer mit der Wasserluftpumpe verbundenen Bimsteinplatte, welche es gestattet, die Krystalle mit wenig reiner farbloser Salpetersäure nach und nach auszuwaschen, bis sie sich frei von Schwefelsäure erweisen, worauf man durch Erwärmung auf ungefähr 70° von den letzten Spuren der Schwefelsäure befreit werden. Man kann auch das Anhydrid aus dem Wasser umkrystallisiren und hierbei die Schwefelsäure durch Digestion mit etwas Baryumchromat beseitigen. Zum Waschen dienen frisch geglühte poröse Thonplatten, welche unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen.

Wenn man 10 Th. Baryumchromat mit 10 Th. Wasser und 10 Th. Salpetersäure (1,38 sp. G.) zerreibt und die Mischung mit Zusatz von 20 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, so kry- stallisirt in der Kälte das Baryumnitrat grösstentheils heraus. Die abgessene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen noch etwas

Nitrat und von diesem getrennt eine nur wenig Baryum enthaltende Chromsäure, welche mit Schwefelsäure vom Baryum zu befreien ist.

Bleichromat, Fluorcalcium und Schwefelsäure in der Retorte erhitzt, geben rothen Dampf von Fluorchrom, welcher sich bei guter Abkühlung durch eine Kältemischung zu einer rothen, sehr stark rauchenden Flüssigkeit verflüchtigt lässt. Schlägt man Wasser vor, so zerfällt der Dampf sofort in Fluorwasserstoff und Chromsäure-Anhydrid. Zur Darstellung etwas beträchtlicher Mengen ist diese Methode schon wegen der gefährlichen Eigenschaften des Fluorchroms und des Fluorwasserstoffes ungeeignet.

Zusammensetzung.



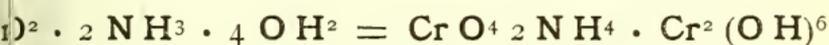
Eigenschaften. Chromsäure-Anhydrid bildet entweder ein glänzendes, dunkel scharlachrothe, etwas violette Prismen aus dem rhombischen System von $2,819$ sp. G. bei 20° , oder glanzlose, lockere, rein rothe Flocken. Bei 190° schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 250° zerfällt es größtenteils in dunkelgrünes Oxyd Cr^2O_3 und 3O , wobei auch rothe Dämpfe auftreten, die sich im kälteren Theile des Rohrs zu Anhydridkrystallen verdichten. An der Luft zerfällt das Anhydrid sehr rasch zu einer rothbraunen, nach Verdünnung mit Wasser gelbbraunen, bei noch weiterer Verdünnung rein gelben Flüssigkeit von saurem, dann schwach herbem Geschmacke. Eine nicht stark verdünnte Lösung nimmt bei Erwärmen weit deutlicher und dunkler rothe Farbe an. Chromsäure-Anhydrid und die Chromate, besonders die löslichen, sind starke Gifte.

In Schwefelkohlenstoff können die Krystalle des Chromsäure-Anhydrids einige Tage unverändert aufbewahrt werden; in Eisessig lösen sie sich sehr reichlich, doch ohne daraufhin gut zu krystallisiren; die meisten andern organischen Flüssigkeiten werden unter Reduction des Anhydrids zu Chromoxyd von demselben angegriffen, was in vielen Fällen mit sehr starker Erhitzung, oft auch mit Entzündung verbunden ist. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Chromsäure-Anhydrid ziemlich reichlich aufgenommen; beim Erwärmen gibt es Sauerstoff ab, so dass ein Chromoxydsalz entsteht.

Das Chromsäure-Anhydrid gibt in wässriger Lösung leicht Sauerstoff an die verschiedensten oxydationsfähigen organischen und anorganischen Körper ab, besonders in der

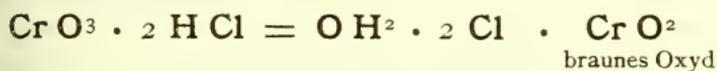
Durch Zink oder Magnesium, nicht durch Eisen oder wird es schon in der Kälte in braunes Oxyd Cr O^2 (oder Chromo-Chromat?) übergeführt, welches sich zum Theil schlammiges Hydroxyd auf das Zink niederschlägt, zum Löslich bleibt, woraus es durch Alcohol gefällt wird. In stärkerer Verdünnung gibt dieses Hydroxyd ($\text{Cr O}^2 \text{H}^2$?) eine milchige Lösung von herbem Geschmacke; der nach dem Abdampfen derselben bleibende Rückstand löst sich in kaltem Wasser wieder auf.

Bei Basen zerfällt das braune Chromoxyd, sowohl in Lösung als auch nach dem Trocknen in Chromsäuresalz und Wasserhydrat:



Durch Schwefelwasserstoff wird die Lösung des braunen Chromoxyds vollständig als grünlich graues Hydroxyd gefällt.

Die wässrige Lösung des Chromsäure-Anhydrids nimmt auf Zusatz von schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff, Ferrosalzen, eine grüne Farbe an, auch die durch Zink braun gewordene Lösung geht auf Zusatz von Säuren in grün über. Salzsäure liefert bei mässiger Concentration unter Chlorentwicklung eine milchige Flüssigkeit:



Stärke Salzsäure gibt eine grüne Lösung von Chromchlorid:



Setzt man der erwärmten Mischung von Chromsäureanhydrid und Salzsäure leicht oxydirbare organische Substanzen wie z. B. Weingeist zu, so erfolgt die Einwirkung mit Leichtigkeit.

Wie manche andere oxydirende Substanzen besitzt auch Chromsäure-Anhydrid die Eigenschaft, den Auflösungen von Guaiaconsäure eine ganz prachtvoll blaue Farbe zu erzeugen, wodurch Chromsäure-Anhydrid noch in Auflösungen verwendet werden kann, welche bis zur Farblosigkeit verdünnt sind. Zu diesem Zwecke stellt man eine frische Auflösung von Guaiaconsäure her, indem man Guaiakholzsplitter mit Chloroform auszieht. Das abfiltrirte Chloroform nimmt mit der gehörigen Menge wässriger Chromsäurelösung oder mit der gehörigen Menge Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines Salzes geschüttelt, die erwähnte blaue Farbe an; bei sehr

grosser Verdünnung der Chromsäure stellt sich ein violett-röthliche Farbe erst nach anhaltendem Schütteln ein. Diese Färbungen halten sich selbst am Lichte tagelang, Dunkeln während einer Woche.

Nimmt man Weingeist statt des Chloroforms zu ziehen des Guaiakholzes, so kann man noch geringere Mengen von Chromsäure nachweisen, wenn man die weingeistige Flüssigkeit auf die Chromsäurelösung schichtet und das Gemisch nur hin und her schwenkt, ohne es zu schütteln. An der Grenzschicht entwickelt sich dann eine blaugrüne Zone, allmählich senkt sich die Guaiaconsäure in grünlichen bis weisslichen Flocken.

Von der äussersten Empfindlichkeit ist ferner die Reaction des Wasserstoffhyperoxydes O^2H^2 auf Chromsäure-Anhydrid. Man erhält eine hierzu geeignete Auflösung, indem man erstern, wenn man Baryumhyperoxyd BaO^2 mit Wasser reibt und mit ungefähr dem hundertfachen Gewichte Wasser unter Zusatz von doppelt so viel Salzsäure ($1,124$ sp. G.) Hyperoxyd genommen wurde, schüttelt. Einige Cubikcentimeter dieser O^2H^2 enthaltenden Flüssigkeit mit etwas Aether übergossen, nehmen bei Gegenwart von Chromsäure-Anhydrid eine blaue, beim Schütteln in den Aether übergehende Farbe an, welche aber von weit geringerer Beständigkeit ist, als die Guaiaconsäure-Reaction. Beim Verdunsten der blauen, mit Aether von Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Aetherschicht für sich bleibt unter Sauerstoffentwicklung Chromsäure-Anhydrid zurück; daher die blaue Färbung des Aethers auf eine höhere Oxydationsstufe des Chroms (Ueberchromsäure-Anhydrid CrO^2) zurückgeführt werden muss; diese Verbindung darzustellen ist jedoch nicht gelungen.

In der Auflösung des Chromsäure-Anhydrides oder Chromtrioxydes in Wasser ist *Chromsäure* CrO^4H^2 anzunehmen, sofern, als entsprechende Salze, sogenannte neutrale Chromate sehr gut krystallisirt erhalten werden können; die Säure selbst aber ist nicht darstellbar. Dasselbe gilt mit Bezug auf die Pyroschwefelsäure (p. 520) entsprechende *Dichromsäure* $Cr^2O^7H^2$, deren Kaliumsalz gewöhnlich als saures chromsaures Kalium (s. dieses § 255) bezeichnet wird.

Prüfung. Ein sehr geringer Gehalt an Schwefelure oder Kaliumchromat und Kaliumsulfat, der sich nur bei sorgfältigster Arbeit vermeiden lässt, wird der pharmaceutischen Brauchbarkeit des Chromsäure-Anhydrids kaum jemals im Wege sein. Man prüft auf Schwefelsäure, indem man das Anhydrid in

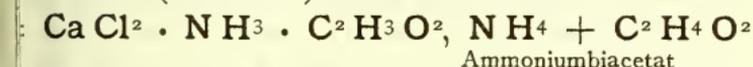
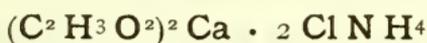
löst, mit etwas Weingeist und Salzsäure kocht und zu
 nen Flüssigkeit Chlorbaryum tropft, wodurch eine leichte
 g entstehen darf. Glüht man Chromsäure-Anhydrid in
 Platinschälchen, so bleibt Chromoxyd $\text{Cr}^2 \text{O}^3$ zurück,
 an kochendes Wasser nicht allzu viel Kaliumsulfat
 Kaliumchromat abgeben soll.

Schichte. Chromsäure wurde von VAUQUELIN (s. Kalium-
 acetat § 255) zuerst dargestellt; ihre Zusammensetzung aber
 erst von BERZELIUS richtig ermittelt.

XVI. AMMONIUMSALZE.

AMMONIUMACETAT. — LIQUOR AMMONII ACETICI.

Man scharf getrocknetes Calciumacetat oder Kalium-
 acetat mit Chlorammonium erhitzt, so sublimirt Ammonium-
 acetat.



Die letztere, bei 76° schmelzende, bei 121° sublimirende
 ist zerfliesslich, kann jedoch aus Wasser umkrystallisirt
 werden. Sättigt man es im geschmolzenen Zustande mit
 Ammoniak, so erhält man eine feste Krystallmasse
 von neutralem Acetat $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2, \text{NH}^4$. Dieses Salz wird leichter
 zerfliesslich, indem man in Eisessig, der auf 50° erwärmt ist,
 etwas Ammoniumcarbonat einträgt, so lange es sich unter
 häufigem Aufbrausen löst. Wird die Flüssigkeit über Aetz-
 kohlensäure gestellt, so krystallisirt neutrales Acetat in Blättern
 aus, äusserst zerfliesslichen Säulen heraus, welche
 bei geringer Temperaturerniedrigung in wenig Wasser lös-
 lich sind.

Durch Abdampfen einer Auflösung des Ammoniumacetates
 mit Ammoniak und geht in Biacetat oder andere saure
 Salze über. B. $(\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2, \text{NH}^4)^2 + 3 \text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2$ und $(2 \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O}^2 \text{NH}^4$
 $\text{O}^2)^2 + 3 \text{OH}^2$, über. Das neutrale Salz, trocken für

sich erhitzt, gibt Wasser ab und wird zu Acetamid $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ oder $\text{HC}^{\text{N}}\text{C}^2\text{H}_3\text{OH}$, letzteres entsteht auch, wenn Essigsäure (p. 92) mit Ammoniak auf 120° erwärmt wird.

Die Zerfliesslichkeit des festen Ammoniumacetates und die Umständlichkeit, welche dessen Darstellung erfordert, sind desselbe von der practischen Verwendung aus, und die latter copöen haben deshalb eine wässerige Auflösung dieses Salzes aufgenommen. Eine solche wird z. B. dargestellt durch Sättigung von 10 Th. Ammoniak mit Essigsäure und Verdünnung mit Wasser bis zu 30 Th. Diese Lösung enthält 15 pC. Acetat, da das officinelle Ammoniak zehnpotentig ist. 1 Mol. $\text{NH}_3 = 17$ verbindet sich mit 1 Mol. Essigsäure $= \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 = 60$ zu $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{NH}^4$, also 77 Acetat. Nach der Gleichung $17 : 60 = 1 : x$ ist $x = 4,53$; also sind $4,53$ Gewichtstheile Acetat, aus 10 Th. officinellen Ammoniaks entstanden, in 30 Th. des Präparates gelöst oder $15,1$ in 100.

Nach dem Ansatz $17 : 60 = 1 : x$ ist $x = 3,53$. 1 Th. NH_3 , enthalten in 10 Th. Ammoniak, erfordert $3,53$ Th. Essigsäure zur Sättigung. Da die officinelle Säure 30 pC. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ enthält, so müssen $11,76$ Th. Essigsäure gemessen werden: $30 : 100 = 3,53 : x$, woraus $x = 11,76$. Die Sättigung erfolgt unter Wärmeentwicklung; das spec. Gew. des Präparates nach Herstellung der Temperatur von 15° zu bestimmen.

Das Ammoniumcarbonat enthält durchschnittlich etw. 32 pC. NH_3 ; 32 Th. Ammoniak erfordern zur Neutralisation $32 \times 4,53 = 144$ Th. Essigsäure $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ und geben $32 \times 4,53 = 144$ Th. Acetat. 100 Th. Ammoniumcarbonat verlieren hierbei 56 Th. Kohlensäure-Anhydrid.

Wenn man also z. B. 100 Th. dieses Salzes mit 237 Th. Wasser und 376 Th. Essigsäure übergiesst, so verdünnt die Flüssigkeit nach der Zersetzung 657 Th. betragen ($100 + 375 - 56 = 657$), worin 145 Th. Acetat. Soll c. 15 pC. Acetat gelöst werden, so muss sie auf 966 Th. verdünnt werden, also einen Zusatz von $966 - 657 = 309$ Th. Wasser empfangen. Bei der Zersetzung des Carbonates tritt Temperaturerniedrigung ein, hauptsächlich wegen dem Uebergange der Kohlensäure in Gasform; das spec. Gew. des Präparates darf daher erst bei Wiedereintritt der Temperatur von 15° bestimmt werden. Dasselbe beträgt den verlangten Procentgehalt $1,028$ bis $1,032$, auf welche Zersetzung die Lösung in jedem Falle zu bringen ist.

Prüfung. Diese Auflösung soll neutral, vollkommen flüchtig, von milde salzigem Geschmacke, ohne Geruch sein, erwähnte spec. Gew. zeigen und sich frei von Metallen Mineralsäuren erweisen. Wie bei so vielen Auflösungen diese organischer Säuren, tritt auch hier leicht Schimmel ein wenn das Präparat längere Zeit vorrätzig gehalten wird.

Schichte. MINDERER führte 1616 dieses nach ihm als ophthalmicus Mindereri benannte Präparat ein; TACHE-BOURQUEL 1666, dass es aus „flüchtigem Laugensalze“ und Wasser bestehe.

207. **AMMONIUMSUCCINAT. — LIQUOR AMMONII SUCCINICI.**

Von Bernsteinsäure mit ungefähr 2 Th. Wasser von 50 bis 60 Grad abgekühlt und durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Ammoniumcarbonat, gesättigt wird, so dass die Flüssigkeit nicht über 60 Grad reagirt, so krystallisirt in der Kälte das neutrale secundäre Succinat $C^4H^4O^{4.2}NH^4$. Dieses Salz verliert bei der Luft Ammoniak und geht in das Monoammoniumsalz primäre Ammoniumsuccinat $C^4H^5O^4.NH^4$ über, dessen orthorhombische Krystalle sich an der Luft nicht verändern.

Die Pharmacopöen haben neutrales bernsteinsaures Ammonium aufgenommen, sind also genöthigt, dasselbe in gelöster Form anzuwenden, und zwar dienen übungsgemäss dazu nicht Bernsteinsäure, sondern die empyreumatische (§ 47) und das mit brenzlichen Producten verunreinigte Ammonium-

CH^2COOH
 (p. 579). — Bernsteinsäure $\begin{matrix} | \\ CH^2COOH \end{matrix} = 118$, ist

basch und verlangt zur Sättigung 2 NH^3 ; 1 Mol. Ammoniumcarbonat enthält 3 Mol. NH^3 , also sind zur Sättigung 3 Mol. der Säure 2 Mol. Ammoniumcarbonat erforderlich
 Zahlen:

1 Mol. Ammoniumcarbonat = $2 \times 157 = 314$

Bernsteinsäure = $3 \times 118 = 354$

entstehen 3 Mol. neutrales Succinat = $3 \times 152 = 456$

1 Mol. Bernsteinsäure = 118 Theilen entsprechen 152 Th.

$CH^4O^{4.2}NH^4$ oder einem Theile der Säure $1,2881$ Salz.

Pharmacopoea Germanica lässt 1 Th. Bernsteinsäure Ammoniumcarbonat und 8 Th. Wasser zusammenbringen. Diese Zersetzung entweichen 0,56 Th. Kohlensäure-Antheil, wenn das Carbonat richtig beschaffen war, sonst wohl mehr. Die Flüssigkeit wird also 9,44 wiegen und 1,1 Salz enthalten, d. h. 13,6 pC. Specif. Gewicht 1,050 bis 1,055. Wie bei Ammoniumcarbonat erwähnt, ist jedoch die Zusammensetzung dieses Präparates etwas schwankend, so dass der berechnete Procentgehalt nur annähernd vorhanden sein kann.

Das Ammoniumsuccinat verliert beim Erwärmen an Lösung leicht Ammoniak, so dass die Herstellung ohne Erwärmung zu geschehen hat; man reibt die Säure mit dem Carbonat zusammen, fügt das Wasser bei und befördert die Zersetzung durch Umschütteln. Mit Rücksicht auf die Neigung des Salzes, Ammoniak abzugeben, ist auch der obige geringe Ueberschuss an Ammoniumcarbonat nur zu billigen. Es spricht auch ferner der Umstand, dass das Ammoniumcarbonat in Wirklichkeit gewöhnlich nicht mehr den vollen Ammoniumgehalt besitzt. Eine schwach alkalische Reaction des Succinates dürfte deshalb auch nicht zu tadeln sein.

Die beiden zur Darstellung des Liquor ammonii succinici verwendeten Substanzen sind von empyreumatischen Stoffen begleitet, welche zunächst eine trübe Auflösung liefern, die sich nach einem Tage klärt, daher erst dann filtrirt wird. In diesen wädhnten Stoffe, besonders die aus dem Thieröle (siehe empyreum animale foetidum s. DIPPELI und Ammonium carbonicum pyrooleosum) stammenden, haben die Eigenschaft, sich an der Luft dunkel zu färben, welche sie auch mit ihrem eigenthümlichen Geruche auf diesen Liquor übertragen.

Prüfung. Frisch bereitet kann die Flüssigkeit wegen der darin noch gelösten Kohlensäure vorübergehend Lakmus röthlich lassen; lässt man dieselbe durch Erwärmung einer Probe auf etwa 50° abdunsten, so soll Lakmuspapier nicht mehr verändert oder schwach blau gefärbt werden. Mit überschüssigem, heiss gesättigtem Kalkwasser aufgeköcht, muss der Liquor ohne Rückbildung Ammoniak ausgeben.

Tropft man Bleizuckerlösung zu der Lösung des Ammoniumsuccinates, so fällt amorphes Bleisalz nieder, welches sich bald in einem grossen Ueberschusse von Bleizucker wieder auflöst; bald aber krystallisirt das Bleisuccinat $C^4H^4O^4Pb$ heraus.

er Verdampfungsrückstand muss beim Glühen ganz ver-
den. Die Flüssigkeit selbst soll sich mit 4 Th. Wein-
st. 0,830 spec. Gew.) klar mischen, was nicht der Fall ist,
andere Ammoniumsalze, welche hier etwa zu berücksich-
n wären, in reichlicher Menge vorhanden sind. Der mit
viel Wasser verdünnte Liquor darf auf Zusatz von Sal-
ure nicht oder fast gar nicht brausen und soll sich frei
tallen, von Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure erweisen.
flüchtige organische Säuren können gefunden werden,
man das Präparat mit Phosphorsäure versetzt und kurze
cht, wobei das Destillat z. B. bei Gegenwart von Essig-
sehr bald sauer reagiren müsste. Nicht flüchtige orga-
Säuren, wie Weinsäure, Citronsäure (auch Zucker) ver-
die Ausfällung von Eisenhydroxyd durch Ammoniak;
se man Liquor ammonii succinici mit etwas Eisenchlorid,
illlassrothes, gallertartiges Ferrisuccinat heraus (p. 145). Gibt
ehr Eisenchlorid und einen Ueberschuss von Ammoniak
s fällt alles Eisen in Form von basischem Succinat und
royd nieder. Ein Theil des Eisens bleibt hingegen bei
enheit von Citronsäure und Weinsäure im Filtrat und ist
n B. durch Schwefelammonium zu erkennen.

Geschichte. Die Auflösung des Ammoniumsuccinates ge-
ter die chemischen Präparate, deren Anwendung im
erätze zu rohen Pflanzenstoffen um die Mitte des XVII. Jahr-
des namentlich auch von ETTMÜLLER empfohlen wurde.

208. SALMIAK. — AMMONIUM CHLORATUM.

Vorkommen. An vulcanischen Stellen der Erdoberfläche
gl. bei Borsäure p. 548) finden sich Ammoniak und Salz-
re wohl frei als zu Salmiak verbunden. Auch in Stein-
den Steinsalz und in Mineralwassern ist schon Salmiak ge-
fen worden; immerhin ist die Menge des in der Natur vor-
den Salmiaks nicht sehr bedeutend.

Blung. Gleiche Volumina Ammoniak und Chlorwasser-
f vöinden sich zu Salmiak.

Darstellung. Die Steinkohlen enthalten als Ueberrest der
den lebenden Pflanzen vorhanden gewesenen Proteinstoffe

noch eine geringe Menge Stickstoff, der gewöhnlich nicht übersteigt. Bei der Verarbeitung der Steinkohlen zu Leuchtgas wird derselbe in Form von Ammoniak und Ammoniumverbindungen verflüchtigt, deren Menge in grossen Gasanstalten schliesslich so bedeutend ist, dass die Ammoniaksalze gewöhnlich grösstentheils aus dieser Quelle stammen. Bei einem Stickstoffgehalte von 0,7 pC können 20 000 kg Steinkohle 5 kg Salmiak liefern und Gasanstalten, welche jährlich Hunderttausende von Kilogramm Steinkohle verarbeiten, sind nicht selten.

Das aus den Retorten entweichende Gas enthält Wasserdampf, mit welchem sich ausser dem Theer in den Condensatoren Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und Schmelzammonium verdichten. Diese Lösung, das *Gaswasser*, dient zur Darstellung des Salmiaks; das freie Ammoniak wird weiterhin durch die sogenannte LAMING'sche Masse (im wesentlichen Kalk und Ferrisulfat) gebunden und bisweilen als Ammoniumsulfat (s. dieses) verwerthet.

Aus dem Gaswasser kann nach der Neutralisation mit Salzsäure und Eindampfen zur Krystallisation sofort Salmiak gewonnen werden, welcher jedoch so unrein ist, dass dieses Verfahren nur ausnahmsweise eingeschlagen wird. In der Regel setzt man dem Gaswasser Kalkmilch zu, treibt mit Wasserdampf das Ammoniak aus und fängt es in Salzsäure auf, welche fortwährend in solcher Menge zugegeben wird, dass am Grunde des Bleikastens, in welchem die Absorption stattfindet, Salmiak in reichlicher Menge auskrystallisirt. Derselbe wird mittelst eines bleiernen Eimers mit Siebdeckel herausgeschöpft, nach dem Abtropfen in Weidenkörbe eingelegt und getrocknet.

Die völlige Reinigung des Salmiaks kann durch Umkrystallisiren oder Sublimiren erreicht werden. Im ersteren wird durch Zusatz von etwas Ammoniak Ferrihydroxyd geschieden, wenn der Salmiak sich eisenhaltig zeigt und die heiss gesättigte Lösung noch so viel gereinigter Salmiak enthält, dass ein steifer Brei entsteht, den man fest in kegel-förmige Abtropfgefässe (Zuckerhutformen) drückt und mit kaltem Wasser oder reiner Salmiaklösung wäscht. Dieser klein krystallisirte Salmiak gelangt dann nach Art des Zuckers in Brot in den Handel.

Der durch Sublimation zu reinigende Salmiak wird vor dem Auskrystallisiren mit einer geringen vorher zu bestimmenden Menge Calciumphosphat in Salzsäure gelöst, versetzt, dann scharf getrocknet und aus thönernen Retorten sublimirt, wobei

isen als Phosphat zurückgehalten wird. Die Salmiak-
 verdichten sich in Backsteinkammern, welche mit mög-
 eisenfreien Kieselsteinen ausgekleidet sind.

andern Fabriken dienen flache gusseiserne, inwendig mit
 ersten Steinen belegte Kessel zur Sublimation. Der Salmiak
 sich als feste durchscheinende Masse an flachen guss-
 n Deckeln oder in bleiernen Hauben an, welche über
 grossen Sublimirkessel gestülpt sind. Die mit Eisen in
 üng gekommene unreine Oberfläche der Brote wird
 Abschaben beseitigt.

Zusammensetzung.

NH_3	17,0	31,78
HCl	<u>36,5</u>	<u>68,22</u>
$\text{NH}^+ \text{Cl}$	53,5	100,00

Eigenschaften. Je nach der Darstellungsweise kommt der
 in mehlig krystallinischen oder durchscheinenden zähen
 in den Handel. Aus der wässerigen Auflösung schießt
 in Octaëdern und Würfeln des regulären Systems an oder
 figer in federfahnenartig aneinander gereihten Combinationen
 en. Die Krystalle sind zähe und schwierig zu zerreiben,
 33 sp. G. bei 4°. Bei gewöhnlicher Temperatur unver-
 erch verdampft der Salmiak ohne vorherige Schmelzung
 er Rothglühhitze etwas leichter als z. B. Arsenigsäure-
 yrid und legt sich an kältere Wandungen in lockern Kry-
 le oder auch in amorphen glasartigen Massen an. Im luft-
 dühten Raume sublimirter glasartiger Salmiak wird beim
 ösa undurchsichtig, so dass, ähnlich wie bei Arsenigsäure-
 yrid, zwei Arten des amorphen Salzes zu unterscheiden sind.

§ 209.

Die Neigung der Ammoniumsalze, in Säure und Ammoniak
 zeullen, macht sich bei der Verdampfung des Salmiaks
 nfts geltend. Sublimirt man denselben aus offener Platin-
 ale so wird ein benetztes rothes Lakmuspapier, das man in
 wssen Nebel hält, stark blau. Wenn man nicht allen
 mi: verjagt und demselben einen blauen Lakmuspapier-
 eife nähert, nachdem er aufgehört hat weisse Dämpfe aus-
 tosen, so findet man saure Reaction und beim Befeuchten
 gt sich der zurückgebliebene Salmiak sauer. Weit auffallen-
 löst sich der Zerfall des Salmiaks zeigen, indem man den-

selben in einer Schale, am besten in einer Platinschale, 6 bis 8 cm Durchmesser bis zur lebhaften Verdampfung erhitzt und gleichzeitig mittelst eines Stativs ein 2 cm v. oben und unten offenes Glasrohr von 20 cm Länge bis in die Nähe des Salmiaks senkrecht in die Schale, ungefähr über dem Salmiak hält. Während die Salmiaknebel in der Schale alkalisch reagieren, wird Lakmuspapier durch die Däuse, welche nach kurzem der Glasröhre entströmen, stark geröthet. Es ist besser zu diesem Zwecke das Lakmuspapier nicht durchfeuchten, sondern nur mit einzelnen Wassertröpfchen besprengen. Statt der Glasröhre kann auch ein gehörig angewärmter Trichter als Kamin dienen und ohne weiteres den Salmiak in die Schale gestülpt werden. Durch ein feinesmaschiges Netz aus Platindraht, das man auf die Schale mit verdampfendem Salmiak legt, entweicht ebenfalls vorzugsweise Salzsäure.

Die dichten weissen Nebel, mit welchen der zur Verdampfung erhitzte Salmiak alsbald den Raum erfüllt, bestehen zum Theil aus den beiden sich sofort wieder vereinigen Bestandtheilen desselben und belästigen daher die Athmung nicht auffallend.

Die Dampfdichte des Salmiaks, auf das spec. Gew. der Luft = 1 bezogen, ist nahezu gleich dem letztern gefunden worden, was genügend mit der Berechnung stimmt, wenn Salmiakdampf als aus Ammoniak und Chlorwasserstoff bestehend vorausgesetzt wird. Es ist anzunehmen, dass bei der Sublimation des Salmiaks der grösste Theil desselben zerfällt, jedoch bei der Verdichtung Wiedervereinigung der Bestandtheile erfolgt. Bei Temperaturen, welche auf ungefähr 10° zu schätzen sind, zerfällt dann weiterhin das Ammoniak in seine Elemente. Aus ähnlichen Gründen werden auch manche Salze und Oxyde beim Erhitzen mit Salmiak in Chloride übergeführt, z. B. die Nitrate und Sulfate des Kaliums und Natriums vollständig, andere nur zum Theil.

An der Luft verändert sich der Salmiak unter gewöhnlichen Umständen nicht, eine sehr feuchte Atmosphäre verleiht ihm wohl durch Verflüchtigung einer Spur Ammoniak zu einer schwach sauren Reaction verleihen; er schmeckt schwach salzig.

Der Salmiak löst sich bei 0° in $3,5$ Th. Wasser zu einer zwar neutralen oder gewöhnlicher schwach sauren Flüssigkeit, welche aber doch sogar bei 0° an einen Luftstrom, welchen man während einer halben Stunde durchgehen lässt,

Ammoniak abgibt. Bei 15° bedarf der Salmiak 2,83 und bei 100° nur 1,37 Th. Wasser zur Auflösung. Die Salmiaklösungen zeigen in auffallendem Grade das Bestreben, an den Gefäßwänden in die Höhe zu steigen, zu „effloresciren“. Concentrirte Salzsäure wird aus gesättigter Lösung Salmiak gefällt. Werden 30 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser bei 33° eingerührt, so sinkt das Thermometer auf -5° ; noch niedriger, wenn man Eis oder Schnee und Salmiak mischt. Aus einer bei -15° abgekühlten gesättigten Salmiaklösung schiessen Krystalle des wenig beständigen Hydrates $\text{NH}^+\text{Cl} + 12\text{OH}^-$ an. In warmem entwässertem Glycerin löst sich der Salmiak leicht auf und schießt daraus in der Kälte grossentheils wieder in federigen Krystallen an.

In absolutem Alcohol wird nur sehr wenig Salmiak aufgenommen, von Weingeist je nach dem Wassergehalte mehr oder weniger.

Die bei 15° gesättigte wässrige Auflösung, 26 pC Salmiak enthaltend, zeigt 1,076 sp. G.; kochend gesättigte Lösung siedet bei 5° . Hierbei entweicht etwas Ammoniak und beim Einengen der Auflösung geht zuletzt auch etwas Salzsäure weg. Die neutralen Ammoniumsalze solcher Säuren, welche bei 100° flüchtig sind, verhalten sich gleich, während die Salze der weniger flüchtigen Säuren nur etwas Ammoniak abgeben, das saures Salz entstehen muss; saures Sulfat und Oxalat liefern kein Ammoniak. Beim Kochen der Salmiaklösungen tritt dieser Zerfall des Salzes nur auf etwa 1 pC Ammoniak, beim Sulfat beträgt der Ammoniakverlust mehr als das Doppelte, beim Oxalat noch viel mehr beim Oxalat.

Körper, welche nur so unmerklich alkalisch reagiren, wie z. B. Calciumcarbonat, veranlassen beim Erwärmen mit Salmiaklösung schon reichliche Ammoniakentwicklung.

Es versteht sich hiernach von selbst, dass die durch Salzsäure angreifbaren Metalle, selbst Silber, der Wirkung des Ammoniaks und seiner Auflösung nicht widerstehen; aus eisernen Eisen erhält man nicht eisenfreies Salmiakpulver.

Es ist jetzt nicht gelungen, mit aller Schärfe den Beweis zu führen, dass die 4 Wasserstoffatome des Salmiaks ungleichartig seien, wie es der Fall sein müsste, wenn in dem Molekül die Gruppen NH^3 und HCl vorhanden wären. Es sind auch manchen andern Thatsachen wohl entsprechen, zumal wenn man annimmt, dass der Stickstoff die 4 Wasserstoffatome und das Chlor gleichmässig zusammenhalte, was durch die Formel

N
 $\overbrace{\text{H H C l H H}}^{\text{N}}$

angedeutet wird, welche man dem Salmiak geben kann.

Prüfung. Dieselbe kann zunächst gerichtet sein auf ihren Gehalt an feuerbeständigen Stoffen, an andern Ammoniumsalzen, Eisen und besonders auch auf Schwefelcyan. Sulfocyanat Ammonium wird mit heissem Weingeist ausgezogen, das beim Verdunsten des Weingeistes bleibende Sulfocyanat in Wasser aufgenommen und durch Zutropfen von Eisenchloridlösung erkannt; bei Gegenwart des Sulfocyanates wird die Flüssigkeit blutroth. Cyanammonium, schon bei 36° siedend, ist zu flüchtig und viel zu wenig beständig, um im Salmiak vorkommen zu können. In 4 Th. Wasser muss er völlig klar löslich sein.

Geschichte. Hal Ammoniakón bei den Griechen und Sal ammoniacum bei den Römern bedeutete bis in das XI. Jahrhundert Kochsalz. Sal armoniacum, um das Jahr 1117 in Accon (Saint-Jean-d'Acre im nördlichen Palaestina) eingeführt dürfte wohl Salmiak gewesen sein, der aus vulcanischen Gegendern Hoch-Asiens z. B. vom Demawend, südlich vom Caspischen Meer, oder vom Tian-Schan stammte. Auf letztere Gegend deutet vielleicht die Bezeichnung Sal tartaricum, welche der Salmiak in frühester Zeit gegeben worden zu sein scheint.

Unter den arabischen Chemikern des IX. Jahrhunderts hatte schon GEBER Salmiak mittelst gefaultem Urin aus Kochsalz (Sal commune) dargestellt, später wurde durch die Aegypten Salmiak gewonnen, indem man den bei der Verbrennung von Kameelsmist gesammelten Russ, welcher Ammoniumcarbonat und wohl auch schon Salmiak enthält, mit Kochsalz der Sublimation unterwarf. 1609 wurde dieses Verfahren in Venedig durch ALESSANDRO CADENA eingeführt, welcher es in Cairo erlernt hatte.

GIOVANNI BATTISTA PORTA hatte 1558 in den phlegmatischen Feldern bei Neapel Salmiak bemerkt; BOYLE zeigte 1611, dass durch Aetzkali „flüchtiges Laugensalz“ aus Salmiak in Freiheit gesetzt werde, und ANGELUS SALA verband das flüchtige Laugensalz (Ammoniak) mit Salzsäure zu Salmiak, durch welche letztere Bezeichnung gegen Ende des XVII. Jahrhunderts die armenischen Armenien hinweisende Namen Sal armeniacum verdrängt wurde.

GEOFFROY vermuthete 1720, der Salmiak bestehe aus

Säure und 15 Th. flüchtigem Laugensalze. BUCHHOLZ
 umte um das Jahr 1810 das Ammoniak zu 31, die Salz-
 zu 69 pC. 1756 wurde Salmiak in England, 1759 auch
 Eunschweig und 1777 in Magdeburg fabricirt.

SALMIAK. — AMMONIUM CHLORATUM FERRATUM.

Darstellung. Nach Pharmacopoea Germanica werden in
 Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne ge-

Salmiak	1600	Theile
Eisenchloridlösung	300	„
Wasser	3200	„

aber zweckmässiger, das Wasser wegzulassen.

300 Th. der Eisenchloridlösung sind enthalten 44,9 Eisen
 5,6 Th. Chlor, zusammen 130,5 Th. Der Abdampfungs-
 and wird also $1600 + 130,5 = 1730,5$ Theile betragen,
 procentisch bestehen aus: Salmiak 92,46 und Eisenchlorid
 7,4. Er ist ein gelbröthliches zerfliessliches krystallinisches
 Salz, das sich in Wasser leicht und vollständig auflöst und
 reagirt. Mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit seiner
 Bestandtheile (§ 209 und 314) wird das Präparat am besten
 in *lange vorräthig* gehalten.

Salmiak und Eisenchlorid können zu schön rothen zer-
 schenen Krystallen $FeCl_3, 2NH_4Cl + OH^2$ vereinigt wer-
 den, worin das Eisenchlorid 56,5 pC beträgt.

Prüfung. Es ist festzustellen, dass das Präparat nicht
 Eisenchlorür enthält, in verdünnter Lösung also mit Ferrid-
 ammonium nicht einen blauen Niederschlag gibt. Ausserdem
 der Eisengehalt durch Ausfällung des Ferrihydroxyds mit
 Ammoniak bestimmt werden; das geglühte Eisenoxyd soll
 10 pC betragen, wenn das Präparat völlig trocken war, was
 selten der Fall sein wird.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS unterwarf calcinirten
 Eisen mit Salmiak der Sublimation und musste wohl in dem
 Jahre 1545, dessen Zerfliesslichkeit er hervorhob, Eisensalmiak er-
 halten.

§ 210. AMMONIUMSULFAT. — AMMONIUM SULFURUM

Vorkommen. Krystallisirtes Ammoniumsulfat findet sich nicht selten als vulcanisches Product, z. B. in Toscana; B. gleitet der Borsäure (p. 548) und wird von den Mineralogen als *Mascagnin* bezeichnet.

Darstellung. Ammoniumsulfat wird aus dem Gaswasser in derselben Art gewonnen wie der Salmiak, mit dem Unterschiede, dass Schwefelsäure statt der Salzsäure zur Anwendung kommt. Das zur Reinigung des Gases dienende LAMINIRTE Gemisch von Eisenoxydhydrat, Gyps und Kalk bindet bei dieser ätzendes und kohlenensaures Ammoniak in Form von Sulfat welches durch Auslaugen gewonnen wird. Das rohe Ammoniumsulfat lässt sich durch Digestion seiner Auflösung mit Thierkohle entfärben oder auch durch Rösten in mäßiger Hitze, welche färbende Stoffe zersetzt ohne das Salz selbst anzugreifen.

<i>Zusammensetzung.</i>			SO ³	80	60,6
SO ⁴	96	oder	2 NH ³	34	25,8
2 NH ⁴	36		OH ²	18	13,6
SO ⁴ (NH ⁴) ²	132			132	100,0

Eigenschaften. Die ansehnlichen Krystalle des Ammoniumsulfates, von 1,766 spec. Gew. bei 3,9°, gehören dem rhombischen System an und stimmen in dieser Hinsicht genau mit dem Kaliumsulfat überein. Sie schmelzen bei 140° unter starkem Schäumen und Spritzen und Entwicklung von Ammoniak; bei ungefähr 280° an geben sie auch Wasser und Stickgas ab, indem sich zugleich Sulfat und Sulfid sublimirt. In der bei Salmiak angedeuteten Weise in der Platinschale erhitzt liefert das Ammoniumsulfat gleichfalls saure Dämpfe, doch weniger auffallend als der Salmiak; bei Rothgluth durch ein Rohr getrieben, zerfallen die Dämpfe des Sulfates zum Theil in Schwefel, Stickstoff und Wasser: $SO^4 + 2 NH^4 = 4 OH^2 + 2 N + S$.

Bei 15° löst sich das Sulfat in 1,3 Th. Wasser auf, bei 100° in 1,02, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung ist neutral und schmeckt widerlich salzig. 75 Theile des Sulfates bringen mit 100 Th. Wasser von 13,2° eine Abkühlung auf 6,8° hervor. Beim Kochen einer Auflösung von Ammoniumsulfat entweicht etwas Ammoniak.

aus der Auflösung des neutralen Salzes in warmer concentrirter Schwefelsäure krystallisirt in der Kälte das primäre saure Salz $\text{SO}^4\text{NH}^4\text{H}$ in schönen rhombischen Prismen. Ferner sind auch die Salze $(\text{SO}^4)^2\text{H}(\text{NH}^4)^3$ und $\text{H}^4(\text{NH}^4)^2$ krystallisirbar.

Schwefelsäure-Anhydrid und Ammoniak liefern das dem Ammoniumcarbaminat (§ 212) entsprechende Sulfaminat NH^4NH^2 .

Vorfahrung. Die Abwesenheit von Chlorammonium und pyromatischen Stoffen ist nachzuweisen.

Geschichte. Ammoniumsulfat wurde 1595 von LIBAVIUS entdeckt und seit 1667 von GLAUBER empfohlen, daher Sal Glauberi genannt; als Arzneimittel fand es am Schlusse des XVII. Jahrhunderts häufig Anwendung.

§ 211. AMMONIUMPHOSPHAT. — AMMONIUM PHOSPHORICUM.

Vorbereitung. Man dampft officinelle Phosphorsäure auf für die Hälfte ein, lässt sie auf 40 bis 50° abkühlen und zerlegt sie in kleine Stückchen von Ammoniumcarbonat, welche lange sie sich unter deutlichem Aufbrausen lösen. Die Flüssigkeit erhält man auf der erwähnten Temperatur, bis sie wieder mehr sauer reagirt und setzt sie hierauf zum Krystallisiren in die Kälte. Die Krystalle werden nach dem Abtropfen an der Luft bei höchstens 30 bis 40° getrocknet und gut verpackt aufgehoben.

Zusammensetzung.

	P^2O^5	142	53,8
	4 NH^3	68	25,8
	3 OH^2	54	20,4
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
2 $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$		264	100,0

Eigenschaften. Dieses Salz, secundäres oder Diammoniumphosphat, schießt in grossen monoklinischen Säulen von 1,64 G/cm³ an, welche an feuchter Luft leicht Ammoniak verlieren. Bei Hitze zerfallen sie unter anfänglichem Schmelzen der Masse nach in Metaphosphorsäure, Ammoniak und Wasser:



Die Metaphosphorsäure hält sehr hartnäckig etw. Ammoniak zurück und verflüchtigt sich schliesslich in starker Glühhitze mit demselben.

Das Salz löst sich unter Abkühlung in 4 Th. kaltem Wasser und erfordert weniger in der Wärme, doch geht hierbald Ammoniak weg und die ursprünglich alcalische Lösung wird sauer, indem sich das primäre Salz $P O^4 (N H^4) H^2$ bildet, dessen tetragonale Krystalle schwieriger löslich sind, als die secundären Phosphate und sauer reagiren.

Die Auflösung des officinellen oder Diammoniumphosphates schmeckt kühlend und nicht unangenehm salzig; durch Verdunstung des Wassers wird das Salz niedergeschlagen. Löst man es in starker Ammoniak bei 40° bis zur Sättigung auf, so krystallisirt beim Erkalten das tertiäre Salz oder Triammoniumphosphat $P O^4 (N H^4)^3 + 3 O H^2$, welches an der Luft sehr leicht Ammoniak verliert. Das Diammoniumphosphat ist das häufigste dieser Salze und findet sich sogar in gewissen Mineralwasserarten.

Prüfung. Nachdem Phosphorsäure und Ammoniak in den Präparate nachgewiesen sind, ist es namentlich auf Arsen (wie bei Phosphorsäure p. 535 angegeben), Metalle, Schwefelwasserstoff und Salzsäure zu prüfen. Reagirt die Auflösung alcalisch, so ist wohl das Monoammoniumsalz ausgeschlossen, nicht als tertiäre Salz, dessen Zusammensetzung in Betreff des Phosphorsäuregehaltes sehr wesentlich von dem des officinellen Diammoniumphosphates abweicht; es enthält nämlich:

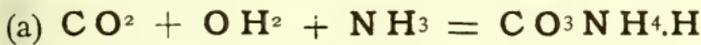
$P^2 O^5$	142	34,197
$6 N H^3$	102	25,112
$9 O H^2$	162	39,191
	406	100,00

Um zu entscheiden, ob das Präparat beträchtliche Mengen dieses Salzes enthält, müsste man ersteres mit der vierfachen Menge frisch geglühten Bleioxyds genau mengen und geglüht. Die Gewichtszunahme des Bleioxyds ist auf Rechnung der Phosphorsäure zu setzen und muss, wie die Zusammensetzung bei dem officinellen Salze weit mehr betragen. Bei der Veränderlichkeit der Ammoniumphosphate, bei der Leichtigkeit womit eines in das andere übergeht, versteht es sich, dass die angedeutete Prüfung nicht mit aller Schärfe ausgeführt werden darf, um so weniger, als auch wohl ein Gehalt an tertiären Salzen kaum zu beanstanden sein wird.

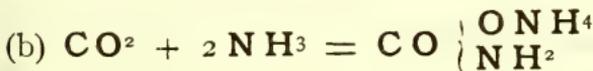
§ 212. AMMONIUMCARBONAT.

Vorkommen. Die Verbindung $\text{C O}^3\text{N H}^4\text{.H}$, nicht das officinelle Carbonat, findet sich in rhombischen Krystallen in geringer Menge im Guano.

Bildung. Wenn man ein Gemenge von 2 Volum Kohlenanhydrid und höchstens 3 Vol. Ammoniak bei Gegenwart Wasserdampf abkühlt, so bildet sich das officinelle Salz ebenso, wenn man irgend eines der andern Carbonate oder Carbamate des Ammoniums mit Wasser rasch erhitzt. 2 Volumina Kohlenensäure-Anhydrid, Wasserdampf und Ammoniak verdichten sich hingegen zu Monoammoniumcarbonat (oder primärem Carbonat):

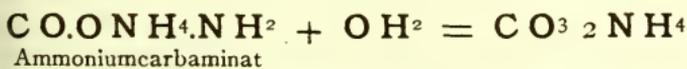


Wirken Kohlenensäure-Anhydrid und trockenes Ammoniak auf einander, so entsteht immer nur carbaminsaures Ammonium:



Die eigentliche Kohlenensäure, welche nicht darstellbar ist,

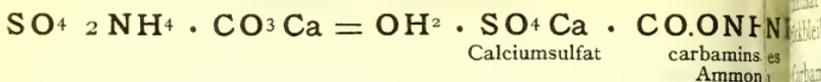
ist nach der Formel $\text{HO} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$ zusammengesetzt sein; man ersetzt in dieser die eine Hydroxylgruppe durch Amid und den Wasserstoff der andern durch Ammonium, so entsteht eben jenes Ammoniumcarbaminat, welches durch Erhitzen in das wenig beständige Diammoniumcarbonat übergeht:



Bei der trockenen Destillation thierischer Stoffe treten Begleitstoffe ein, welche den Gleichungen (a) und (b) entsprechen; die Zusammensetzung des in dieser Art dargestellten Ammoniumcarbonates, welches früher unter dem Namen *Hirschhornsalz* im Handel kam, ist der Hauptsache nach auszudrücken durch die Formel $2(\text{C O}^3\text{N H}^4\text{.H}) + \text{C O.O N H}^4\text{.N H}^2$.

Herstellung. Man erhitzt in gusseisernen Retorten Am-

moniumsulfat oder auch Salmiak mit gepulvertem Calciumcarbonat:

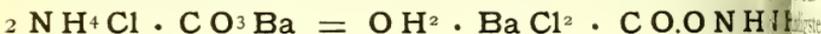


Das carbaminsäure Ammonium wird in bleiernen Vase aufgefungen und unter Wasserzusatz aus eisernen Pfannen in Bleigefäße sublimirt, in welchen sich krystallinische Krusten des Ammoniumcarbonates ansetzen. Der hierbei stattfindende Vorgang könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



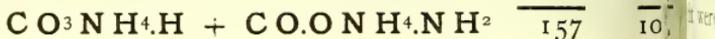
Es scheint jedoch, dass bei der Fabrication ein entsprechendes Ammoniakentwickeln nicht zu beobachten ist.

Wo die Barytindustrie entwickelt ist, kann es vorkommen, dass Ammoniumcarbonat aus Salmiak und Barytcarbonat darzustellen; das Chlorbaryum findet leichter Verwendung als das Chlorcalcium:



Zusammensetzung.

3 NH ³	51	3
2 CO ²	88	5
OH ²	18	1
	157	9



Hiernach erscheint das Salz als eine Verbindung von Ammoniumcarbonat mit Carbaminat.

Die Zusammensetzung des sogenannten anderthalbkörnigen sauren Ammoniums, für welches das jetzt im Handel vorkommende Ammoniumcarbonat früher gehalten wurde, unterscheidet sich ganz wesentlich:

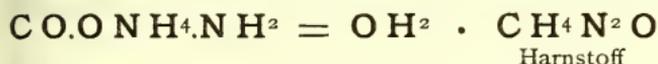
4 NH ³	68	12
3 CO ²	132	18
4 OH ²	72	26
	272	56

$$2 (\text{CO}^3 \text{NH}^4 \cdot \text{H}) + \text{CO}^3 (\text{NH}^4)^2 + \text{OH}^2$$

Eigenschaften. Das jetzt allein fabrikmässig dargelegte erstere Salz bildet krystallinische, stark nach Ammoniak riechende, bald durchsichtige, bald mehr porzellanartige Massen. Zur Auflösung erfordern sie bei 15° 4 Th., bei 65° 1 1/2 Th. Wasser. Wenn man 30 Th. des gepulverten Salzes mit 100 Th. Wasser von 15,3° mischt, so sinkt das Salz

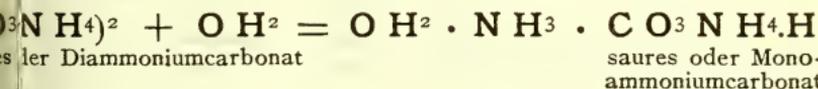
auf $3,2^\circ$. Durch Weingeist von $0,830$ sp. Gew. wird das die beiden oben angedeuteten Bestandtheile zerlegt, in Carbaminat in Lösung geht und das Monoammoniumcarbonat zurückbleibt.

Das Carbaminat bildet grosse, nach Ammoniak riechende sische Krystalle, welche bei 60° ohne zu schmelzen in Säure-Anhydrid und Ammoniak zerfallen und in geschlossenem Rohr bei 135° Harnstoff (Carbamid) $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{cases}$ liefern:



Harnstoff

Das Monoammoniumcarbonat (saures Ammoniumcarbonat, Carbonat oder Bicarbonat) kann in grossen rhombischen Krystallen von $1,57$ sp. G. erhalten werden, wenn man gewöhnliche Carbonat in wässriger Lösung mit Kohlenstoffstigt. Sie riechen nicht nach Ammoniak, sind bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, zerfallen aber bei 60° in CO^2 , NH^3 und OH^2 und lösen sich bei 15° in 8 Th. Wasser, nicht in Weingeist. Dieses Salz ist das häufigste Ammoniumcarbonat; stellt man das neutrale Ammoniumcarbonat $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2 + \text{OH}^2$ dar, indem man das käufliche Salz mit starkem Ammoniak digerirt und die Lösung in verschlossener Flasche erkalten lässt, so schießen Salzkrystalle von letzterer Zusammensetzung an, welche aber an der Luft zerfallen werden und zerfallen:



Das saure Diammoniumcarbonat

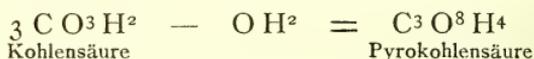
saures oder Monoammoniumcarbonat

Das fabrikmässig dargestellte Carbonat verdampft bei 60° und liefert im geschlossenen Rohr bei 130° etwas Wasser. An der Luft verliert es allmählich unter Auflockerung bis 44 pC Kohlensäure-Anhydrid und Ammoniak und hinterlässt im wesentlichen krystallinisch-pulveriges Monoammoniumcarbonat $\text{CO}^3.\text{NH}^4.\text{H}$. Die Lösung des käuflichen Salzes in Wasser von 65° gibt beim Erkalten ebenfalls Krystalle des Monocarbonates; dergleichen werden auch durch Ammoniak aus der wässrigen Lösung gefällt. Erwärmt man die wässrige Lösung des gewöhnlichen Ammoniumcarbonates, so entwickelt sich schon bei 47° Gas zu entwickeln, bei 75° geht Kohlensäure, von 85° an auch Ammoniak weg, und nach weiterem Kochen findet sich kein Salz mehr in der Flüssigkeit.

Das schon erwähnte, früher nach andern Methoden gewonnene *Hirschhornsalz* kann als eine Verbindung des gegenfabricirten Carbonates mit Monoammoniumcarbonat betrachtet werden:



oder $C^3 O^8 (N H^4)^4$. Diese einfachere Formel erlaubt, das auf eine vierbasische Pyrokohlensäure oder Anhydrokohlen- $C^3 O^8 H^4$ zurückzuführen, welche aus der Zusammenlagerung dreier Molecüle der gleichfalls hypothetischen eigentlichen Kohlensäure unter Austritt von Wasser entstehen könnte:



Das Pyrocarbonat schmilzt beim Erwärmen, bevor es sich zersetzt.

Prüfung. Das Ammoniumcarbonat soll harte, scheinende Massen von krystallinisch faserigem Gefüge stellen und darf nur in der Oberfläche mit etwas Ammoniumcarbonat bestäubt sein. Bei ungenügendem Schlusse geht diese Umwandlung tiefer und erstreckt sich schliesslich auf die ganze Masse.

Das Monoammoniumcarbonat besteht aus:

$N H^3$	17	21,5
$C O^2$	44	55,7
$O H^2$	18	22,8
$C O^3 N H^4 . H$	<u>79</u>	<u>100,0</u>

Wenn es in gelinder Wärme zerfällt, so kann es in Verbindung mit Wasser ein Volum Gas liefern, welches ein Gewichtes Gas liefert. Das richtig beschaffene Ammoniumcarbonat hingegen müsste nach der p. 576 angeführten Zusammensetzung schon 88,5 pC Kohlensäure und Ammoniak, also ein weiträchtlicheres Volum Gas geben, wenn es in gleicher Weise zerfiel; es verdampft aber sogar schon von 60° ab als Gas. In der Feinbäckerei wird daher dieses Carbonat dem Backwerke zugesetzt, um es äusserst porös zu machen. Es ist einleuchtend, dass zu diesem Zwecke in der That das feinstmässig dargestellte gewöhnliche Carbonat den Vorzug verdient und dass ein Gehalt von Monoammoniumcarbonat, welcher durch Verwitterung entsteht, seine Brauchbarkeit zu dem Zwecke vermindert.

Lösung des Ammoniumcarbonates soll klar, farblos und pyreumatischen Geruch sein, auch wenn man sie mit Essigsäure neutralisirt. Nach anhaltendem Kochen der Auflösung des Carbonates unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers, bis es keine alkalische Reaction mehr zeigt, soll sich beim Verdunsten im Wasserbade kein Rückstand zeigen. Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung ist auf Arsen, Säure-Anhydrid, Blei, Eisen und andere Metalle, Salzsäure und Schwefelsäure zu prüfen.

pyreumatisches Ammoniumcarbonat. — Ammonium carbonicum pyrooleosum.

Ursprünglich aus thierischen Stoffen durch trockene Destillation erhaltene Ammoniumcarbonat oder Hirschhornsalz wird durch übel riechenden Stoffen verunreinigt, welche bei *Oleum foetidum* § 168 erwähnt sind. Wurde auch das Hirschhornsalz ziemlich weiss erhalten, so nahm es doch an der Luft eine gelbbraune Farbe an, wie jenes Thieröl selbst. Heutzutage wird kaum mehr solches Hirschhornsalz dargestellt, sondern statt dessen das oben beschriebene reinere Carbonat gebräuchlich. Zu einzelnen Zwecken, wie z. B. bei der Herstellung des *Liquor ammonii succinici* wird gewohnheitsmässig dennoch das Thieröl getränktes Ammoniumcarbonat vorgezogen. Das *Ammoniumcarbonat* wird dasselbe bereitet durch Zerreiben von 32 Th. *Ammoniumcarbonat* mit 1 Th. Thieröl. Das anfangs kaum zu sehende Gemisch wird selbst in gut verschlossenem Gefässe gelagert. Die Menge des Öles erscheint zu beträchtlich, dasselbe z. B. bei der Verwendung des Präparates zu *Liquor ammonii succinici* und *Liquor ammonii carbonici pyrooleosum* nicht in Lösung bleibt.

Geschichte (vergl. Geschichte des Ammoniaks). RAIMUNDUS LULLIUS erhielt im XIII. Jahrhundert aus gefaultem Harn durch Destillation des flüssigen Antheils ein Sublimat von „Sal ammoniacum“ d. h. Ammoniumcarbonat. Auch BASILIUS VALENTINUS bemerkte das Auftreten desselben („Spiritus salis ammoniaci“) im Helme des Destillationsgefässes, worin er *Sal ammoniacum* (Salmiak) und *Oleum tartari* (Kaliumcarbonatlösung) destillirte. Noch bei GLAUBER hiess das Ammoniumcarbonat *Sal ammoniacum volatile salis armoniaci*. Je nachdem man diese oder jene Bestandtheile zur Darstellung des Salzes benutzte, hielt man

es für specifisch verschieden, daher der Ruf des Hirschesalzes; erst DOSSIE wies 1758 die Uebereinstimmung der Präparate nach.

XVII. LITHIUMSALZE.

§ 213. LITHIUMCARBONAT. — LITHIUM CARBONICUM.

Vorkommen des Lithiums. Dasselbe ist im Mineralreich und in der organischen Natur sehr verbreitet, doch nirgend in grösserer Menge vorhanden. *Triphyllin*, Lithiumphosphat mit Phosphaten des Eisens und Mangans, und *Amblygonit*, eine ähnliche Verbindung von Phosphaten des Aluminiums und Lithiums, enthalten bis über 4 pC Lithium. Um die Hälfte weniger Lithium findet sich durchschnittlich in feldspatartigen Mineralen, welche aus Aluminiumsilicat und Silicaten des Kaliums, Natriums und Lithiums bestehen, z. B. im *Spodumen* (Triphan) und *Petalit*. Nicht reichhaltiger pflegt der Lithiumglimmer *Lepidolith* zu sein, welcher jedoch z. B. bei Rozena in Mähren so wie in Böhmen massenhaft auftritt. Spuren von Lithium sind in sehr vielen, vielleicht den meisten Gesteinen, Salzlagern, Gewässern und Salzsolen nachzuweisen. Das Mineralwasser von Birresbronn in der Eifel enthält in 10 000 Th. über 1 Th. Lithiumcarbonat; auch in den böhmischen Mineralquellen und in denjenigen von Baden-Baden sind nicht minder ansehnliche Mengen Lithium vorhanden. Außerst beschränkt ist der Lithiumgehalt des Meeres und einzelner Meteorsteine.

Das Gedeihen von Pflanzen (in deren Asche Spuren von Lithium allerdings häufig vorkommen) wird durch reichliche Zufuhr von Lithiumsalzen beeinträchtigt.

Darstellung. Je nach ihrer Zusammensetzung und Aussehen Beschaffenheit können die lithiumhaltigen Mineralien in verschiedener Weise verarbeitet werden. Der am meisten benutzte Lepidolith, ungefähr zur Hälfte aus Kieselsäure bestehend, wird z. B. im Flammenofen geschmolzen, noch heiss mit Wasser besprengt, worauf er sich leicht in feinstes Pulver verwalzen lässt. Dieses erwärmt man in Bleipfannen mit gleich

elsäure von 1,83 spec. Gew., kocht nach einem Tage
 se mit viel Wasser aus, entzieht der Kieselsäure ver-
 bleierner Filterpressen die Salzlösung möglichst voll-
 und dampft sie auf 1,38 spec. Gew. ein. Nach dem
 n krystallisiren die Alaune des Rubidiums und Caesiums
 nig Kaliumalaun aus; Lithium, unfähig einen Alaun zu
 bleibt gelöst. Auf Zusatz von Pottasche fällt alsdann
 alaun als Krystallmehl heraus und durch Neutralisation
 dünnter Pottaschelösung in der Wärme wird die Thon-
 z beseitigt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Ein-
 i Kali und das meiste Natron in Form wasserfreier
 ab und aus der abgegossenen Flüssigkeit kann endlich
 Sodalösung unreines Lithiumcarbonat gefällt werden.
 ch in Lösung bleibt, wird durch phosphorsaures Natrium
 Wärme niedergeschlagen. Das rohe Lithiumcarbonat
 lelt man vermittelst Kalk in derselben Weise in Lithium-
 d wie das Natriumcarbonat (vergl. p. 457) und ebenso
 osphat des Lithiums durch Glühen mit Aetzkalk. Das
 hydroxyd wird mit Wasser ausgezogen, eingedampft und
 ich wieder vermittelst einer Auflösung von verwittertem
 carbonat als kohlsaures Lithium ausgefällt. Das
 hydroxyd lässt sich mit wenig Wasser, hierauf mit
 st wegwaschen.

Zusammensetzung.

C	12				
3 O	48	oder	CO ²	44	59,5
2 Li	14		Li ² O	30	40,5
CO ³ Li ²	74			74	100,0

n Lithium kommt nächst dem Wasserstoffe das niedrigste
 wicht zu; addirt man es zu dem des Kaliums und theilt
 ma durch 2, so erhält man 23, die Atomgewichtszahl
 riums. — Das specifische Gewicht des Lithiums (0,593)
 nger als das irgend eines andern festen Körpers.

§ 214.

Eigenschaften. Das Lithiumcarbonat ist ein luftbeständiges
 es oder undeutlich krystallinisches Pulver von 2,11 spec.
 ei 17,5°, welches zur Auflösung 130 Th. Wasser be-
 l bei Siedhitze nicht erheblich reichlicher aufgenommen
 Die kochend gesättigte Auflösung trübt sich beim Er-
 ben so wenig wie die in der Kälte dargestellte beim
 . Bei freiwilliger Verdunstung einer kaltgesättigten

Auflösung bleiben microscopische Kryställchen zurück, welche entweder gut ausgebildet oder zu dichten Büschelchen gewachsen sind; sie fühlen sich erdig an und haften fest an den Gefäßwänden. Auf Zusatz von Alcohol, selbst bei sorgfältiger Umschichtung liefert die Lösung des Lithiumcarbonates nur einen amorphen Niederschlag, welcher wie das krystallisirte Lithiumcarbonat immer wasserfrei ist. Sättigt man Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure, so vermögen 20 Th. der Flüssigkeit schon 1 Th. Lithiumcarbonat aufzulösen; das Monolithiumcarbonat $\text{CO}_3 \text{Li H}$ ist aber nicht in fester Form zu erhalten.

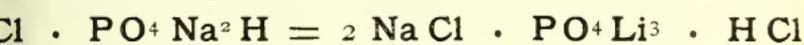
Lithiumcarbonat schmilzt schon im Glasröhrchen in der einfachen Weingeistflamme mit Leichtigkeit, entwickelt keine Kohlensäure, greift das Glas sehr stark an und verbindet sich damit zu einer in Wasser und Säure nicht mehr vollständig löslichen Fritte. Die Carbonate des Kaliums und Natriums erweichen unter diesen Umständen noch nicht.

Im Platinlöffel schmilzt das Lithiumcarbonat und erstarrt beim Erkalten zu grossen, schön glänzenden Krystalltafeln, welche eine Verbindung von Lithiumoxyd mit Carbonat, welche aus dem Wasser weder Wasser noch Kohlensäure anzieht und sich in Wasser langsam, ohne erhebliche Erhitzung auflöst. Bei anhaltendem Schmelzen bildet sich am Rande des Platingefässes gelbes Lithium-Platinoxyd. Auch Silber wird von schmelzendem Lithiumcarbonat, nicht aber durch die Carbonate und Hydroxyde des Kaliums und Natriums, stark angegriffen.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser gibt das Lithiumcarbonat Kohlensäure aus, welche mittelst heiss gesättigten Kalkwasser nachzuweisen ist. Dass ein Theil des Carbonates hier beim Lithiumhydroxyd übergegangen, zeigt sich, wenn man die vom ungelösten Carbonat abgegossene Flüssigkeit mit etwas überschüssigem Chlorbaryum schüttelt und vom niedergefallenen Baryumcarbonat abfiltrirt. Durch das Lithiumhydroxyd wird eine entsprechende Menge Baryumhydroxyd freigemacht, welches alkalisch reagirt, während das Carbonat sich mit Chlorbaryum umsetzend seine alkalische Beschaffenheit verliert. Es lässt sich daraus, dass sich beim Abdampfen einer Carbonatlösung etwas Lithiumhydroxyd beimischen kann. Dieses Verhalten des Lithiumcarbonates entspricht dem des Magnesiumcarbonates.

Die Auflösung des Lithiumcarbonates schmeckt nicht so bitter alkalisch als eine Sodalösung von gleicher Concentration; das trockene Salz zeigt keinen stärkern Geschmack. Dem Lithiumsalz geht die Bitterkeit ab; es schmeckt nicht so angenehm salzig; Chlorlithium nähert sich in dieser Hinsicht mehr dem Kochsalze. Die Lithiumsalze sind in grössern Grade entschieden giftig als die Kaliumsalze.

Die gesättigte wässerige Auflösung des Lithiumcarbonates durch Alcohol getrübt; Natriumphosphat (§ 223) erzeugt erst nach einem Tage, sogleich beim Erwärmen, einen durch krystallinischen Niederschlag. Durch arsensaures Natrium $\text{Na}_2\text{O} + \text{Na}^2\text{H} + 12\text{O} + \text{H}^2$ wird in der Wärme, nicht in der Kälte, ein körniger Niederschlag hervorgerufen. Andere Lithiumsalze werden bei angemessener Concentration sogleich durch Natriumphosphat und Phosphat getrübt und geben ein saures Filtrat, welches nach genauer Sättigung mit Natronlauge oder Ammoniumlauge nach mehr Phosphat oder Arsenat fallen lässt:



Die in diesen Reactionen liegende Uebereinstimmung des Lithiums mit dem Magnesium erstreckt sich jedoch nicht auf die Löslichkeit in arseniger Säure. Arsenigsaures Ammonium fällt in Lithiumsalzen keinen Niederschlag, wohl aber in den Ammoniumlösungen.

In den meisten Beziehungen verhält sich das Lithiumcarbonat wie die Carbonate des Kaliums und Natriums; durch Chlorid, Ueberchlorsäure, Weinsäure, Pikrinsäure, Kaliumnitrat, Siliciumfluorwasserstoffsäure SiF_6H_2 , werden Lithiumauflösungen nicht getrübt. Dagegen werden concentrirte Wasserglaslösungen durch Lithiumcarbonat gefällt, welche durch die leichter löslichen Lithiumsalze. Das Lithiumcarbonat erzeugt in Brechweinstein eine Trübung.

Die alkalische Wirkung des Lithiumcarbonates ist, seiner geringen Löslichkeit wegen, in manchen Fällen weniger energisch als die der beiden andern Alkalicarbonate. Wenn man Lithiumcarbonat oder das officinelle Nitrat mit wässeriger Lösung von Traubenzucker oder Milchzucker kocht, so trübt es sich, sobald eine geringe Menge der Carbonate Lithiumhydroxyde des Kaliums und Natriums zugegen ist (p.225); Lithiumcarbonat und dem durch Glühen desselben erhaltenen Lithiumoxyd kommt dieses Vermögen nicht zu.

Das Lithiumcarbonat und andere Salze des Lithiums, auf Platinblech in die Flamme gebracht, ertheilen derselben eine schön violette Farbe, die sich von der durch Strontium hervorgerufenen leicht unterscheiden lässt. Natriumsalze verdecken die Lithiumfarbe, betrachtet man sie jedoch durch eine blaue Glastafel oder ein mit Indigolösung gefülltes Glas, so tritt das Lithiumviolett hervor.

Wenn man ein Gemenge der Carbonate des Lithiums und Natriums so verflüchtigt, so verflüchtigt sich erst das letztere mit der ihm eigenthümlich schön violetten Farbe und zuletzt beobachtet man die reine Lithiumfärbung in ganzer Reinheit. Wenn man

durch grüne Flüssigkeiten nach den durch Kalium und Lithium gefärbten Flammen sieht, so findet man sie nur gelblich äusserst blass lila bei Anwendung von Kupferchlorid, Nickelchlorür, Chlorophyll, während das Roth des Strontiums ausgelöscht wird. Andere grüne Flüssigkeiten hingegen mögen wohl die violette Kaliumflamme zu entfärben oder blosses lila abzuschwächen, lassen aber das Lithiumroth unverändert durch. So verhält sich die Auflösung des Kaliummanganates, die beim Uebergiessen von Permanganat mit Natron entsteht und noch mehr die Auflösung des Chromchlorids welche man erhält, indem man rothes Kaliumchromat in 10 Theil Wasser mit etwas Alcohol und Salzsäure erwärmt. Statt dessen dient auch die Auflösung von Chromalaun in 40 Theil heissen Wassers, welche in 6 mm dicker Schicht vor einem dunklen Hintergrunde brennende Gasflamme gehalten wird. Führt man eine kaliumhaltige Perle von Lithiumcarbonat durch letztere ein, so zeigt sich das Lithiumroth von Anfang an deutlich. Die grünen Chromlösungen eignen sich vorzüglich zur Erkennung des Lithiums neben Kalium und Natrium, obwohl sie die gelbe Flamme des letztern nicht auslösen. Cajuputöl lässt trotz seines Kupfergehaltes das Lithium durchgehen, nicht das Violett des Kaliums; ebenso verhält sich das Baldrianöl.

Aus nicht zu sehr verdünnten Lithiumsalzen wird durch die Auflösungen der Carbonate der andern Alcalien kohlensaures Lithium gefällt, doch nicht bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, da selbst trockenes Lithiumcarbonat mit Leichtigkeit z. B. von einer Lösung aufgenommen wird, welche $\frac{1}{10}$ Salz enthält.

Prüfung. An der Platinöse muss das Lithiumcarbonat in der Gasflamme leicht zur vollkommen klaren Perle schmelzen, welche der Flamme eine rothe Farbe ertheilt und sich endlich verflüchtigt. Erheblichere Mengen von *Natriumcarbonat* röthen die Flamme gelb färben. Bei Gegenwart von *Kaliumcarbonat* müsste das Präparat feucht sein; *Kaliumsalze* überhaupt sind durch Weinsäure zu erkennen. Auch eine Kohlensäurebestimmung, welche mittelst der bei *Dikaliumcarbonat* § 254 angegebenen Methoden auszuführen ist, gibt Anhaltspuncte in Betreff der richtigen Beschaffenheit des Salzes, es so viel reicher an Kohlensäure ist, als die Carbonate von Natrium und Kalium. 0,74 Th. Lithiumcarbonat müssen mit 1,26 Th. Oxalsäure und 13 Th. Wasser von 20° eine klare centrale Auflösung geben.

Endlich ist das Nitrat, Chlorür und Sulfat des Lithiums

ist löslich. Verwandelt man das zu prüfende Präparat in Lithium und trocknet es im Wasserbade, dann über Schwefelsäure aus, so muss es mit 20 Th. Weingeist von 0,813 w. unter Zurücklassung eines ganz unbedeutenden Rückstandes eine klare Lösung geben, welche auch durch Aether getrübt wird.

Da sich das Lithiumcarbonat in Wasser klar löst, so kann die Reinigung mit Carbonaten und Oxyden des *Calciums* und *Magnesiums* nicht leicht vorkommen. Um auf *Magnesium* zu prüfen, bedient man sich des Natriumphosphates, welches in Lithiumcarbonat auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag in Lithiumcarbonat hervorruft, so wie des arsenigsäuren Ammoniums (s. oben). In neutralen schwefelsäurefreien Lithiumsalzen wird durch Baryumhydroxyd keine Fällung, wohl aber bei Gegenwart von Magnesium. Kalk und Calciumsalze, Salze des Strontiums und Bariums werden aufgefunden, wenn man das Lithiumcarbonat in Schwefelsäure auflöst.

geschichte. ARFVEDSON fand 1817 im Laboratorium von BERZELIUS den Petalit der schwedischen Eisengrube bei Ulfersberg ein Doppelsilicat des Aluminiums und eines Alkali- carbonates bestehend. Da die Sulfatlösung des letztern weder durch Weinsäure, noch durch Platinchlorid niedergeschlagen werden konnte und die Rechnung auch nicht mit der Annahme von Lithiumsulfat stimmte, so schloss ARFVEDSON auf ein neues Lithiumcarbonat, welches von BERZELIUS mit Bezug auf das Rohmaterial (ein Stein) benannt wurde. Der Entdecker stellte auch die auffallenden Eigenthümlichkeiten des Lithiumcarbonates fest, hob hervor, dass es Platin angreife und wies die Lithium nach im Spodumen und Lepidolith von Utö. BERZELIUS fand es 1820 im Spodumen aus Tirol; C. G. GMELIN, fand 1818 die Rothfärbung der Flamme durch das neue Lithiumcarbonat, traf es im Lepidolith von Rozena in Mähren, BERZELIUS 1825 in den böhmischen Mineralquellen. Bei der Untersuchung der alkalischen Wirkung des Lithiumcarbonates entdeckte NIEMCEWITSCH 1843, dass es Harnsäure (1776 von SCHEELE entdeckt, *Acidum lithicum*, genannt) leichter zu lösen vermag, als gleich verdünnte Lösungen der andern alkalischen Lithiumcarbonate, weshalb es alsbald gegen Harnsteine in Anwendung gekommen wurde.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Acetat bildet monoklinische Säulen von $1,4$ sp. G., welche in trockener, warmer Luft erwittern, bei 58° erweichen, sich bei 75° verflüssigen und bei 123° das Krystallwasser verlierend als trockenes Pulver zerfallen werden. Dieses schmilzt, einer gleichmässigen Temperatur von ungefähr 300° ausgesetzt, ohne Veränderung und zerfällt in der Kälte krystallinisch. Von 315° ab liefert das Acetat hauptsächlich Aceton $\text{CH}_3\text{C O. CH}_3$, Methan (Sumpfgas) und auf je 2 Vol. des letztern 1 Vol. Kohlensäure, sowie Rückstand mit Kohle gemengtes Carbonat. Das Aceton ist ein aromatisches Geruche kenntlich, verdichtet sich unter 5° und verbindet sich mit Mononatriumsulfit zu Krystallen $(\text{C O. CH}_3\text{.S O}_3\text{Na H})^2 + \text{O H}^2$, welche durch Weingeist wässriger Lösung gefällt werden können.

Entwässertes essigsaures Natrium ist im Stande, 7 O H^2 zu binden, damit eine übersättigte Lösung von $65,4$ Th. des Salzes $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na} + 3 \text{ O H}^2$ in $34,6$ Th. Wasser darstellend, beim Schütteln unter Erwärmung Krystalle von eben dieser Zusammensetzung gibt, die nun jene $34,6$ pC Wasser ablassen lassen. 82 Th. entwässertes Salz mit 54 Th. Wasser zusammengebracht, erhitzen sich sehr beträchtlich. Das krystallisirte, wasserhaltige Salz, gepulvert in 100 Th. Wasser von $10,7^\circ$ eingetragen, drücken die Temperatur auf 5° herab. Bei 17° löst sich dasselbe in $2,5$ Th. Wasser zu einer salzig bitterlichen, alcalisch reagirenden Flüssigkeit. Das Salz in Weingeist von $0,833$ sp. Gew. bei 17° und 2 Th. bei 10° vermögen 1 Th. des officinellen wasserhaltigen Salzes aufzunehmen.

10 Th. Eisessig bei Siedhitze mit 1 Th. entwässerten Acetates zusammengebracht, liefern in der Kälte Krystalle $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na} + (\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^2$, welche bei 127° schmelzen und Essigsäure abgeben.

Prüfung. Wie bei Kaliumacetat.

Geschichte. Essigsaures Natrium wurde 1736 zuerst von J. J. B. L. DU MONCEAU bei seiner Untersuchung des Kochsalzes erhalten, gut krystallisirt und daher seitdem als *salzsaures tartari crystallisabilis* bezeichnet, stellte es J. J. B. L. MEYER 1767 dar.

§ 216. KOCHSALZ. — NATRIUM CHLORATUM.

Vorkommen. Hauptsächlich im Meereswasser und in Salzwasserseen der Binnenländer, welche durch geologische Vorgänge

vom Ocean abgeschnitten worden sind. Durch Austroderartiger Becken sind die meisten Ablagerungen des *salzes* entsanden.

Im offenen Meere zeigt das Wasser durchschnittlich von $1,026$ bis $1,029$ bei 17° schwankendes spezifisches Gewicht und hinterlässt beim Eindampfen und Trocknen gewöhnlich 3 bis $4,3$ pC festen Rückstand, welcher $\frac{3}{4}$ bis $\frac{9}{10}$ seines Gewichtes an Chlornatrium enthält, so dass letzteres auf 2 bis $2,8$ pC geschätzt werden mag. In der heissen Zone ist das Wasser salzreicher und noch mehr steigt der Gehalt in abgeschlossenen gegenwärtigen oder frühern Meeresbecken wie z. B. in den Bitterseen am Suez-Canal, im Caspi-Meer, im Todten Meer, deren Wasser wechselnde, oft bis über steigende Mengen Chlornatrium enthält. Andere Meeresbecken besonders in hohen Breiten, sind geringhaltiger; das Wasser der Ostsee z. B. liefert nur $\frac{1}{3}$ bis $1\frac{1}{2}$ pC Kochsalz, während die Nordsee schon dem Durchschnittsgehalte entspricht. Ein solches dieselbe Meeresgegend kann überdies noch periodische Salzablagerungen darbieten. Dasselbe gilt auch mit Rücksicht auf die Salze, welche das Chlornatrium im Meereswasser begleiten. Folgende Procentzahlen mögen die Mischung des Abdampfrückstandes veranschaulichen, welchen das Wasser der Ostsee durchschnittlich liefert:

Chlornatrium	75
Chlormagnesium	9
Magnesiumsulfat	6
Calciumsulfat	5
Chlorkalium	4
Bromnatrium	1

Jodnatrium und zahlreiche andere Salze finden sich in sehr viel kleinern Mengen vor; schon zur qualitativen Nachweiserderselben muss die Asche der Meerespflanzen herbeigezogen werden.

Sehr grosse Unterschiede bietet auch die Zusammensetzung des Steinsalzes und anderer Salzlager dar. In den unteren Schichten der Stassfurter Salzwerke enthalten grosse Salzmassen nur 1 bis 5 pC Anhydrit und Carnallit $K Mg Cl^3 + 6 O H^2$ stellenweise finden sich Blöcke reinen Kochsalzes. In den obereren Schichten mischen sich demselben mehr und mehr der sogenannten Abraumsalze (vergl. Magnesiumsulfat § 267) bei.

Gewinnung. I. Durch freiwillige Verdunstung des Meereswassers werden in Portugal, so wie an den westlichen und südlichen Küsten Frankreichs concentrirte Salzlösungen erhalten, welche zunächst ihren Gypsgehalt fallen lassen und

Stehen in dünner Schicht nahezu reines Kochsalz. In den Mutterlaugen häufen sich Chlormagnesium, Natrium-Kaliumsalze, Bromüre an. Das erstere, äusserst zerreibliche Salz gibt man wohl immer verloren, gewinnt aber in diesen Gegenden die übrigen eben genannten Salze.

Die Anlagen zur Verdunstung des Meereswassers sind an den Küsten sehr einfach, wo man zur Flutzeit ein günstig gelegenes Becken füllen kann, welches hoch genug liegt, um das Wasser von da in andere flachere Mulden fliessen zu lassen, so es sich rasch concentrirt. Am Mittelmeere muss in der Ebbe der Flut das Wasser durch Pumpen gehoben werden. Das rohe Salz lässt man an der Luft liegen, um dem Chlormagnesium Zeit zu geben, sich aufzulösen; es sickert leicht da leicht in den Boden, wo man Sorge trägt, auf dem Boden einen rasenartigen Pflanzenwuchs zu unterhalten, was auch erlaubt, das Salz schliesslich sehr rein vom Bodensatz abzuscheiden. Die letzten Reste des Chlormagnesiums werden nöthigenfalls durch Kalk gefällt und die davon abgezielte Lösung in einzelnen Gegenden durch Einkochen zur Reinigung befördert.

Im Norden krystallisirt fast reines Eis aus dem Meereswasser, so dass man durch wiederholte Benutzung niedriger Temperaturen ebenfalls eine Concentration des Salzes erreichen kann. Auch Einkochen solcher Laugen das Salz gewinnen kann. Bekanntlich scheint dieses Verfahren nicht in grossem Umfange üblich zu sein.

Beinahe reines Steinsalz kommt in sehr vielen Gegenden vor, seltener offen zu Tage tretend, wie z. B. in dem hohen Salzberge zu Cardona, nordwestlich von Barcelona in Spanien; meist muss es bergmännisch durch Schächte abgebaut werden. Das Steinsalz ist in der Industrie ausschliessliches Rohmaterial für die Gewinnung des Soda und zur Darstellung der Natriumsalze (vergl. Soda) von grösster Bedeutung; für die meisten Verwendungen in der Pharmacie und im Haushalte ist das weniger harte, leichter lösliche, durch Eindampfen erhaltene Salz (Kochsalz) in Gebrauch.

Die eigentlichen Salzaufösungen, Solen, entstehen gelegentlich durch die Natur und werden häufiger künstlich herbeigeführt, indem man den Salzlagern Wasser zuführt. Bei einem Gehalte von mindestens 16 Procent Chlornatrium lohnt sich das Eindampfen ohne weiteres; salzärmere müssen zuvor concentrirt werden, was in der Regel bei der Verarbeitung des Meereswassers der erwähnten Art oder durch Gradiren geschieht. Letzteres besteht in möglichst feiner regenartiger Vertheilung der

Sole, welche man in die Höhe schafft und über oder an Dornwände oder Leinwanddächer rieseln lässt, wobei der Abzug im Sommer so viel Wasser wegführen kann, dass die Sole nur der Gehalt der Sole 25 pC erreicht, sondern dieselbe einen Theil der Calciumsalze, besonders Gyps, den sogenannten Dornstein, fallen lässt. Noch grössere Mengen dieser unreinigenden Salze scheiden sich beim Einkochen als Sand und „Pfannenstein“ ab, worauf sich bei weiterem Eindampfen in gehämmerten, genieteten Eisenblechpfannen Kochsalzkristalle bilden, welche man herausnimmt und in Körben abtropfen lässt. Das zum Küchengebrauche bestimmte Salz wird nach dem Abtropfen vermittelst Schleudermaschinen oder in erwärmten Räumen getrocknet und schliesslich gemahlen.

§ 217.

<i>Zusammensetzung.</i>	Na	23,0	39,3
	Cl	<u>35,5</u>	<u>60,7</u>
	Na Cl	58,5	100,0

Eigenschaften. Das Steinsalz ist farblos oder zeigt Verunreinigungen bedingte verschiedenartige Färbungen. Es ist leicht nach den Würfelflächen spaltbar und kann auch durch kurzen heftigen Schlägen, welche man darauf führt, den Ecken und Kanten entsprechende Risse darbieten. Glühend geschmolzen in kalten Weingeist geworfen, zerfällt es in kleine Würfelchen. In Betreff der Härte steht das Steinsalz gleich dem Gyps zwischen Talk und Kalkspat.

Aus den wässerigen Lösungen krystallisirt das Chlornatrium in Würfeln, welche sich von der Oberfläche nach dem Grund des Gefässes stufenförmig zu nach unten gerichteten hohlen Säulen ordnen. Die Gegenwart verschiedenartigster anderer Substanzen, z. B. Harnstoff, Borsäure, Aetznatron, Kaliumoxalat, Kochsalzlösung veranlasst das Chlornatrium vom Würfel abzuweichen. Die verschiedenen Formen des regulären Krystallsystems anzunehmen. Das specifische Gewicht des Kochsalzes in seinen verschiedenen Modifikationen liegt zwischen 2,145 und 2,240.

Besonders klein krystallisirtes Salz verknistert und springt heftig beim Erhitzen, schmilzt dann schon über der offenen Gaslampe und verflüchtigt sich aus offener Platinschale zusehends, weit leichter als Chlorkalium, doch schwieriger als Borax und Natriumsulfat. Chlornatrium findet sich daher als vulcanisches Sublimationsproduct. Geschmolzenes Chlor-

verknistert aufs neue geglüht nicht wieder; der Grund isterns liegt in oft sehr geringen Mengen Wasser, welches selbst von anscheinend trockenem Salze zurückgehalten kann.

Wasserdampf bis zum Beginne der Verflüchtigung er-Chlornatrium verliert etwas Chlor und wird alkalisch; e ist auch der Fall, wenn man Bleioxyd mit Kochsalz-digerirt. Eine am Platindraht erhitzte Kochsalzperle ist alkalisch.

is feuchter Luft zieht das Kochsalz Wasser an und zer-wenn es Chlormagnesium enthält. Rührt man Kochsalz in el Wasser, so fällt die Temperatur um ungefähr 3 bis e; mischt man das Salz mit Schnee, so sinkt die Tem-leicht um 20°.

s Kochsalz wird aufgelöst bei 0° von 2,81 Th. Wasser, von 2,80, bei 20° von 2,79, bei 30° von 2,77, bei 100° ; zwischen — 5° und — 10°, wo 1 Th. Salz zur Auf-ungefähr 2,9 Th. Wasser bedarf, bilden sich leicht mono-e Krystalle $\text{Na Cl} + 2 \text{O H}^2$, welche bei der geringsten aturerhöhung in Würfel zerfallen. Beseitigt man die le und setzt die Auflösung noch stärkerer Kälte aus, artt sie zu Krystallen von der Formel $\text{Na Cl} + 10 \text{O H}^2$. te Kochsalzlösung zieht in offenen Schalen aus feuchter asser an, gibt aber an trockene Luft Wasser ab, ohne alz auskrystallisiren zu lassen, so dass eine übersättigte entsteht. Das specifische Gewicht gesättigter Kochng beträgt bei 15° ein wenig mehr als 1,20.

rch Alcohol werden aus wässriger Kochsalzlösung hen gefällt; das Salz löst sich wenig in Weingeist o. G.) und erfordert z. B. bei dessen Siedetemperatur r 100 Th.

Reinigung. Das zum Küchengebrauche dargestellte, für ceutische Zwecke vorzugsweise brauchbare Salz kann as durch Spuren der Sulfate des Natriums, Calciums gnesiums, durch Chlormagnesium, Eisenoxyd oder Eisen-verunreinigt sein. Bei der Darstellung der medicinischen . diese) ist ein etwas stärkerer Gehalt an Salzen des s und Magnesiums oder gar der Schwermetalle wegen assalzens unzuweckmässig. Die Kochsalzlösung kann erwärmen mit etwas Soda davon befreit und hierauf mit re genau neutralisirt werden.

Abwesenheit des Kaliums, Broms, Jods und der Sal-ure ist in dem pharmaceutisch zum innerlichen Ge-bestimmten Kochsalze nachzuweisen. Für derartige

Anwendung empfiehlt sich das reine Steinsalz. Sehr große Mengen Jodnatrium und Bromnatrium können durch Wein-Weingeist in Lösung gebracht werden, womit man das eingepulverte Kochsalz wiederholt schüttelt.

Geschichte. (Vergl. Geschichte des Natrons.) Die Unschädlichkeit des Kochsalzes als Genussmittel, in welcher Beziehung es nicht einmal durch Chlorkalium ersetzt werden kann, ist schon in sehr früher Zeit erkannt worden und hat im ältesten Alterthum zu ausgedehntem Völkerverkehr den Anlaß gegeben. Die Namen des Salzes in den europäischen Sprachen stammen daher vom gleichen Laute ab. In Deutschland waren die Salzwerke des Salzkammergutes und diejenigen von Halle vermuthlich die ersten; in Nauheim in der Wetterau bestanden 1579 bereits Gardirwerke, welche vermuthlich schon früher in Italien angelegt worden sind. Die Salzwerke von Wieliczka und Bochnia, westlich von Krakau sind mindestens seit dem XII. Jahrhundert im Betriebe; Caesars schon seit der Römerzeit.

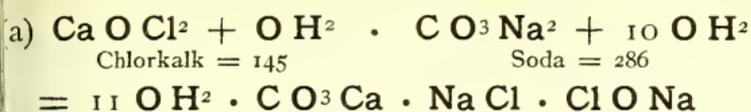
Seit der Erfindung des Sodaprocesses durch LEBLANC (§ 231) nimmt das Chlornatrium im chemischen Grossbetriebe eine ausserordentlich wichtige Stelle ein, da eine ganze Gruppe grossartiger chemischer Industriezweige in jener Verarbeitung des Chlornatriums ihren Mittelpunkt findet. Als Material zur Gewinnung anderer Natriumverbindungen kommen neben dem Kochsalze andere Natriumsalze, wie das Nitrat und der Fluorid, nur wenig in Betracht.

Durch die Aufschliessung der ungeheuren norddeutschen Salzlager in der Gegend von Magdeburg und Stassfurt (§ 17) hat die wirthschaftliche Bedeutung des Kochsalzes eine enorme ungeahnte Steigerung erfahren.

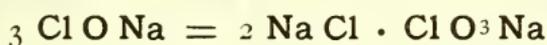
§ 218. NATRIUMHYPOCHLORIT. — LIQUOR NATRII HYPOCHLOROSI.

Darstellung. Die unterchlorige Säure ClO H ist nicht haltbar und verbindet sich nur mit Kalium, Natrium, Magnesium, Zink, Kupfer zu ebenfalls nur wenig beständigen Salzen, welche nicht in reinem Zustande darstellbar sind. Die aus dem Chlorkalk (s. § 259) hervorgehende unterchlorige Säure läßt sich an Natrium übertragen, wenn Chlorkalkauflösung mit Salzsäure versetzt wird. Das als *Chlornatron* bezeichnete Filtrat enthält ausser dem Hypochlorit ClO Na überschüssiges Alkali Chlornatrium.

ter der Voraussetzung, dass die nachstehende Formelammensetzung des Chlorkalks richtig ausdrücke, kannsetzung in folgender Weise erfolgen:

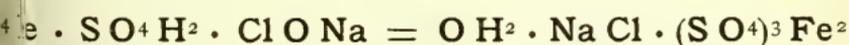


ernach ist nahezu die doppelte Menge Soda mit Chlor-sammenzubringen. Bei der geringen Beständigkeit des lässt sich jedoch eine Formel für denselben nichtgt festhalten und die Sodá muss jedenfalls so be- werden, dass sie zur Zersetzung des Chlorkalks t. Wie dieser reagirt auch die Chlornatronflüssig-ner alkalisch; versucht man, sie durch Säuren zu neu- n, so wird unterchlorige Säure in Freiheit gesetzt. hypochlorit lässt sich daher ebensowenig rein darstellen nleiten von Chlor in Sodalösung; mit der Entwicklung lensäure tritt auch schon Zersetzung der unterchlorigen n. Durch Einwirkung von Chlor auf ätzende Alkalien b wohl anfangs Hypochlorit, welches aber alsbald in a und Chlorür zerfällt (vergl. Kaliumchlorat):



neiner zu practischen Zwecken brauchbaren Form erhält ds Natriumhypochlorit, wenn 40 Th. guter Chlorkalk s) mit 200 kaltem Th. Wasser zerrieben, zu 50 Th. krystal- soda in 100 Wasser gemischt und einiger Ruhe über- werden, worauf man die Flüssigkeit abzieht; sie wird vl über 200 Th. betragen, sofern man nicht nachwascht, d eine Verdünnung eintreten würde. Ersetzt man die orch 40 Th. Natriumbicarbonat, so setzt sich das Cal- onat viel dichter ab.

Die Gleichung (a) oben geht nur die Hälfte des wirk- chlors aus dem Chlorkalk in Form von Hypochlorit in g aber 1 Mol. des letztern wirkt eben so stark oxy- die 2 At. Chlor, wie aus der Vergleichung nachstehen- oeln mit den unter Chlorkalk bei (e) angeführten her- ht

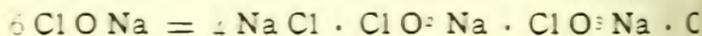


Von der Chlorkalk 20 pC wirksames Chlor enthielt, so m. Rücksicht auf den Wassergehalt desselben und der a genommen werden, dass die oxydirende Wirkung von Cor, welche 40 Theilen jenes Chlorkalkes entspricht, an

ungefähr 330 Th. Flüssigkeit übergeht. 100 Th. derselben sind daher gleich viel wie $2\frac{1}{2}$ Th. wirksames Chlor, da angenommen werden darf, dass der Chlorkalk ziemlich vollständig und gleichmässig zerlegt ist und kein Chlorat entstanden man kann also in der Praxis angeben, das Chlornatron enthält $2\frac{1}{2}$ pC wirksames Chlor.

Nach der bei Chlorkalk unter (e) gegebenen Gleichung vermögen $2\frac{1}{2}$ g Chlor 18,3 g Eisenvitriol zu oxydiren: die Wirkung müssen also 100 g der nach obigen Zahlen dargestellten Chlornatronflüssigkeit besitzen. Die Pharmaco-graphen schreiben meist einen geringern Gehalt vor, indem sie zu Darstellung mehr Wasser verwenden.

Das nach den hier angeführten Verhältnissen berechnete Chlornatron zeigt bei Betrachtung dickerer Schichten eine schwache gelbliche Färbung, schmeckt sehr herbe schrunkelnd, und alkalisch, riecht eigenthümlich, zwar nicht sehr stark, aber lange haftend, und entwickelt im Sonnenlicht Sauerstoffgas. Auch in der Dunkelheit hält es sich nicht lange. Bei Abdampfen zerfällt es unter Sauerstoffabgabe in Chlorat, Carbonat und Chlorür:



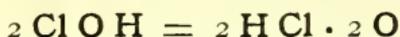
Doch ist zu vollständiger Zersetzung anhaltendes Kochen erforderlich.

Das Chlornatron zeigt im allgemeinen, wenn auch etwas abgeschwächt, die oxydirenden und bleichenden Wirkungen des Chlors, mit Unterschieden, welche namentlich durch die alkalische Beschaffenheit des erstern bedingt sind. Thiochloresäuresalze werden z. B. durch Chlornatron ohne Schwefelabscheidung oxydirt, da wohl letztere eine augenblickliche Reaction des gleichzeitigen Auftretens von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff ist, welcher letztere durch Reagentien von alkalischer Reaction nicht entwickelt werden kann.

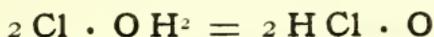
Aus den Salzlösungen des Bleis, Cobalts, Mangans und Nickels werden durch Chlornatron die nicht basischen höchsten Oxydationsstufen der betreffenden Metalle als braune bis schwarze Niederschläge gefällt, aus Sublimatlösung braune bis rothe Oxychloride. In einer warmen Auflösung von weinsaurem Wismut in Natronlauge entsteht sehr langsam in der Praxis rasch in der Wärme ein schön gelber Niederschlag (BiCl_3), welcher bei Ueberschuss von Chlornatron und weiterem Erhitzen in braune Wismutsäure BiO^3H übergeht.

Ammoniak und Chlornatron zersetzen sich gegenseitig mit Entwicklung von Stickstoff.

Ch Säuren wird die Wirkung des Chlornatrons erhöht, e in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure zerfällt:

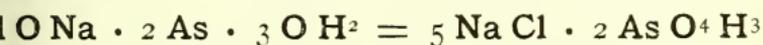


rt hierbei doppelt soviel Sauerstoff wie 2 At. Chlor bei setzung des Wassers:



wird in Chlornatron zu Jodsäure oxydirt; die farblose bleibt jedoch alkalisch.

ergiesst man Arsen in Stücken, fein gepulvert oder in Schicht mit Chlornatron, so wird es unter Erhitzung säure oxydirt; die Flüssigkeit enthält, selbst nach dem fen mit viel Arsen, nicht arsenige Säure:



n Schütteln von Chlornatron mit Arsen zeigt das Filtrat saure Reaction; lässt man etwas Silbernitrat an seine he fließen, so wird es durch Silberarsenat roth; bei Umschwenken verschwindet dieses, indem sich Chlor niederschlägt. Nachdem das Chlor grösstentheils durch erschüssiges Silber ausgefällt ist, ruft weiterer Zusatz eren in dem zuvor genau zu neutralisirenden Filtrate ichlichen Niederschlag von Silberarsenat hervor.

d fein gepulvertes Antimon in derselben Weise be- so ist keine Erhitzung wahrzunehmen, das Chlornatron bst nach sehr anhaltendem Zusammenschütteln mit dem seine alkalische Reaction nicht ein und nimmt nur von Antimon auf.

fung. Die obige Werthbestimmung des Chlornatrons st Eisenvitriol kann durch die Massanalyse verschärft Letztere gibt, wie bei Chlor und Chlorkalk ange- ie elegantesten und bequemsten Methoden zur Messung rs an die Hand.

Chlornatronlösung darf durch Zusatz von Natrium- nicht getrübt werden, wie es bei Calciumgehalt der e. Mit dem doppelten Volum Weingeist von 0,830 sp. rf sie sich nur leicht trüben; ansehnlicher Ueberschuss iumcarbonat veranlasst eine starke Fällung. Auch e Chlornatronlösung in diesem Falle beim Schütteln n nicht sauer werden.

ehichte. Nachdem BERTHOLLET 1788 wahrgenommen, d. Chlor in wässrigen Alkalien seine Bleichkraft be-

halte, wurden derartige Lösungen seit 1789 durch PERRON den französischen Heeren, besonders 1793 bei der Armee am Rhein gegen Spitalfäulniss angewendet. Man bereitete sie in Javelle in der Vorstadt Vaugirard am linken Seil unterhalb Paris, indem man damals nicht Soda (siehe Geschichte dieser), sondern Pottaschelösung mit Chlor behandelte, daher die Bezeichnung *Eau de Javelle* für das Kaliumhypochlorit (Chlorkali). LABARRAQUE führte 1822, zunächst bei der Verarbeitung von Därmen (boyauderie), Soda statt der Pottasche in die Hypochlorit-Fabrikation und zahlreiche andere Verwendungen der „*Eau de Labarraque*“ ein. Diese wurde allmählich ihrerseits wieder grossentheils durch den billigen Chlorkalk ersetzt. PAYEN empfahl 1826 Chlornatron auf dem jetzt üblichen Wege darzustellen.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure wurde 1834 durch BALARD ermittelt. BISCHOFF zeigte 1840 wie vorzüglich Chlornatron sich zur Unterscheidung der Arsenik- von Antimon eignet.

§ 219. NATRIUMSULFAT (GLAUBERSALZ). — NATRIUMSULFURICUM.

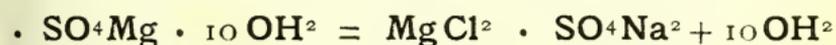
Vorkommen. Natriumsulfat findet sich im Meerwasser und entsteht doch bei der Concentration desselben. Viele Mineralquellen enthalten Glaubersalz neben andern Sulfaten, besonders Magnesiumsulfat. So die Quellen von Marienbad und Reichenbad in Böhmen, Friedrichshall bei Hildburghausen (Chlornatron), wasserfreies Natriumsulfat) Püllna in Böhmen, Rippoldsau (SO₄Na₂ ungefähr 0,12 pC).

Wasserfreies Natriumsulfat findet sich krystallisirt bisweilen massenhaft in der Natur, z. B. als *Thenardit* unweit Mexico in der Pampa von Tarapacá (vgl. Natriumnitrat), in Nevada und Californien.

Der ebenfalls in der Natur vorkommende *Glauberit* $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{SO}_4\text{Na}_2$, begleitet häufig den Thenardit und gibt mit Wasser Glaubersalz. Bedeutende Ablagerungen von Glauberit und von *Astrakanit* $\text{SO}_4\text{Mg}, \text{SO}_4\text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ sind bei Wester-Egeln, im Mittelpuncte der Stassfurter Magdeburg-Halberstadter Salzmulde getroffen worden.

Darstellung. In Südfrankreich wird Glaubersalz aus dem Meerwasser in ähnlicher Weise gewonnen wie aus dem Meerwasser. Die Lösungsrückstände in Stassfurt, in Alcanadra und Andalusien

man beutet man Thenardit aus, da und dort wird auch
 zsolen und Sodafabriken (§ 228) Glaubersalz geliefert.
 ssten Mengen werden aber gegenwärtig in Stassfurt
 llt. Wenn dort die Abraumsalze (vergl. Magnesium-
 267) aufgelöst werden, so bleibt ein hauptsächlich aus
 rium und Kieserit $\text{SO}^4\text{Mg}, \text{OH}^2$ bestehendes Gemenge
 Durch jahrelanges Liegen unter freiem Himmel wird
 nach und nach wasserreicher und leichter löslich, so
 kann durch Auslaugen mit ungefähr 40° warmem Wasser
 ge entsteht, welche bei $1,16$ bis $1,26$ spec. Gew. in
 mperatur von $+5^\circ$ Glaubersalz auskrystallisiren lässt:



höherer Temperatur scheiden sich aus derselben Salz-
 dere Sulfate ab, während in angegebener Weise Na-
 at anschießt, welches nur ungefähr 5 pC fremde
 thält. Dieses rohe im Winter dargestellte Glaubersalz
 jeder Jahreszeit umkrystallisirt werden, indem man es
 achen Gewichte der ursprünglichen Salzlauge, meist
 satz von 1 Th. Wasser, bei 60° in eisernen Pfannen
 Die auf 30° abgekühlte Flüssigkeit lässt man in hölzernen,
 en mit Blei ausgeschlagenen Kästen krystallisiren, in-
 n mit Bleiklumpchen beschwerte Stricke hineinhängt,
 en die Krystallisation ebenso gut erfolgt, wie an der
 g. Das abgetropfte und mit Wasser abgespritzte Salz
 man in Kammern, welche auf 25° bis 30° gehalten
 und stellt durch Auslesen der verschiedenen Krystalli-
 je nach der Grösse der Krystalle verschiedene Sorten
 folgte die Krystallbildung nicht langsam und ungestört,
 hen Nadeln statt grosser Krystalle vom Aussehen der
 ur Verwendung in Glasfabriken wird ein Theil des
 alzes in eisernen Schalen entwässert; dieses calcinirte
 ass unbedingt eisenfrei sein. Stassfurt ist leicht im
 jährlich ungefähr 35 Mill. kg krystallisirtes Salz zu

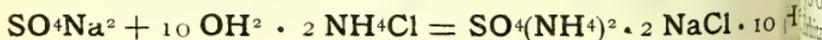
Zusammensetzung.

S 32	}			
4 O 64				
2 Na 46				
10 OH ²			142	44,1
SO⁴ Na² + 10 OH²			322	100,0

Eigenschaften. Das Glaubersalz bildet grosse Krystalle
 im klinischen Systems von $1,481$ spec. Gew. bei 17° ; in

der pharmaceutischen Praxis wird das klein krystallisirte vorgezogen. An trockener Luft verliert das Glaubersalz Wasser und nimmt es in feuchter Atmosphäre wieder auf. den 20 Th. desselben in 100 Th. Wasser von $12,5^{\circ}$ einget so sinkt die Temperatur auf $5,7^{\circ}$. Zur Auflösung bed 8 Th. Wasser bei 0° , 2,8 bei 15° , 0,24 bei 33° . Die sungen schmecken salzig und bitter und verändern La papier nicht. Von 34° ab verflüssigt sich das Glaubers Krystallwasser, aber alsbald beginnt die Ausscheidung wasserfreiem Sulfat, so dass nicht Lösungen dargestellt werden können, welche reicher an wasserfreiem Salze wären, als krystallisirte Glaubersalz selbst. Wird dasselbe bei 33° flüssigt, so kommen auf 100 Th. Wasser 78,9 Th. wasser Sulfat; bringt man bei derselben Temperatur Glaubersa einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser zusar so vermag dieses doch nicht mehr als 55 pC wasser Sulfat aufzunehmen. Wenn man das Salz SO^4Na^2 10 H welchem ausschliesslich der Name Glaubersalz zukommt, sc und die Lösung (a) von dem ausgeschiedenen Salze SO^4Na vorsichtig abgiesst, so enthält sie immer noch mehr 70 aufgelöst, als eine Auflösung (b), welche man bei der Temperatur durch Schütteln von Salz und Wasser dar (b) ist eine gesättigte Lösung, (a) eine *übersättigte*. ein Glaubersalzkrystall in letztere gebracht wird, so schie viel Salz an, dass die nunmehr abgegossene Auflösung die wöhnliche Sättigung wie (b) darbietet. Wird aber die sättigte Auflösung in völliger Ruhe gelassen, so kann sie lange stehen, ohne den Ueberschuss des Salzes auskry siren zu lassen. Bei Abkühlung auf ungefähr 5° bilden si Krystalle von der Zusammensetzung $\text{SO}^4\text{Na}^2 + 7\text{OH}^2$, w auch durch Alcohol aus der Auflösung des Salzes mit 10 als Krystallpulver gefällt werden. Wirft man einen Kr des Salzes mit 7OH^2 in die übersättigte Auflösung (a) wird dadurch keine Krystallisation herbeigeführt. Viele a wasserhaltige Salze mehr bieten die Erscheinungen der Ue sättigung dar, beim Glaubersalze sind sie ganz vorzugs eingehend untersucht worden.

Mischt man Glaubersalz mit Salmiak, so wird die M feucht, weil sich Salze bilden, die kein Krystallwasser zu b vermögen:



Prüfung. Eine Verfälschung könnte nur etwa durch C natrium und Magnesiumsulfat stattfinden, da andere Salze h

stehen. Der Verwitterung überlassen und dann genau das Glaubersalz wenigstens sehr annähernd die aus der Formel zu berechnende Menge Rückstand liefern; es soll auch eisenfrei erweisen.

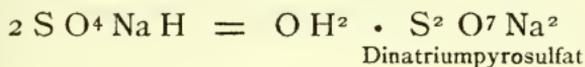
entwässertes Natriumsulfat. Wie das oben erwähnte Natriumsulfat zu Salmiak zeigt, kann es oft erwünscht sein, in der Glasfabrication wasserfreies Natriumsulfat statt des Glaubersalzes zu verwenden und eben so bei der Glasfabrication, wo das Natriumsulfat durch die Kieselsäure leicht zersetzt wird, was bei der Fabrication nur unter Mitwirkung von Wasserdampf geschieht.

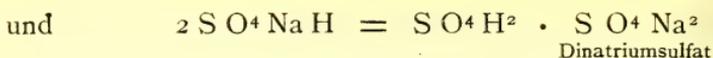
Zu pharmaceutischen Zwecken stellt man entwässertes Natriumsulfat in gleicher Art dar, wie das entsprechende Carbonat, wobei es überflüssig ist, den Gewichtsverlust höher anzusetzen als bis zu 50 pC.

Das entwässerte Natriumsulfat, natürlich, z. B. als *Thenardit* in Aranjuez vorkommt, wie das bei der Verflüssigung des Glaubersalzes, bei Temperaturen über 40°, sich ausscheidende wasserfreie Sulfat, besteht aus rhombischen Octaëdern von 2,6 sp. G. In der Rothgluth wird es dünnflüssig und kocht schliesslich bei der Temperaturschmelzenden Eisens weg, also bei sehr viel höherer Temperatur, als andere Natriumsalze, z. B. das Carbonat und das Natriumsulfat. Entwässertes Natriumsulfat nimmt aus der Luft allmählich Wasser auf und liefert mit Wasser unter Abkühlung, je nach Umständen, bald Krystalle mit 7 OH², bald auch mit 10 OH².

Das entwässerte Natriumsulfat kann man allmählich in kleinen Portionen in Wasser von 10 bis 15° in solcher Menge auflösen, dass nun die Flüssigkeit fünfmal mehr SO⁴Na² + 10 OH² anzuheben vermag, als eigentlich der betreffenden Temperatur entspricht. Diese übersättigte Lösung kann weit unter 0° abgekühlt werden, ohne zu erstarren; dieses erfolgt, wenn ein Krystall Natriumsulfat oder Anhydrid hineingeworfen wird, doch ist die Lösung oft unwirksam, wenn es zuvor über 33° erwärmt worden ist.

Bei der Lösung des Natriumsulfates in heisser Schwefelsäure krystallisirt bei 50° das Monosulfat, primäre oder saure, SO⁴NaH, in der Kälte verbunden mit OH². Durch Abkühlung wird es leichter, als das entsprechende Kaliumsalz, in Lösung zu bringen: 3 SO⁴NaH = SO⁴H² · (SO⁴)²Na³H. Bei Erhitzung über den Schmelzpunkt zerfällt das Monosulfat in Dinatriumsulfat und Pyrosulfat:





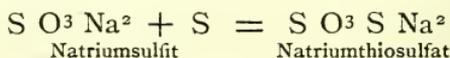
Aus der Lösung von Natriumsulfat in 7 Th. Schwefelwasserstoff lässt sich endlich noch das primäre Disulfat (S O^4)² erhalten.

Geschichte. In den nördlichen und centralen Provinzen Chinas natürlich vorkommendes Glaubersalz war dort schon im VIII. Jahrhundert bekannt. GLAUBER erhielt es durch Umsetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure und schrieb 1651 darüber als von „einem der Welt noch ganz unbekanntem und merkwürdlichen Salze“, das er zu innerlicher und äusserlicher Anwendung eifrigst empfahl. GLAUBER glühte dasselbe mit Eisen und bemerkte an dem Rückstande verschiedene, dem Schwefelnatrium zukommende Eigenschaften. Seit 1767 wurde Glaubersalz aus dem Mineralwasser von Friedrichshall als Sal mirabile Fridericianum gewonnen.

§ 220. NATRIUMTHIOSULFAT. — NATRIUM THIOSULFURUM (früher Natriumhyposulfit, unterschwefeligsaures Natrium, Natrium subsulfurosum).

Vorkommen. In sehr geringer Menge in Schwefelwasserstoff. z. B. einige wenige Milligramme im Liter, neben Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoff in Bagnères-de-Luchon (p. 8).

Bildung. Die Salze der für sich nicht darstellbaren Schwefelsäure $\text{S O}^3 \text{SH}^2$ oder $\text{S O}^2 \begin{cases} \text{O H} \\ \text{S H} \end{cases}$ entstehen unter verschiedenen Umständen, so z. B. nehmen Sulfit ebeu leicht Schwefel wie Sauerstoff auf und gehen in letzterem in Sulfate, in erstern in Thiosulfate über:



Der Schwefel kann auch in Form von Schwefelwasserstoff oder als Auflösung von Schwefelnatrium geboten werden ebenso statt eines Salzes der schwefeligen Säure das Anhydrid der letztern selbst. Auch die Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle liefern beim Schmelzen oder Kochen mit Schwefel Thiosulfat (vergl. bei Kalium sulfuratum und bei Sulfur precipitatum).

Gegensätze zu dieser Thioschwefelsäure, welche anfangs erschwefelige oder dithionige Säure bezeichnet wurde, erstere Bezeichnung jetzt der *hydroschwefeligen* Säure beigelegt zu werden, die durch Reduction der wässerschwefeligen Säure mittelst Zink oder Eisen entsteht:



Hydroschwefeligsaurer Natrium (Natriumhyposulfit), das ein enger bekannte Salz dieser Säure, geht an feuchter durch Sauerstoffaufnahme bald in Monosulfit über:



Auflösung verwandelt es sich in Thiosulfat:

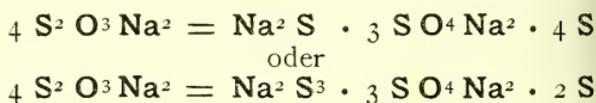


Herstellung. Bei kleinern Mengen kann man durch Glühen wässertem Glaubersalz mit Kohle erhaltenes Schwefel mit Wasser durchfeuchtet ausbreiten und schwefelige darauf einwirken lassen: $\text{Na}^2 \text{S} + \text{S O}^2 + \text{O} = \text{S}^2 \text{O}^3 \text{Na}^2$. Auf grossem Masstabe wird das Thiosulfat erhalten aus dem Sodafabrication abfallenden Schwefelcalcium, welches der Luft zu Thiosulfat oxydirt. Dieses leicht lösliche wird ausgelaugt, die heisse Auflösung mit der nöthigen, abgemessenen Menge Glaubersalz zersetzt, die Flüssigkeit durch Gypse klar abgezogen und zur Krystallisation befördert. Die jährliche Production von Natriumthiosulfat dürfte leicht 1000000 kg erreichen.

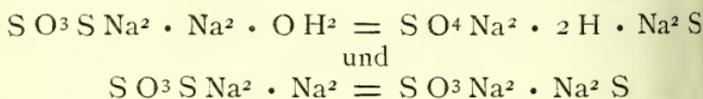
<i>Zusammensetzung.</i>			
2 S	64	} 158	63,7
3 O	48		
2 Na	46		
5 O H ²	90		36,3
$\text{O}^2 \cdot \text{O Na} \cdot \text{S Na} + 5 \text{O H}^2$	248		100,0

Eigenschaften. Das Salz bildet mit der grössten Leichtigkeit grosse ansehnliche monoklinische Säulen oder Tafeln von bitterlichem Geschmacke und 1,736 sp. G. bei 10°; gepulvert und rasch in 100 Th. Wasser von 10,7° zerfallen, erzeugen Abkühlung auf — 8°. Bei 20° erfordert es wenig mehr als die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung; in Weingeist löst es sich nur im Verhältnisse des absoluten Alcohol als schwere ölige Schicht abgeschieden, welche nicht sogleich krystallisirt.

An der Luft verliert es erst bei ungefähr 33° W das verwitterte Salz lässt sich bei 100° unzersetzt entwi Rasch auf 48° erhitzt, verflüssigt sich das wasserhaltig und erstarrt bisweilen bei ruhigem Stehen lange nicht Ueber concentrirter Schwefelsäure gibt es langsam alles V ab und verwandelt sich dann bei gelindem Glühen schwarzes, nach dem Erkalten rothgelbes Gemenge von und Sulfat, indem sich Schwefel sublimirt:

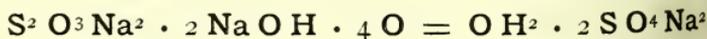


Auch auf nassem Wege kann aus dem thiosch sauren Natrium Sulfür erhalten werden, indem man in wässrige Lösung nach und nach kleine Stückchen metall Natrium wirft, worauf in der Flüssigkeit mit Nitropis natrium und andern Reagentien die Gegenwart von Sch natrium zu erkennen ist; hierin liegt der schärfste Nach der Thioschwefelsäure. Wahrscheinlich verläuft die Re der Hauptsache nach folgenden Gleichungen gemäss:



Schwefelnatrium entsteht ebenfalls, wenn man glie Zinkfeile und Eisenpulver mit Natronlauge von 1,33 spec. übergießt und die Thiosulfatlösung beifügt. Dass die der Schwefelsäure und der schwefeligen Säure unter Umständen kein Schwefelnatrium geben, steht im Einklang der durch die oben gebrauchten Formeln ausgedrückten stellung, dass in der Thioschwefelsäure ein Atom Schwef Wasserstoff gebunden zu denken sei.

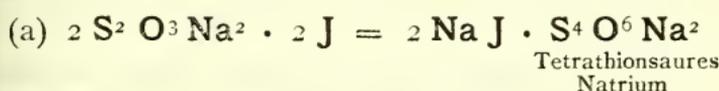
Die Auflösung des Natriumthiosulfates in 50 Th. W oder weniger hält sich geraume Zeit unverändert und n nur langsam Sauerstoff auf; bei Gegenwart von Alkali, in dünner Lösung auch ohne letzteres, erfolgt dieses rasch



Durch Zusatz von Säuren wird Thioschwefelsäure $\text{SO}^2 \cdot \text{S}$ abgeschieden, welche aber nur in höchst verdünntem Zust haltbar ist, daher sogleich bis auf geringe Spuren zer $\text{S}^2 \text{ O}^3 \text{ H}^2 = \text{O H}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{S O}^2$

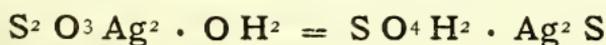
Wird Zink oder Eisen in die angesäuerte Auflösung Thiosulfates gebracht, so bewirkt der gleichzeitig entwic

ststoff die Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelstoff, welcher mittelst eines Bleisalzes zu erkennen ist, auch nur Spuren von Thiosulfat vorhanden sind. Auch durch Chlor und Brom wird aus demselben Schwefel abgetrieben, gleichzeitig aber die schwefelige Säure zu Schwefeläureoxydirt. Hierbei ist das Verhalten des Broms sehr auffällig; lässt man nämlich eine Spur Bromdampf an die Oberfläche einer Auflösung des Thiosulfates in 200 oder weniger Theilen Wasser treten, so entsteht eine sehr starke gelbe Trübung, vermuthlich herrührend von einem bromreichen Schwefelwasserstoff. Selbst bei ruhigem Stehen zersetzt sich diese Verbindung alsbald, indem sich Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff bilden und rasch niedersinkender Schwefel ausgeschieden wird. Durch Chlorwasser wird ohne weiteres Schwefel frei abgetrieben; ganz anders verhält sich Jod, sowohl in Wasser als auch in Jodkaliumlösung aufgelöst. Es veranlasst nur Bildung von Jodwasser und Tetrathionat, ohne Austritt von Schwefel:



Bei der Kälte und aus verdünnten Auflösungen wird der Schwefel unter den oben erwähnten Umständen erst nach einigen Minuten ausgeschieden; zersetzt man das Thiosulfat mit sauren Säuren oder mit Chlorwasser, so fällt der Schwefel rasch aus. Auch Alaunlösung und Aluminiumsulfat wirken, beides in der Wärme, ebenso; dem Schwefel mischt sich bei dieser Aluminiumsulfat bei, Alaun und andere sauer reagirende Stoffe wie z. B. Weinstein, veranlassen jedoch erst bei Siedhitze, nicht in der Kälte oder in gelinder Wärme die Entwicklung von schwefeliger Säure. Aus einer angesäuerten, auf 70° gehaltenen Auflösung des Thiosulfates in 1000 Th. Wasser setzt sich der Schwefel nur sehr langsam ab, wird aber der Trübung durch gewaschene Wolle sehr bald entzogen. Diese Flüssigkeit ist nun in auffallendem Grade zur Aufnahme von Anilinfärbemittel befähigt, welche sie sonst nicht festzuhalten vermag.

Die Thioschwefelsäuresalze der Schwermetalle verwandeln sich bei längerem oder kürzerem Stehen in der Kälte, rasch in der Wärme in Sulfüre. Aus Silberlösung fällt weisses Silbernitrat nieder; es wird aber sehr bald gelb, grünlich gelb, braun und zuletzt schwarz. Der Niederschlag besteht nunmehr hauptsächlich aus Schwefelsilber:



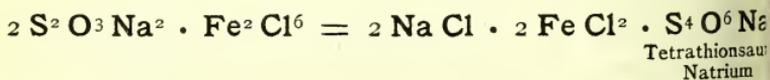
Wird das aus nicht zu concentrirter Silberlösung mittelst

concentrirtem überschüssigem Natriumthiosulfat gefällte S²O₃Na² thiosulfat augenblicklich abfiltrirt und ausgewaschen, so es mit Ammoniak von dem Schwefelsilber getrennt und weisses, immerhin wenig haltbares Pulver erhalten werde

Sublimatlösung gibt auf Zusatz von wenig Thiosulfat weissen und selbst beim Kochen sich nicht schwärzender Niederschlag (Hg³S²Cl²?). Lässt man umgekehrt nur wenig Sublimat in concentrirte Lösung des Thiosulfates fallen, so sich das anfangs klare, farblose Gemisch schon in der sehr bald durch Ausscheidung von anfangs braunem, schwarzem Schwefelquecksilber. In wässriger Auflösung Cyanquecksilber entsteht durch Natriumthiosulfat unter bestimmten Umständen ein Niederschlag.

Das aus verdünnten Bleisalzen gefällte Bleithiosulfat erst in der Wärme dunkler durch Schwefelblei, welches je nach dem beigemischten Sulfates wegen nur grau erscheint; bei Anwendung gesättigter Lösungen beginnt die Schwärzung schon in der Kälte.

Lässt man etwas frisch bereitete Eisenvitriollösung mit einem Krystall des Natriumthiosulfates aufsaugen, so bemerkt man keine Veränderung; durch die Lösung eines Ferrisalzes hingegen wird das Salz vorübergehend schwarzviolett gefärbt. Löst man das Thiosulfat in 2000 Th. Wasser und bringt eine Spur Eisenchlorid darauf, so bilden sich noch deutlich violette Zonen, welche sich jedoch ebenfalls bald entfärben. Selbst beim Kochen einer Mischung concentrirter Lösungen von Hydrothiosulfid und Ferrisalz bildet sich kein Schwefeleisen, sondern unter Reduction des Ferrisalzes zu Oxydulsalz hauptsächlich Tetrathionsäuresalz:



Auch Kupferoxydsalze werden durch Thiosulfat reducirt. Tropft man in die concentrirte Lösung des letztern etwas Kupfervitriol, so entsteht die farblose Auflösung einer Doppelverbindung der Thiosulfate des Kupfers und Natriums. Bei mehr Kupfervitriol nimmt die Flüssigkeit rein gelbe Farbe an und lässt bei gelindestem Erwärmen schön gelben krystallinisches Thiosulfat (S²O₃)₃H⁴Cu² fallen, welches bei Erwärmen in der Flüssigkeit Schwefelkupfer liefert. Mischt man gesättigte Natriumthiosulfatlösung mit viel concentrirter Kupfervitriollösung, so erhält man den ebenfalls gelben krystallinischen Niederschlag S²O₃Na² + S²O₃Cu² + CuS + 4 OI

Die Kupferoxydsalze durch Natriumthiosulfat reduziert, entsteht auch, namentlich bei gleichzeitiger Bildung von Kupfer freie Schwefelsäure. Alkalisches Kupfererztriat reagiert sich zu Natriumthiosulfat ganz anders, als die Kupferlösung.

Das Natriumthiosulfat vermag in concentrirter Lösung alle sonst schwer oder gar nicht lösliche Metallverbindungen klar aufzulösen, so z. B. die Haloïdverbindungen des Kupfer und Bleis, Bleisulfat, Antimonoxychlorid, auch die Thioacetate selbst lösen sich im Natriumsalze als Doppelverbindungen. Wegen seines Lösungsvermögens für Silbersalze findet Natriumthiosulfat ausgedehnte Anwendung in der Photographie auch unter dem Namen *Antichlor* bei Bleichprocessen, in der Zeugdruckerei und Papierfabrikation zur Beseitigung der Spuren von Chlor.

Prüfung. Das Salz darf nicht oder doch nur schwach mit Salpetersäure reagiren und nicht mehr als Spuren von Sulfat, Carbonat oder Chlorür enthalten. In 80 Th. Wasser gelöst soll es durch einige Tropfen Baryumnitratlösung nicht getrübt werden und sich mit dem doppelten Volum Weingeist 0,813 spec. Gew. ohne Trübung mischen. Gesättigte wässrige Lösungen von Thiosulfates und des neutralen Bleiacetates (vergl. § 290) sind leicht mischbar, selbst wenn Carbonat und Sulfat in erheblicher Menge zugegen sind. Frische wässrige Gerbsäurelösung wird durch Natriumthiosulfat nicht verändert, aber schon durch geringe Mengen von Carbonat oder Bicarbonat (Monocarbonat § 227), oft erst nach einer Stunde, grünlich gefärbt.

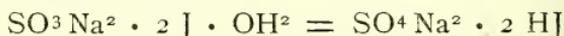
Da sich das Natriumthiosulfat mit Jod in Jodür und Tetraiodür verwandelt, so muss 1 Th. Jod nach und nach mit 10 Th. des Salzes, gelöst in 4 Th. Wasser, zusammengebracht werden, eine farblose neutrale Flüssigkeit liefern (Gleichung a, p. 603).

Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Austrocknen geschieht erst bei 40 bis 45° und nach der Verwitterung bei 100° getrocknet. — Auf das bei 17° in gleichem Wasser lösliche Calciumthiosulfat muss das Natriumsalz ebenfalls geprüft werden.

Das Natriumthiosulfat könnte leicht mit schwefeligsaurem Natrium (Sulfit) verwechselt oder verfälscht werden. Letzteres lässt sich daran zu erkennen, dass es mit Eisenchlorid eine Lösung gibt. Um Sulfit in Thiosulfat aufzufinden, geht man zunächst darauf aus, das erstere zu concentriren, indem

man das zu prüfende Salz wiederholt mit einer zur Auflösung zureichenden Menge Wasser zerreibt. Bei der geringen Löslichkeit des Sulfites wird der zurückbleibende Antheil reicher sein. Man löst denselben in Wasser und schüttelt mit einige Krystalle von Nitroprussidnatrium, welche in auf kurze Zeit eine braunrothe Färbung hervorrufen, das Sulfat aber nur sehr schwach gelblich färben.

Trägt man Jod in Sulfitlösung, so bildet sich hauptsächlich Jodwasserstoffsäure und Sulfat:



Der Eintritt stark saurer Reaction in der vorher neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit nach vollkommener Lösung mit Jod verräth die Anwesenheit von Sulfit, denn nach der Gleichung (a, p. 603) entsteht durch Einwirkung von Jod Thiosulfat allein keine Jodwasserstoffsäure; die Mischung wird neutral. Ausserdem gibt das im letztern Falle auftretende tetrathionsaure Natrium keinen Niederschlag mit etwas verdünnten Baryumsalzen. Endlich kann auch die Bestimmung des Wassergehaltes zur Prüfung auf Natriumsulfit benutzt werden, da letzteres nach der ihm zukommenden Formel $\text{SO}^3\text{Na}^2 + \text{H}_2\text{O}$ nicht weniger als 50 pC Wasser enthält.

Einzelne dem Natriumthiosulfate beigemischte Krystalle von Sulfit können durch Befeuchtung mit Nitroprussidnatrium oder verdünntem Eisenchlorid herausgefunden werden; letzteres werden sie nur schwach roth. Ferner verflüssigt das Natriumsulfit bei Wasserbadtemperatur nicht klar, so scheidet schwer lösliches wasserfreies Salz $\text{S O}^3\text{Na}^2$ ab. Natriumthiosulfat hingegen bleibt bei Wasserbadtemperatur in viel geringern Menge Krystallwasser aufgelöst.

Geschichte. Das Auftreten von Natriumthiosulfat bei der Sodafabrication (§ 221) wurde 1799 ohne weitere Erklärung von CHAUSSIER hervorgehoben; es entsteht hierbei durch die Wirkung von schwefeliger Säure auf Schwefelnatrium. VATERLIN erhielt es 1799 vermittelst Schwefel und Sulfit; die Zusammensetzung der Thioschwefelsäure wurde 1813 von LUSSAC ermittelt.

§ 221. NATRIUMNITRAT. — NATRIUM NITRICUM.

Vorkommen. Natriumsalpeter, „Salitre“, findet sich wechselnd mit Kochsalz und Boronatrocalcit in ungetrockneten

si, „Caliche“ (wörtlich Schutt), in dem mittlern Theile der östlichen Westküste, Costa seca, Südamericas, am reichlichsten vor, nur zwischen 19° und 24° S. Breite. Der Name *Chilic* hat sich in Europa erhalten, obwohl die jetzigen Hauptstätten desselben im südlichsten Theile Perus, Provinz Tacaná, und in dem vegetationslosen bolivianischen Küstengebiet der Wüste Atacama, liegen und keineswegs auf chilenischen Gebiete, auf welchem allerdings auch noch Salpetererwerbsstätten *Salitreras*, im Betriebe sind.

Die wichtigsten Ausfuhrplätze des Natriumsalpeters sind die Küstenorte Iquique, Patillos, Tocopilla, Mejillones und Antofagasta. Die Küste erhebt sich steil 300 bis 1000 m hoch zu den 100 Meilen breiten heissen Sandwüste Pampa de Tamarugal, deren Weststrand durch Hügelketten vom eigentlichen Vorlande der Cordilleren abgeschnitten ist.

Die Abhänge dieser Sierra, mehr als die an ihrem Fusse liegende Pampa-Hochfläche, bergen den Caliche und liefern die größten Mengen Salpeter, dessen jetzt noch vorhandene Menge auf 4 Mill. Tonnen (zu 1016 kg) angeschlagen wird, so dass die Jahresausfuhr z. B. des Hafens von Iquique nach England, nur bis 4000 Tonnen, oder die Einfuhr Hamburgs, 468 000 kg, zu 100 kg, so zu sagen nicht ins Gewicht fällt.

Durch Regierungsbeschluss wurde 1873 die Ausfuhr des Salpeters aus peruanischem Gebiete auf 4½ Million Quintals (zu 100 kg) beschränkt und im August 1878 mit einem erhöhten Zölle belegt, um einer Abnahme der Guanoausfuhr vorzuzubeugen.

Die Entstehung dieser riesenhaften Salpeterfelder ist nicht vollständig aufgeklärt. Der Stickstoff muss wohl von Meereswasser geliefert worden sein, wofür auch der Jodgehalt des Salpeters spricht. Die übrigen Bedingungen zur Bildung und Erhaltung des Salpeters, hohe Lufttemperatur, poröser kalkreicher Boden, Regenmangel, scheinen an der Costa seca in diesem Grade vereinigt worden zu sein, vermuthlich bevor die Küste von Tamarugal zu ihrer jetzigen Höhe gehoben war.

Das heutige Vorkommen des Caliche deutet mehr auf eine oft wiederholte Efflorescenz als auf directe Krystallisation des Nitrates aus beschränkten Meeresbecken (Lagunen), deren Abgang, welcher ohne Zweifel, wie die Salpeterbildung, während sehr langer Zeiträume fort dauerte und weiterwärtig gestört wurde durch Schlammbedeckung, die von den Abhängen der Cordilleren ausging. Wahrscheinlich bildete

sich anfangs Calciumnitrat, welches sich nach und nach in Chlor-natrium umsetzte, dann trat die Ablagerung des Borcalcites und des Calciumborates ein und in Folge der Empfindungen, welche allmählich die Küste zu der gegenwärtigen Höhe emporgeführt haben, konnten sich getrennte Anhäufungen der andern Salze bilden. Man unterscheidet leicht die *Caliche* Salpeterbecken, von den weit umfangreichern offenbar erst entstanden *Salares*, wo vorzugsweise Kochsalz, oft in grosser Reinheit, auskrystallisirte.

Gewinnung. Der *Caliche* wird meist von einer oberhalb 10 m mächtigen Schicht („*Costra*“, Kruste) eines weichen kalkigen Sandsteines bedeckt, durch welche Schächte bis auf die untere Fläche des oft 1 bis 3 m dicken *Caliche* getrieben werden. Hierauf legt man umfangreiche Minen an und fördert durch Sprengen, vermittelt eines eigenen, dort aus Natriumnitrat hergestellten Sprengpulvers, die Salpetererde zu Tage. Die Vertheilung des Salpeters im *Caliche* ist sehr ungleich. In günstigen Falle enthält er 50 bis 70 pC Nitrat, im grossen Durchschnitt muss er 50 pC liefern, um die Verarbeitung zu lohnen. Die guten Stücke werden zerschlagen und in die „*Oficinas*“ gefahren, welche an Stellen eingerichtet sind, wo es gelingt, das in der Tiefe der Pampasmulde vorhandene Wasser herbeizuziehen. Die Auslaugung geschieht entweder in einfachster Weise in Kesseln aus Eisenblech, welche zu zwei in einem aus *Costra* gemauerten Herde, *Parada*, stehen, oder in neuerer Zeit mehr in grossen mit Dampfkesseln versehenen Fabriken, *Maquinas*.

In letztern werden die Blöcke des *Caliche* auf dem Boden der geschlossenen Auslaugegefässe, *Cachuchas*, vertheilt. Wasser Dampf ausgezogen oder man senkt korbar eiserne, mit *Caliche* beschickte Behälter in kochendes Wasser. Die Auflösung wird abgezogen und nach der Klärung in eisenen Cisternen der Krystallisation überlassen, welche in wenigen Tagen beendigt ist. In *Tarapacá* allein zählte man 1874 nach 72 *Paradas* 59 *Maquinas*, im ganzen mit einem Anlagecapital von 100 Mill. Mark. Das Product wird in Säcken nach der Küste geschafft, entweder durch Maulthiere, oder, nach *Iquique*, mit der Eisenbahn, so weit diese die ungeheuren Massen zu bewältigen vermag. Die ganze Fabrication lässt noch sehr viel zu wünschen übrig und ist weit davon entfernt, den *Caliche* gehörig auszunutzen; die Rückstände, *Ripio*, pflegen noch reichlich 25 pC Nitrat zu enthalten. Die Mutterlaugen dagegen werden meist aufgearbeitet und schliesslich nach geheim gehaltenen

hen ganz erhebliche Mengen Jod daraus gewonnen, indem
 i Caliche selbst weit weniger als 1 pC betragende jod-
 e Natrium (oder Kalium?) sich zuletzt in den Mutterlaugen
 änlich anhäuft.

Stdem die peruanische Regierung diese Industrie 1873
 opolisirt hat, gelangt der Rohsalpeter mit einem Gehalte
 indestens 90 pC und höchstens 6 pC Wasser in den
 de und stellt eine schwach bräunliche feuchte Krystallmasse dar,
 ch hauptsächlich durch Chlornatrium, Magnesiumnitrat, Ka-
 miat und Sulfat verunreinigt ist, auch wohl noch Spuren
 Jnatrium zu enthalten pflegt, welches, wie es scheint, im
 feiner Fabrication, vermuthlich in Folge der Berührung mit
 en, aus dem ursprünglich im Caliche vorhandenen Jodsäure-
 ze entsteht. Manganoxydulsalz, auch chromsaures Kalium,
 ch auch im Caliche nachzuweisen sind, bleiben gänzlich in
 Mutterlaugen zurück.

§ 222.

pharmaceutische Verwendung wird der Chilisalpeter
 ch imkrystallisiren gereinigt. Vermittelst des sogenannten
 eckis“, d. h. Auswaschen des klein krystallisirten Salzes
 wig Wasser, gelingt es hierauf, die Sulfate vollständig
 d. Chlornatrium bis auf Spuren zu entfernen. Um letz-
 zubeseitigen, löst man den möglichst gereinigten Salpeter
 der Hälfte seines Gewichtes heissen Wassers auf, welchem
 n 5 bis 6 pC reine Salpetersäure von 1,2 sp. G. beifügt,
 pfein und erwärmt das Salz, indem man es fleissig um-
 ert, bis es ganz trocken geworden ist; nöthigenfalls muss
 e Handlung mit weniger Salpetersäure wiederholt wer-
 . Dieses Verfahren dient auch dazu, den chlorhaltigen Sal-
 er von Jodsäure und Jodnatrium zu befreien, besonders wenn
 a reichende Salpetersäure statt der gewöhnlichen anwendet.

Zusammensetzung.

N 14				
3 O 48	oder	Na ² O	62	36,5
Na 23		N ² O ⁵	108	63,5
O ³ Na 85		2 N O ³ Na	170	100,0

Eigenschaften. Der Natriumsalpeter bildet stumpfe Rhom-
 der Kantenwinkel 106° 30') des hexagonalen Systems, von
 spG. bei 0°, isomorph mit Kalkspat; sie sind etwas
 ter, als das Kaliumnitrat, werden aber von Steinsalz stark

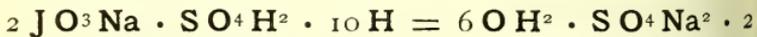
geritzt. In feuchter Luft zerfließt das Natriumnitrat und darf zur Auflösung 1,58 Th. Wasser bei -6° , 1,2 Th. bei 17° , 0,82 bei 60° ; bei 110° geben 2 Th. des Salzes mit Wasser eine klare Lösung. Sättigt man kochendes Wasser so erhöht sich der Siedepunct der Flüssigkeit, in welcher 1 Th. Nitrat auf 0,45 Wasser vorhanden ist, bis gegen 75 Th. Salpeter in 100 Th. Wasser von $13,2^{\circ}$ eingedrücken die Temperatur auf $-5,2^{\circ}$ herab; die Lösung geht bei $-17,5^{\circ}$.

Das Natriumnitrat ist neutral und schmeckt milder, weniger kühlend, als der Kaliumsalpeter. Im Gegensatz diesem wird das erstere von Weingeist aufgenommen. Zur Auflösung genügen bei 26° schon 5 Th., wenn der Weingeist dem Gewichte nach 60 pC Alcohol enthält (0,895 sp. G.) bei 15° vermögen 36 Th. Weingeist von 80 Gewichtsproc (0,844 sp. G.) noch 1 Th. salpetersaures Natrium zu lösen. In der Siedhitze erhöht sich die Wirkung des Weingeistes bedeutend.

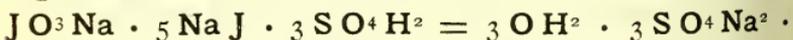
Natriumnitrat schmilzt bei ungefähr 312° ; Gemenge desselben mit Kaliumnitrat schmelzen bei weit niedrigerer Temperatur, als jedes der beiden Salze für sich, 1 Mol. mit 1 Mol. gemischt (45,7 Th. Natriumsalpeter mit 54,3 Kaliumnitrat) bei 226° .

In höherer Temperatur verhält sich das Natriumsalz gewöhnlichen Salpeter ganz ähnlich, verpufft jedoch, mit feinsten Körpern gemengt, schwächer, obwohl es 10 pC Salpetersäure enthält. Hierin und in seiner Zerfließlichkeit liegen die Hauptgründe der Untauglichkeit desselben zu Schießpulver.

Prüfung. Wie bei Kaliumnitrat. Ausserdem kommt der Wassergehalt in Betracht und ferner wird auf Jodsäure untersucht, indem man ein Zinkstäbchen in die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in 10 Th. Wasser bringt:



Das durch den Wasserstoff in Freiheit gesetzte Jod fällt man ohne Verzug in Schwefelkohlenstoff über, sonst wird es wieder gebunden. Auch aus Jodnatrium würde bei dieser Gelegenheit schon durch die Schwefelsäure und Jodsäure das Jod abgeschieden:



Bei Abwesenheit von Jodsäure würde das Jodnatrium h

mit zersetzt, wohl aber durch Eisenchlorid oder durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser oder Brom. Man löst die Salzlösung mit etwas Stärkekleister, lässt langsam Tropfen Chlorwasser zufließen, mischt ein wenig durch Hin- und Herbewegen und beobachtet, ob sich eine blaue Zone bildet. Indem raffinierten rein weissen Chilisalpeter von der Befreiheit, wie er in die pharmaceutische Praxis zu gelangen pflegt, fehlen organische Verunreinigungen; auch Jod wird man gewöhnlich darin nicht mehr auffinden, oder doch nur in geringen Spuren.

Geschichte. BOHN beobachtete 1683 die Bildung würfelförmigen Salpeters, indem er durch Destillation von Salpetersäure Kaliumsalz Königswasser bereitete. Die ungeheuren Salpetererträge der südamericanischen Westküste, vermuthlich schon den Ureinwohnern bekannt, wurden zuerst, wie es scheint, in der chilenischen Provinz Concepcion einigermassen ausgebeutet. Durch MARIANO DE RIVERO wurden 1821 die peruanischen Salpeterfelder in Europa bekannter, nachdem schon DOMBEY (wahrscheinlich 1782) darauf aufmerksam geworden war. Sie sind seit 1830 in immer zunehmendem Umfange im Betriebe, besonders, nachdem in dem Nitrat ein vorzügliches Düngemittel angenommen worden ist (vergl. auch Kaliumnitrat).

HAYES wies 1841 im Chilisalpeter Jod nach, LEMBERT (1843), dass es hauptsächlich in Form von Jodat vorkommt; die Gewinnung des Jods begann jedoch erst 1871.

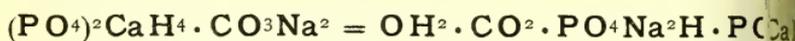
223. *NATRIUMPHOSPHAT.* — *NATRIUM PHOSPHORICUM.*

Vorkommen. Phosphorsaures Natrium ist in thierischen Flüssigkeiten verbreitet, besonders im Harn. Der menschliche Harn enthält ungefähr 3 bis 5 Tausendstel alkalischer Phosphate, etwa 0,15 bis 0,25 pC Phosphorsäure.

Darstellung. Durch Sättigung officineller oder etwas stärker wärmer Phosphorsäure mit Soda oder Mononatriumbicarbonat, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Nach angemessenem Abdampfen erhält man in Temperaturen unter 33° leicht lösliche Krystalle.

Größere Mengen lassen sich vortheilhaft mittelst der aus Kiefern gewonnenen Phosphorsäure darstellen. Man zerlegt das bei Phosphor § 7 erwähnte, in Salzsäure zu lösende Calciumphosphat in der Wärme mit Sodalösung, filtrirt das

niederfallende Calciumcarbonat ab und dampft zur Krystalle ein. Hierbei fällt jedoch auch zugleich etwas Calciumphosphat ab, welches allerdings wieder durch Salzsäure in Lösung gebracht werden kann:

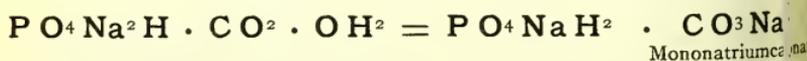


<i>Zusammensetzung.</i>		P	31			
	4	O	64	}		
	2	Na	46		142	39,7
		H	1			
	12	OH ²				
		PO₄Na²H		216	60,3	
	+ 12	OH ²		358	100,0	

Eigenschaften. Dieses Dinatriumsalz (a), das secundäre Orthophosphorsäure krystallisiert, leicht in grossen des monoklinischen Systems von 1,53 sp. Gew. bei 16°, angenehm salzig schmecken und alkalisch reagieren. Bei 17° verliert es 25,1 pC, indem es in das luftbeständige Salz $PO_4Na^2H + 7 OH^2$ mit 47 pC Wasser übergeht. Dieses Salz hält man krystallisiert aus einer Lösung des gewöhnlichen Salzes (a), welche man in etwas höherer Temperatur concentrirt. Wird das Phosphat (b) im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure hingestellt oder anhaltend im Wasserbade erwärmt, so verliert es sein Krystallwasser. An der Luft zieht es dann bei gewöhnlicher Temperatur nur 7 OH² an.

Das Salz (a) beginnt bei 35° sich zu verflüssigen und wenige Grade höher die Verbindung (b) auszuscheiden; bei 40° tritt vollständige Lösung ein und langsam, ohne Erschütterung abgekühltes Salz verharret einige Zeit in flüssigem Zustande. Entwässertes Phosphat erleidet von ungefähr 240° ab Umwandlung in Pyrophosphat (s. dieses).

Ohne beträchtliche Erkältung löst sich das Salz (a) bei 17° in 6 Th. Wasser, nicht in Alcohol. Die Auflösung erschluckt selbst bei zwanzigfacher Verdünnung Kohlensäure.

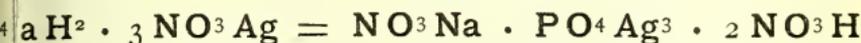


Durch vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Kohlensäure nimmt sie schwach saure Reaction an. Das Salz $PO_4NaH^2 + OH^2$ kann in rhombischen Krystallen (c) durch Verdünnung mit Wasser aus der Lösung des Salzes (a) in Salpetersäure oder Phosphorsäure erhalten werden. Das Phosphat $PO_4Na^3 + 12 OH^2$ schied sich aus der mit Aetznatron versetzten Lösung von (a) an, nie bei Anwendung von Sodalösung.

Das officinelle Salz (a) gibt mit neutralem Silbernitrat gelbes Phosphat; die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist sauer:



Ähnlich verhält sich das Salz (c):

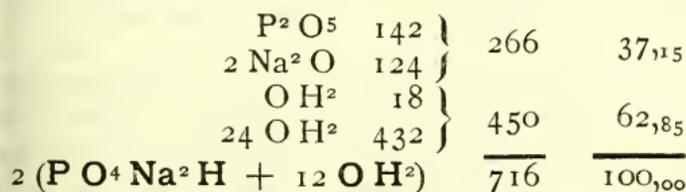


Das Silberphosphat wird von Essigsäure in der Wärme gelöst.

Prüfung. Im Reagirrohr auf 40° erwärmt, muss das reine Natriumphosphat, selbst wenn es oberflächlich etwas verunreinigt ist, zur vollkommen klaren Flüssigkeit schmelzen.

Die Auflösung des Salzes in 10 Th. Wasser soll Lakmus-rot blau färben, aber nach Zusatz von Salpetersäure nicht sauer und hierauf durch Silbernitrat und Chlorbaryum nur wenig getrübt werden. Bei Uebersättigung mit Ammoniak soll die Lösung klar bleiben; auf Schwermetalle wird sie in anderer Art geprüft, auf Arsen in alkalischer oder saurer Lösung wie bei Jodkalium § 242 erwähnt, auf Kalium durch Ammoniumcarbonat.

In verschlossenen Gefäßen kühl aufbewahrtes Salz wird seinen vollen Wassergehalt darbieten, d. h. der allmählichen Verdunstung überlassen, dann geglüht, einen Rückstand im Reagirrohr von 37,15 pC liefern, welcher im Wasser löslich ist. Der Gewichtsverlust, welcher hierbei in Folge des Ueberganges in Pyrophosphat stattfindet, erstreckt sich nicht nur auf die 12 Mol. Krystallwasser (vergl. Natriumpyrophosphat), wie sich ergibt, wenn die Zusammensetzung des reinen Salzes in folgender Weise ausgedrückt wird:



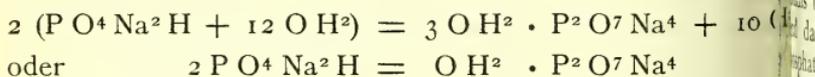
Man wird jedoch durchschnittlich, bei sonst richtiger Befreiung des Salzes, einen etwas beträchtlichen Glührückstand erhalten müssen.

Geschichte. Chrysócolla der Alten, deren sie sich bei den Arbeiten bedienten, scheint aus Urin gewonnenes Natrium-

phosphat gewesen zu sein. GEBER erhielt es durch Ausziehen beim Eindampfen und Calciniren des Harnes erhaltenen standes. Das aus concentrirtem Harn krystallisirte $\text{PO}^4\text{Na}(\text{NH}^4)\text{H} + 4\text{OH}^2$ wurde 1644 von HELMONT von flüchtigem Laugensalz (Ammoniumcarbonat) und Chlornatrium bestimmt unterschieden. Es hieß dann Sal urinae fixum, fusibile s. nativum, Sal microcosmicum und später einfach Phosphorsalz. Dass diesem Salze das oben beschriebene Phosphat (a) abweichend sei, hat HELLOT 1735 wahr, HAUPT bezeichnete letzteres 1740 als Solubile perlatum, PROUST erkannte 1775 darin das Natrium, KLAUROTH sowie SCHEELE 1783 die Natur der Säure. 1791 wurde das Salz durch PEARSON aus den Bestandtheilen dargestellt und in die medicinische Praxis eingeführt.

§ 224. NATRIUMPYROPHOSPHAT. — NATRIUM PYROPHOSPHORICUM.

Darstellung. Man lässt 1 Th. gewöhnliches Dinatriumorthophosphat (§ 223) in gelinder Wärme unter Verminderung der Verflüssigung gänzlich verwittern und schmilzt es in der Glühhitze, besser in einer Silberschale als in einem eisernen Tiegel. Das Salz wird im Flusse erhalten, bis eine Probe mit Silbernitratlösung durchfeuchtet nicht mehr gelb wird. Nach der Abkühlung wird die krystallinisch erstarrte Schmelze in 5 Th. heissen Wassers gelöst und zur Krystallisation gebracht. Die Formeln der beiden Phosphate lehren, dass 100 Th. des gewöhnlichen Dinatriumphosphates theoretisch 62,29 krystallines Pyrophosphat geben, bei der Ausführung also wohl ungefähr 60 Th.:

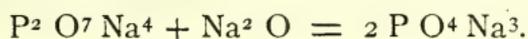


Die Orthophosphorsäure enthält drei Hydroxylgruppen, zwei Mol. derselben also 6 O H, welche durch Austritt von 4 O H² auf vier beschränkt werden, daher die Pyrophosphorsäure oder Diphosphorsäure vierbasisch sein muss (vergl. Phosphorsäure p. 530).

<i>Zusammensetzung.</i>	2 P	62	}	266	59,7
	7 O	112			
	4 Na	92			
	10 O H ²	180			
	$\text{P}^2 \text{O}^7 \text{Na}^4 + 10 \text{O H}^2$	446		100,0	

Eigenschaften. Ansehnliche, oft sehr grosse monoklinische Krystalle von nicht unangenehmem Salzgeschmacke, welche bei 20°, bei 20° mit 9, bei 90° mit 1,3 Th. Wasser gesättigte Lösungen von alkalischer Reaction geben; Weingeist löst das Salz aus denselben nieder.

Über concentrirter Schwefelsäure, nicht unter gewöhnlichen Umständen an der Luft, verliert das Salz sein Krystallwasser und zieht es nachher aus der Atmosphäre allmählich an. In höherer Temperatur verflüssigt es sich nicht im Wasser, sondern schmilzt erst nach der Entwässerung erstarrt nach dem Erkalten blätterigkrystallinisch. Wird die Lösung des Salzes angesäuert und gekocht, so geht es in Orthophosphat über, nicht in rein wässriger Lösung. Ist die letztere bei wochenlangem Kochen im Stande, das Alkali zu entziehen und z. B. Trinatrium-Orthophosphat zu liefern:

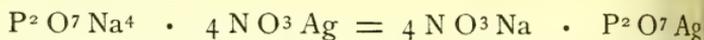


Die durch Essigsäure angesäuerte Auflösung des Natrium-Tetranatrium-Pyrophosphates mit Alcohol überfällt, so bilden sich wasserfreie Krystalle von Dinitriumpyrophosphat, aus Wasser umkrystallisirt der Formel $Na^2 H^2 + 6 O H^2$ entsprechend. Wasserfrei erhält man es bei 200° auch aus dem Mononatrium-Orthophosphat $Na H^2 + O H^2$.

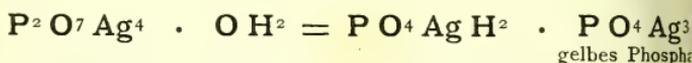
Die Pyrophosphate des Ammoniums, Natriums, Kaliums sind in Wasser löslich, nicht die übrigen Pyrophosphorsäure-Verbindungen. Diejenigen der Schwermetalle (Ausnahme bei Quecksilber-oxid, § 283), so wie auch die des Aluminiums und Siliciums unterscheiden sich von den Orthophosphaten höchst scharf dadurch, dass sie von gesättigten Lösungen der Pyrophosphate der Alkalimetalle, namentlich auch des Natrium-Pyrophosphates, aufgenommen werden. Derartige Lösungen werden nicht getrübt durch Ammoniak und alkalische Carbonate, wohl aber durch Aetznatron und Aetzkali, ausgenommen die mit Alaun dargestellte Lösung. In solchen Lösungen von Pyrophosphaten wird selbst durch Orthophosphorsäure kein Niederschlag hervorgerufen und die gesättigte Auflösung des Natriumpyrophosphates ist sogar im Stande, Orthophosphorsäure klar aufzulösen, so z. B. das in Wasser unlösliche Ammonium-Magnesiumphosphat $PO^4 Mg NH^4 + 6 OH^2$.

Mit neutralem Silbernitrat gibt das Natriumpyrophosphat einen weissen, im Gegensatze zum orthophosphorsäuren Silber-

ber, *weissen* Niederschlag, während die Flüssigkeit, sofern nicht das Natriumphosphat vorwaltet, neutral ist:



Nicht bei 100°, aber in geschlossener Röhre mit Wasser auf 280° erhitzt, liefert das Silberpyrophosphat eine Auflösung von Monosilberorthophosphat und gelbes gewöhnliches Orthophosphat:



Auch beim Erwärmen mit Natriumorthophosphat wird das Silberpyrophosphat gelb:



Essigsäure löst selbst in der Wärme das Silberpyrophosphat nicht auf.

Zersetzt man das Pyrophosphat des Silbers oder Bleis mit Schwefelwasserstoff, so zeigt das Filtrat die Eigenschaften der Pyrophosphorsäure. Es erzeugt z. B. in Chlorcalcium, Calciumbaryum und in Eiweisslösung keine Fällung, in Ammoniummolybdat erst nach längerem Kochen einen gelben Niederschlag.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorhergehenden Orthophosphates; der Glührückstand des Natriumpyrophosphates muss nahezu 60 pC betragen. Im Glasrohr erhitzt giebt das Wasser ab ohne zu schmelzen. Die Auflösung des Pyrophosphates glühten und des unveränderten Salzes mit möglichst verdünnter Silbernitratlösung überschichtet, zeigt eine rein *weisse* Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet, sofern ein genügender Überschuss von Pyrophosphat und nicht etwa Chlor Silber vorhanden ist.

Die angesäuerte Auflösung des Pyrophosphates wird durch Baryumsalze gefällt, auch wenn sie frei von Schwefelsäure ist; das in Natriumpyrophosphat sehr wenig lösliche pyrophosphorsäure Baryum verschwindet erst wieder beim Erwärmen mit viel Salpetersäure oder Salzsäure, nicht durch Essigsäure. Die pyrophosphorsäure Natrium muss ferner die oben erwähnten unterscheidenden Merkmale, auch zu Eisenchlorid das Ferrum pyrophosphoricum natronatum (§ 320) erwünschten Verhalten darbieten. Kupfervitriol erzeugt in der Auflösung des Pyrophosphates einen weissen Niederschlag, welcher

schusse der ersteren ebenfalls leicht mit tief blauer auflöst und auch beim Kochen nicht wieder herausfällt; an der siedenden Flüssigkeit Traubenzucker zu, so sich Kupferoxydul ab, was in der Kälte nicht der Fall diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich, wie aus den oben Thatsachen hervorgeht, auch dann noch, wenn das sphaat sehr stark mit Orthophosphat verunreinigt ist. dieses zu prüfen, zerreibt man das Präparat und zieht erholt mit einer zur Auflösung bei weitem nicht hin- Menge Wasser aus. Diese Flüssigkeit (a) wird rei- Orthophosphat, sein als der zurückgebliebene Antheil es. Von letzterem löst man nun etwas in Wasser auf, bernitrat zu, giesst die Flüssigkeit weg und kocht den Niederschlag von Silberpyrophosphat mit der Lösung urch er gelb wird, sofern erhebliche Mengen Ortho- t vorhanden waren. Bei noch stärkerem Gehalte an a wird die Flüssigkeit (a) mit wenig Silberlösung über- zwar wohl noch im ersten Augenblicke einen weissen hlag geben, der beim Umschütteln verschwindet. Da- aber, namentlich beim Erwärmen, gelbes Silberortho- t auf. Geringe Mengen Natriumorthophosphat werden ch hier durch das Pyrophosphat verdeckt. Da mit rat betupfte Krystalle des erstern sich gelb färben, so auch wohl einzelne Orthophosphat-Krystalle in einem e durch dieses Mittel, wie auch an ihrer Schmelzbarkeit erkannt werden.

chichte. Nachdem MARGGRAF 1746 die gelbe Farbe erorthophosphates hervorgehoben hatte, zeigte CLARK ss die Auflösung des geglühten Natriumphosphates mit unmehr einen weissen Niederschlag gebe (vergl. Ge- der Phosphorsäure) und stellte das obige Salz dar.

§ 225. **BORAX. — NATRIUM BORICUM.**

kommen. Borax findet sich reichlich in vielen Salz- ten, besonders im Bereiche vulcanischer Thätigkeit, ystallisirt unter dem Namen *Tinkal* weit verbreitet s tibetanische Seegebiet, sowohl im nordwestlichsten adak, als auch im Osten, besonders am See von Bul ördlich vom Tengri-Nor. Der Tinkal ist mit einer gen, nicht genauer bekannten, zum Theil vermuthlich Sammlern zugesetzten Substanz verunreinigt. Un-

geachtet der „Soffioni“, welche auch in Tibet nicht fehlt, scheint in diesen Gegenden nicht freie Borsäure aufzutreten wie in Toscana (vergl. Borsäure § 202).

Das Wasser des Urmia-Sees im Nordwesten Persiens enthält ungefähr $\frac{1}{2}$ pC Borax; auch Ceylon hat Borax aufzuweisen.

In den regenarmen Steppen Nevadas und Californiens tritt da und dort in der Nähe der Salzseen Borax und *natrocalcit* massenhaft aus. Letzterer, ein wechselndes krystallwasserreiches Gemenge von Borax und Calciumborat, bis zu 40 pC Borsäure enthaltend, vielleicht in reinstem Zustand die Verbindung $(B^4O_7)^3Ca^2Na^2 + 18OH^2$ mit 45 pC B^2O_3 oder 81 pC $B(OH)^3$ darstellend, scheint durch Einwirkung von Eisen auf Gyps zu entstehen, oft wohl ebenfalls in Folge vulcanischer Einflüsse, zum Theil ohne diese auf nassem Wege.

Auch Südamerica besitzt an der Grenze der Salpeterflüsse (vergl. Natriumnitrat) der Pampa de Tamarugal grosse Mengen von Boronatrocalcit in krystallinischen Knollen, dort *borax* genannt.

Darstellung. Aus dem erwähnten Rohmaterial wird sowohl in Tibet als in Californien durch Auslesen Borax gewonnen, welcher, obgleich ziemlich unrein, zu technischen Zwecken zum Theil unmittelbar dienlich ist. Durch Umkrystallisiren desselben und durch Eindampfen des Wassers der californischen Laven werden grosse Mengen Borax erhalten. Je nach den Umständen wird verhältnissmässig verarbeitet man auch zeitweise den Boronatrocalcit und Stassfurtit (s. bei Borsäure) auf Borax. Dasselbe kann durch Zerlegung mittelst Soda oder Aetznatron im trocknen oder nassem Wege geschehen, oder auch indem man die dem Calciumborat genau entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzt und die vom Gyps abgezogene Flüssigkeit mit Soda neutralisirt. An Wasser gibt der Boronatrocalcit schon bei Siedhitze wenig Borax ab.

Die grössten Mengen Borax werden gegenwärtig mit californischer Borsäure dargestellt, indem man sie, wie in England, mit Soda schmilzt und die Masse in Wasser löst, oder indem man (in Frankreich) die Borsäure in kochende Sodalösung einträgt. Das als Borat die rohe Säure verunreinigende Ammoniumsalz welches bei diesen Zersetzungen frei wird, fängt man in Schwefelsäure auf.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss der Borax krystallisirt werden, bis er aufs neue aufgelöst und abgedampft nicht mehr eine gelbliche Mutterlauge liefert.

Zusammensetzung.

4 B	44	} 202	52,9	oder	2 B ² O ³	140	36,7
7 O	112				Na ² O	62	16,2
2 Na	46				10 OH ²	180	47,1
10 OH ²	180					180	47,1
Na ² + 10 OH ²	382		100,0			382	100,0

Der Borax, das beständigste, am leichtesten entstehende Borat, ist das Salz einer bei Borsäure (p. 552) angeführten darstellbaren Polyborsäure, der Tetraborsäure B₄O₁₀.

Durch Glühen von Natron oder trockenem Natriumcarbonat und Auflösen der Masse in wenig Wasser, oder Einkochen einer mit Aetznatron versetzten Boraxlösung Syrupconsistenz erhält man triklinische Krystalle des BO²Na + 4 OH². Das auf trockenem Wege in krytallinischem Zustande erhaltene Borat BO³Na³ liefert beim Auflösen in Wasser das gleiche Salz BO²Na + 4 OH².

§ 226.

Eigenschaften. Der Borax bildet grosse monoklinische Säulen (p. 552) spec. Gew. bei 17°, welche kaum etwas weicher sind als Borax und sich an trockener Luft trüben. Doch besteht sich die Verwitterung auf die Oberfläche; über Boraxsäure verlieren die Krystalle in 8 Tagen nur ein Drittel ihres Wassergehaltes und in 3/4 Jahren sehr allmählich ihre Form. Zur Auflösung, welche ohne merkliche Temperaturerhöhung erfolgt, bedarf der Borax 35 Th. Wasser von 0°, bei 20°, und nur die Hälfte seines Gewichtes bei 60°. Die Lösungen schmecken und reagiren alkalisch, weichen jedoch in letzterer Hinsicht Abweichungen vom Verhalten der alkalischen Hydroxyde und Carbonate. Wässrige Boraxlösungen reinigende Tinctur der Blumen von Malva arborea z. B. durch Aetzlauge, Soda oder Ammoniak grün, durch Boraxlösung grünlichroth; erst bei starker Verdünnung der Boraxlösung bewirkt sie eine etwas mehr grünliche Färbung des Wassers. Nach dem Ansäuern zeigt Borax das bei Borax (p. 551) angegebene Verhalten zu Curcuma und Lakmus. Wird Boraxlösung abgedampft bis sich eine auch nach Umrühren nicht mehr verschwindende Salzhaut bildet, so wird in ein auf 60 bis 80° erwärmtes Gefäss gegossen und in ein auf 60 bis 80° erwärmtes Gefäss gegossen und nach einem Tages bei ganz allmählich auf 60° sinkender

Temperatur ruhig stehend erhalten, so findet man nach Durchstechen der Salzkruste und Abgiessen der Mutterlauge Krystalle der Verbindung $B^4O^7Na^2 + 5OH^2$. Sie geben dem hexagonalen System an, sehen aber regulären Octaedern so ähnlich, dass sie früher als *octaëdrischer Borax* bezeichnet wurden. Sie sind etwas härter und schwerer als der gewöhnliche Borax, springen nicht beim Erwärmen, blähen sich in der Hitze weniger auf und sind daher zum technischen Gebrauche, z. B. beim Löthen, zweckmässiger, pflegen aber im Handel nicht vorzukommen, obschon sie fabrikmässig leicht dargestellt werden können. Bei 100° getrockneter gewöhnlicher Borax leistet in den meisten Fällen die gleichen Dienste.

An warmer trockener Luft, besonders im Sonnenschein, verwittern die Krystalle des rhombischen Boraxes, nehmen jedoch aus feuchter Luft $5OH^2$ auf. Die Auflösung, aus welcher der sogenannte octaëdrische, richtiger *rhomboëdrische Borax* angeschossen ist, gibt bei Abkühlung unter 60° Krystalle des zehnfach gewässerten Salzes.

Rasch erhitzt zerspringt der Borax, gibt unter Aufblähen, ohne sich zu verflüssigen, Wasser ab, wird schwammig, in höherer Temperatur zähflüssig und liefert eine beim Erkalten amorph bleibende Masse von $2,37$ spec. Gew. Dieses „*Boraxglas*“ ist so hart, dass es Flussspat und manche Glassorten mit Leichtigkeit ritzt; es zieht aus der Luft sehr langsaam 10 Mol. Wasser an und löst sich in Wasser träge und ohne Temperaturänderung auf. Das Boraxglas besitzt die in der Technik und der Löthrohranalyse werthvolle Fähigkeit, Metalle oxyde (zum Theil mit bezeichnenden Färbungen) aufzulösen. Ueberschichtet man Natrium in einem Glasröhrchen mit gewässertem Boraxglas, so wird die Mischung beim Erhitzen in einer einfachen Gasflamme durch reducirtes Bor schwarz oder gelblich, ebenso wirkt rother Phosphor, den man mit Boraxglas in einem gemengt mässiger Glühhitze aussetzt.

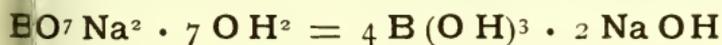
Entwässertes Glycerin nimmt bei 80° sein gleiches Gewicht Borax auf und lässt ihn nur langsam wieder zum Theil auskrystallisiren. In Alcohol ist der Borax nicht löslich; versetzt man seine gesättigte wässrige Lösung mit Weingeist, bis eben eine Trübung einzutreten beginnt, so schießt der Borax in der gewöhnlichen wohl ausgebildeten Formen des monoklinischen Systems an. Dieses findet nicht statt, wenn man die Boraxauflösung vorher mit einer Säure neutralisirt oder übersättigt deren Natriumsalz in Weingeist löslich ist. Die entsprechende Menge Borsäure, welche hierbei in Freiheit gesetzt wird, bleibt in dem verdünnten Weingeist gelöst und verhindert die Abscheidung von Borat.

Ihr alkalischen Beschaffenheit halber vermag die wässerige Boraxlösung Substanzen reichlich aufzunehmen, welche mit Natrium zu verbinden geneigt sind, wie z. B. Kohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, arsenige Säure, Salicylsäure. Beim Erhitzen derartiger Lösungen bemächtigt sich die wässrige Lösung wieder des ihr vorübergehend entzogenen Natriums, das man beim Eindampfen wieder Borax erhält, sofern die Substanz flüchtig genug ist.

Magnesiumsulfat gibt in der Kälte eine klare Mischung mit wässriger Boraxlösung; beim Kochen scheidet sich Magnesiumhydroxyd ab, weil in Folge theilweiser Zerlegung des wässrigen Natriumhydroxyd zur Wirkung gelangt. In der Kälte wird diese wieder aufgehoben und die Flüssigkeit klärt sich auf. Wenn man das Magnesiumsulfat dem Borax gegenüber stehen lässt, so erfolgt selbst bei höherer Temperatur keine wässrige Boraxlösung vermag auch in der Kälte, nicht in der Wärme Magnesiumcarbonat aufzulösen.

Chlorbaryum und Baryumnitrat erzeugt Borax einen Niederschlag, welcher besonders in der Wärme von reichlicher wässriger Baryumsalze wieder aufgelöst wird. Aehnliches Verhalten zeigt der Borax auch den Calciumsalzen gegenüber.

Die Erscheinungen sind bedingt durch den Zerfall des wässrigen Boraxes, welcher unter manigfachen Umständen in Borsäure und Natriumhydroxyd oder neue, diesem letztern ähnlich wirkende alkalische Metaborate zerlegt wird, z. B.:



Da die Borsäure in Weingeist reichlicher löslich ist, als in Wasser, so wird dieser Zerfall des Boraxes durch Verdünnung mit wässriger Auflösung mit Weingeist sehr befördert. Setzt man gesättigte wässrige Boraxlösung mit ein wenig Natriumacetat und färbt die Flüssigkeit durch die eben hinreichende Menge Borsäure oder Essigsäure deutlich roth, so bewirkt Zusatz von Weingeist wieder die blaue Farbe auf der Boraxlösung, welche durch Lakmus blau gefärbt, hierauf bis zur beginnenden Röthung mit Borsäure versetzt und erhitzt wird, nimmt blaue Farbe an und geht in der Kälte wieder roth zurück. Aehnliches Verhalten zeigen auch gewisse neutrale, aber doch auf Lakmus alkalisch wirkende Metaborate, wie z. B. das Natriumacetat.

Silbernitrat wird durch Borsäure nicht verändert; löst man Borax in 30 Th. Wasser auf und lässt zu einem Kubik-

centimeter der Flüssigkeit einen Tropfen neutraler Silberlösung (1,70 Nitrat in 100 Wasser) treten, so scheidet sich Silberborat aus, das sich beim Umschütteln wieder auflöst, ein zweiter Tropfen kann noch ohne bleibende Trübung gesetzt werden, indem die Flüssigkeit sich jedenfalls bei vorsichtiger Erwärmung auf ungefähr 60° klärt. Bringt man sie in die Gasflamme, so tritt beim Aufkochen eine starke Trübung ein, das gelöste Silberborat wird unter Abscheidung Silberoxyd zersetzt. Im durchfallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit blau, im auffallenden braun, so lange nämlich Silberoxyd noch darin schwebt. Fügt man zu der Boraxlösung sofort mehrere Tropfen Silbernitrat und filtrirt den Niederschlag ab, so erhält man eine vollkommen klare Flüssigkeit, in welcher beim Aufkochen auch wieder alkalische Reaction zur Geltung kommt und Abscheidung von Silber aus der geringen Menge des in der Lösung enthaltenen Silberborates bewirkt. Beim Erkalten löst sich dasselbe nicht wieder auf. Es versteht sich, dass hingegen durch wenig Borax überschüssigem Silbernitrat kein Silberoxyd gefällt wird.

Die alkalische Wirkung der Boraxlösung wird also durch die Wärme sowie durch Verdünnung mit Weingeist und Wasser erhöht, was der alkalimetrischen Bestimmung des Boraxes durch Titiren im Wege steht.

In manchen Fällen bleibt diese Alkalinität sehr schwach, so wird z. B. Milchzucker durch kochende gesättigte Boraxlösung nicht braun gefärbt, und Wismuttartrat, das man dieser Mischung beifügt, wird nicht reducirt, während beides eintritt, wenn man den Borax durch Soda ersetzt.

Prüfung. Die Gegenwart der Borsäure wird mittelst der bei derselben erwähnten Reactionen erwiesen; nach Ausfällung der Borsäure durch überschüssige Salzsäure dampft man das Wasserbade zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, dampft nochmals ein und wiederholt dieses Verfahren, alle freie Salzsäure verjagt ist. Hierauf bestimmt man in der Auflösung das durch Natrium gebundene Chlor. 382 Th. Borax nehmen in dieser Weise 71 Th. Chlor auf; liefert die Chlorbestimmung hiermit in genügendem Einklange stehende Zahlen, so liegt darin die beste Gewähr für die Reinheit des Salzes. Zur Bestätigung dient die Bestimmung des Wassergehalts, welche auch mit Rücksicht auf den rhomboëdrischen Borax auszuführen ist, der nur 30,8 pC Wasser enthält. Der grösseren Gleichmässigkeit wegen ist derselbe vom pharmaceutischen Brauche auszuschliessen.

Um den Wassergehalt zu beurtheilen, genügt es, eine geringe Menge Boraxkrystalle, ungefähr 2 g, während eines warmen Wasserbade zu trocknen. Bei richtiger Beschaffenheit verlieren sie, ohne beträchtlich zusammenzusintern, rasch die Hälfte ihres Wassers; erst bei 130° beträgt nach mehreren Tagen die Gewichtsabnahme allmählich bis 37 pC. Der natürliche Borax gibt im Wasserbade kaum einige procente ab, bei 130° nur sehr langsam, ungefähr

Um den gesammten Wassergehalt zu bestimmen, trocknet man Borax im Wasserbade und trägt ihn nach und nach in einen geräumigen bedeckten Platintiegel, den man jedesmal zu Schmelzen des Boraxes erhitzt, so dass zuletzt die ganze Menge in ruhigen Fluss gelangt.

Die Abwesenheit der Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure wird nach Zusatz von Salpetersäure zu der wässerigen Lösung dargethan und letztere endlich auf Salpetersäure und Phosphorsäure geprüft. Mischt sich die gesättigte Boraxlösung in der Kälte klar mit Magnesiumsulfat, so ist Phosphorsäure schon ausgeschossen.

Auf Kalium kann aus den bei Boraxweinstein (§ 236) erwähnten Gründen nicht sogleich durch Weinsäure geprüft werden. Man muss sich dazu des Platinchlorids bedienen oder die Boraxlösung mit Salzsäure wiederholt eindampfen, dem Rückstande mit Weingeist die Borsäure entziehen und endlich das Cornatrium in Wasser gelöst mit Weinsäure prüfen.

Is der Borax, wie so häufig, durch organische Substanzen verunreinigt, so erhält man beim Umkrystallisiren eine braune Mutterlauge, welche nach dem Eindampfen gefärbten Borax zurücklässt, der sich in der Glühhitze schwärzt.

Geschichte. Das vermuthlich aus der griechischen in die lateinische Sprache übergegangene, nicht genauer zu erklärende Wort *Borax* oder *Baurach* wurde, wie es scheint, von den lateinischen Chemikern des frühern Mittelalters mehreren in der Natur vorkommenden krystallisirten Salzen beigelegt, z. B. dem unserm heutigen Borax auch wohl der Soda, dem Salpeter und Salmiak. Doch ist nicht zu bezweifeln, dass unter diesen Namen Borax der Tinkal aus Hochasien im XII. Jahrhundert durch die Venetianer nach Europa kam und dass der z. B. B. VALENTINUS im XV. Jahrhundert genannte *Venetianische Borax* raffinirter Tinkal war. Die Venetianer beseitigten die oben schon erwähnten Unreinigkeiten des Boraxes durch Glühen desselben für sich oder mit etwas Salpeter oder wohl durch Kochen des Tinkals mit Kalkmilch. Zu An-

fang des XVI. Jahrhunderts, vermuthlich schon früher, wie auch in Antwerpen Tinkal raffinirt. 1748 zeigte BARON (s. eschichte der Borsäure), wie der Borax aus seinen Bestandtheilen zusammengesetzt werden könne, aber die erste Fabrik zur Herstellung desselben, aus toscanischer Borsäure, wurde erst durch PAYEN und COSTA in Paris errichtet.

§ 227. MONONATRIUMCARBONAT. — NATRIUM BICARBONICUM.

Vorkommen. Die an Kohlensäure reichen Mineralquellen (Säuerlinge) pflegen dieses Salz, doch höchstens bis zu ungefähr $\frac{1}{2}$ pC zu enthalten. Zu den berühmtesten gehören die Wässer von Vichy im nördlichen Theile des vulkanischen Gebietes der Auvergne und Bilin im nordwestlichen Böhmen. $\frac{3}{5}$ des dampfungsrückstandes des Biliner Wassers bestehen aus CO_3 .

Bildung. Das Mononatriumcarbonat, auch doppelt kohlensaures Natrium, primäres Natriumcarbonat oder Bicarbonat genannt, entsteht leicht aus den andern Natriumcarbonaten durch Aufnahme von Kohlensäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser. Löst man z. B. Soda in 2 Th. Wasser und bringt damit die Lösung zu schütteln eine wässrige Säure zusammen, so entweicht ein Theil des Kohlensäureanhydrides und der andere verbindet sich mit dem Dinatriumsalze und krystallisirt als Mononatriumcarbonat, welches weniger löslich ist.

Darstellung. Man breitet verwitterte Soda in dünner Schicht auf Schalen oder Hürden in Räumen aus, denen Kohlensäure durch Zersetzung von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit zuführt, oder man benutzt die Kohlensäure, welche sich durch Gärungsprocesse entwickelt oder dem Erdinnern entströmt. Dieselbe wird unter Erhitzung aufgenommen wobei auch eine theilweise Verflüssigung eintritt, sofern die Verwitterung der Soda nur unvollständig durchgeführt worden war. Das in Freiheit gesetzte Krystallwasser fliesst mit einem grossen Theil der fremden Salze und etwas Mononatriumcarbonat beladen ab und findet leicht wieder Verwendung. Das Mononatriumcarbonat wird schliesslich im Kohlensäureström bei 40° getrocknet.

Der Verbrauch dieses Salzes beschränkt sich wesentlich auf die Pharmacie, so dass es im Vergleiche zur Soda nur eine verschwindende Menge dargestellt wird.

<i>Zusammensetzung.</i>		C	12	14,3		oder	
	3 O	48	57,1			(a)	
	Na	23	27,4	Na OH	40		47,6
	H	1	1,2	CO ²	44		52,4
	C O³ Na H	84	100,0		84		100,0

oder

	(b)				(c)		
C O ³ Na ²	106	63,1	Na ² O	62	36,9		
C O ³ H ²	62	36,9	2 C O ²	88	} 63,1		
			O H ²	18			
2 C O³ Na H	168	100,0		168	100,0		

Eigenschaften. Ruhig aus mit Säure versetzter Soda-krystallisierend bildet das Salz grosse monoklinische in grösserem Masstabe dargestellt meist krystallinische von 2,22 spec. Gew. bei 16°, ist also erheblich dichter als Soda. Es schmeckt und reagirt schwach alkalisch, verjodet jedoch z. B. Curcuma nicht. Es geht allmählich, bedes wenn es in gepulvertem Zustande ausgebreitet wird, als 627 erwähnte Pyrocarbonat oder Sesquicarbonat über, sernatürliche Ablagerungen in solcher Art entstanden sein

Erwärmt man das gepulverte Mononatriumcarbonat in Luftströme auf 100°, so verliert es sehr bald 36,9 pC Kohlensäureanhydrid und Wasser, entsprechend der obigen Rechnung nach (b). Feuchtes Salz erleidet noch leichter in der Kälte allmählich diese Umwandlung in Dinatriumcarbonat und die Auflösung gibt, besonders in der Wärme, leicht Kohlensäure ab.

Bei 0° löst sich das Salz in 14,5 Th. Wasser, bei 15° in 10, bei 50° in 6,9, wobei sich jedoch schon Dinatriumcarbonat bildet, indem sich Kohlensäure selbst bei 14° zu entwickeln beginnt. Die Auflösung des Bicarbonates verhält sich in mehrerer Hinsicht anders als die der Soda. Magnesiumsalze z. B. werden durch letztere sogleich, durch Sesquicarbonat (Pyrocarbonat) erst nach einiger Zeit, durch die Lösung des Bicarbonates in der Kälte gar nicht gefällt.

Als Sublimatlösung wird durch Sodalösung Quecksilberoxychlorid und Oxyd als braunes Pulver gefällt, durch Bicarbonat doch entsteht rothes krystallinisches Oxychlorid (siehe Sublimat § 283), wenn Sublimat und Mononatriumcarbonat in den Verhältnissen ihrer Moleculargewichte zusammenkommen. In Wasser aber bildet sich auch eine farblose in Wasser und in kochendem Bicarbonat etwas lösliche Doppelverbindung, ver-

muthlich ein Mercuri-Natriumcarbonat, immerhin unter weichung eines Theiles der Kohlensäure. Wenn also sehr Bicarbonat mit wenig Sublimat zusammengebracht wird, bildet sich hauptsächlich, besonders bei angemessener dünnung nur diese Doppelverbindung, d. h. es entsteht kein Niederschlag oder eine weissliche Trübung, und erst erscheint rothes Oxychlorid, indem auch die Lösung sich r. Nur das reine Bicarbonat verhält sich so; Beimischung Aetznatron, Chlornatrium und Natriumsulfat verändern die Reaction in verschiedener Richtung. Namentlich entstehen rothbraunen Quecksilberoxychloride viel früher bei Gegenwart der andern Natriumcarbonate.

Prüfung. Diese ist zunächst auf die bei der Soda erwähnten Verunreinigungen zu richten, wobei namentlich Abwesenheit von Chlornatrium, so wie von Ammoniak zu dem ist; stammt das Präparat aus dem bei Soda erwähnten Ammoniak-Soda-Process, so ist ein Gehalt an Ammoniumcarbonat leicht möglich. Man erwärmt hierauf das Salz langsam zu gelinder Glühhitze; um den Gewichtsverlust zu bestimmen, welcher wie schon erwähnt 36,9 pC betragen mit wenn das Bicarbonat völlig rein von Soda oder Sesquicarbonat ist. Im kleinem Masstabe lässt sich dieses wohl erreichen, wenn Krystalle des Bicarbonates rasch mit Weingeist abgewaschen und sogleich nach dem Abdunsten des Alcohols abgedunstet werden. Bei der Neigung der Kohlensäure, aus dem Bicarbonat zu entweichen, ist es aber begreiflich, dass ein höherer Rückstand des fabrikmässig bereiteten Salzes immer höher ausfallen wird, da sich unvermeidlich durch Abdunstung der Kohlensäure etwas Dinatriumcarbonat bildet. Dasselbe trägt erfahrungsgemäss nicht leicht weniger als etwa 3 pC eine Menge, welche der Verwendbarkeit des Salzes in der Pharmacie keinen Eintrag thut. Zu verwerfen ist nur ein Bicarbonat mit höherem Gehalte an Dinatriumcarbonat (neutralem Carbonat). Durch empirische Versuche ist festgestellt, dass ein Gehalt von mehr als 3 pC sich in folgender Weise erkennen lässt. Man löst 2 g des zu prüfenden Bicarbonates durch Einsenken in 30 g kalten Wassers ohne zu schütteln in einem verschlossenen Glase auf und giesst die Flüssigkeit zu einer klaren Lösung auf Auflösung von 0,125 g Sublimat in 5 cc Wasser, worauf in den nächsten drei Minuten nur eine weissliche Trübung, nicht ein rother Absatz erscheinen darf. Letzterer würde den Sodagehalt der Waare bei mehr als 3 pC sogleich herbeigeführt. Diese Probe ist nur zulässig, wenn die Waare von Chlornatrium ist, denn letzteres verhindert die Entstehung gelber oder rother Niederschläge im Sublimat.

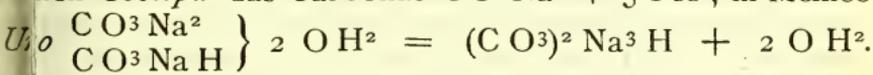
Ein weitem Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Bicarbonats erwähnt die Bestimmung seines Kohlensäuregehaltes durch Lösung einer gewogenen Menge in einem dazu geeigneten Reagenten oder auch nach der bei Kalium carbonicum angegebene Methode mit Kaliumdichromat im Tiegel. Der Gewichtswert soll, im ersteren Falle, nach der oben aufgestellten Berechnung (a) 52,4 pC betragen, wird aber aus den eben erwähnten Gründen diese Zahl nicht leicht erreichen. Im zweiten Falle werden, nach Rechnung (c), an Kohlensäure und Wasser verdunstet.

Ein sonst richtig beschaffenes Salz, das die Sublimatprobe enthält, kann durch Befeuchten mit kohlensäurereichem Wasser, Auswaschen mit Weingeist und rasches Trocknen auf Filterpapier bei 17 bis 20° verbessert werden.

Geschichte. Das Mononatriumcarbonat ist 1801 von J. B. ROSE dem Jüngern entdeckt worden; er gab an, es sei zusammengesetzt aus 37 pC Natron, 49 Kohlensäure und 14 Wasser.

8. DINATRIUMCARBONAT. — NATRIUM CARBONICUM.

Vorkommen. Natriumcarbonat kommt in sehr vielen Mineralwässern vor, meist in Form von Monocarbonat. Unter günstigen Umständen wittert Natriumcarbonat auch an Mauern und in vielen sehr regenarmen Gegenden finden sich ansehnliche Efflorescenzen desselben. So z. B. in der argentinischen Provinz Catamarca am Ostabhange der Cordilleren unter dem Namen *Collpa* das Carbonat $\text{CO}_3\text{Na}^2 + 3\text{OH}^2$, in Mexico



Trona (Na-tron) am ehemaligen Nilarme im westlichen Theile des Deltas und viele ähnliche Ablagerungen bei Szegedin in Ungarn, in Tibet, in Ostindien, in Fezzan und Bornu in Nordafrika, in Californien, in Wyoming, welche an Ort und Stelle zum Waschen benutzt werden. Dieselben sind aufzufassen als Gemenge von Mononatriumcarbonat mit Dinatriumcarbonat, dessen Wassergehalt wenig beständig ist. Ein solches Salz, z. B. $\text{CO}_3\text{NaH} + \text{CO}_3\text{Na}^2 + 2 \text{OH}^2 = \text{C}_3\text{O}^8\text{Na}^4 + 3 \text{OH}^2$ lässt sich auch ableiten von einer hypothetischen Polykohlensäure der Pyrokohlensäure $\text{C}_3\text{O}^8\text{H}^4$ (p. 558).

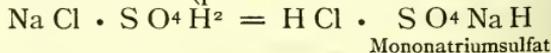
In der Pflanzenwelt ist das Kalium bei weitem mehr verbreitet als das Natrium, aber gewisse Pflanzen, besonders aus der Familie der Chenopodiaceen im weitern Sinne, welche in

der Nähe des Meeres wachsen, besitzen die Fähigkeit, Natrium anzueignen und in Salze organischer Säuren zu wandeln. Die Asche derartiger Pflanzen ist daher sodaartig und zwar sogar in höherem Grade, als die der eigentlichen Meer selbst bewohnenden Tange. Solche an Natriumcarbonat mehr oder weniger reiche Aschen mit 4 bis höchstens 30 pC dieses Salzes wurden früher an den atlantischen Küsten Europas und in den Mittelmeerländern, besonders unter den Namen *Barrilla*, *Salicor* und *Blanquette*, in einiger Menge dargestellt; jetzt höchstens noch in untergeordnetem Masstabe in Sardinien, Marocco und den Salzsteppen Hochasiens, welche auf weiten Strecken ebenfalls mit jener Chenopodiaceenflora bedeckt sind.

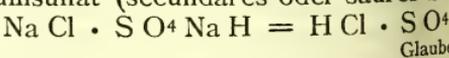
Darstellung. Die Fabrication der Soda besteht aus folgenden Operationen:

- I. *Sulfatbildung*, nämlich Zersetzung des Kochsalzes in Schwefelsäure.
- II. Umwandlung des Natriumsulfates in *Rohsoda*.
- III. *Auslaugen* der Masse.
- IV. *Eindampfen* der Lauge, Aussoggen des *Sodasalzes*.
- V. *Calciniren* des *Sodasalzes*.
- VI. *Darstellung* der *Sodakristalle*.

I. Das Kochsalz wird in grossen gusseisernen Schalen oder wenn eisenfreie Soda verlangt wird, in Bleipfannen in hoher Temperatur mit der zur Zersetzung hinreichenden Menge Schwefelsäure (Kammersäure p. 514) übergossen, wodurch zuerst Mononatriumsulfat (primäres oder saures Natriumsulfat) entsteht:



Dieses wird weiterhin in eine direct durch die Flammen geheizte Muffel aus Backsteinen geschafft und bei starker Hitze die vollständige Umwandlung alles noch vorhandenen Chlornatriums in Dinatriumsulfat (secundäres oder saures Glaubersalz) erreicht:



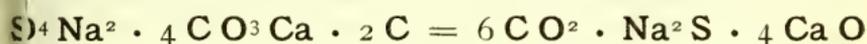
Die von der Muffel abziehenden Feuergase erwärmen die Zersetzungspfannen; Muffel und Pfannen stellen den „Sodaofen“ dar.

Die entweichende Salzsäure wird möglichst vollständig, bis ungefähr 5 pC, in der § 188 angedeuteten Weise aufgefangen, um sie zu verwerthen und die Verschlechterung der Atmosphäre zu vermeiden.

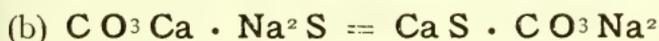
Die Sulfatbildung kann auch nach einem noch wenig verbreiteten Verfahren bei Rothglut durch Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf erreicht werden:



Das Sulfat wird in Carbonat umgewandelt, indem man fein gepulvertem Kalkstein und Kohle innig gemengt einen Fluss, nicht zum eigentlichen Schmelzen bringend, erhitzt. Die Erhitzung geschieht entweder in Flammenöfen oder in eisernen, ausgemauerten Cylindern. Hierbei vollziehen sich im wesentlichen folgende Reactionen, welche zum Theil gleichzeitig in einander greifen. Zunächst entsteht Schwefelnatrium und Calciumoxyd:



An andern Stellen, wo noch Calciumcarbonat vorhanden ist, bildet sich dasselbe wieder, wirkt das leicht schmelzbare Schwefelnatrium darauf ein und bildet Schwefelcalcium. Es da:



Wenn sich die Temperatur der Masse erhöht, entwickelt sich statt des nach Gleichung (a) auftretenden Kohlenoxyds vielmehr Kohlenoxyd:



Die aus der Schmelze hervorbrechenden blauen Flämmchen des Kohlenoxydes bekunden die richtige Beendigung des Schmelzprozesses, dessen Verlauf sich ohne Zweifel nicht so ganz einfach nach den obigen drei Gleichungen vollzieht, welche immerhin die wesentlichen Ergebnisse zur Anschauung bringen. Unter andern treten z. B. auch Ammoniak und Natriumsulfocyanat in beträchtlicher Menge auf.

Esst man die Gleichungen (a) und (b) nach ihren Endgliedern zusammen, so erhält man als einfachsten Ausdruck die Sulfatbildung:



Hiernach müssten die Rohstoffe in folgendem Gewichtsverhältnisse zur Einwirkung gebracht werden:

	SO_4Na^2	CO_3Ca	
(α)	142	100	2
In Wirklichkeit kommen Sätze wie z. B. die beiden in zwei grossen deutschen Fabriken eingeführten zur Anwendung:			
(β)	540	540	220
(γ)	150	160	60
Die ursprüngliche Vorschrift LEBLANC's lautete	100	100	50

In den oben sub II erwähnten drehbaren Öfen hat die Beschickung nach den an der Spitze stehenden Vorschriften (α) bewährt. Gegen Ende der Operation setzt man 142 Th. Sulfat noch 14 Th. Kalk zu, wodurch die Rohmasse die zur Auslaugung günstigste Consistenz erhält und doch aus dem Drehofen zum Ausfliessen gebracht werden kann. In 24 Stunden liefert ein solcher 50 000 kg.

Die Beschickung (β) gibt 800 kg, die dritte (γ) 240 kg Schmelze (Rohsoda). Als Rohmaterial dient jede beliebige Kalkstein und Coke oder Steinkohle, sofern ersterer doch nähernd rein ist und letztere nicht viel über 6 pC Asche enthält. Das Sulfat muss fast neutral und nahezu frei von Kalksalz sein.

Die poröse, grau röthliche, nach dem Erkalten steinharte Masse besteht in Procenten annähernd aus: Soda 50, Schwefelcalcium 30, Calciumoxyd 10, während ungefähr 10 Procent auf Calciumcarbonat, Eisenoxyd, Chlornatrium, Kieselsäure, Kohle und andere Verunreinigungen fallen, welche theilweise aus den Rohmaterialien und den Ofenräumen stammen und theilweise bei Entstehung der Masse entstehen. Die Bestandtheile der Masse sind in Berührung mit der Luft zu Veränderungen und Umsetzungen sehr geneigt, man lässt ihr aber hauptsächlich nur zur Wasseraufnahme Zeit, indem der Uebergang des Aetzkalkes in Ca(OH)^2 die Lockerung der Masse in zweckmässiger Weise begünstigt, schreitet nach 2 bis 3 Tagen zur Auslaugung der in faustgroßen Stücken zerschlagenen Masse.

III. Weitere Veränderungen gehen in dem Gemenge vor, welches die Rohsoda darstellt, wenn dasselbe mit Wasser in höherer Temperatur längere Zeit in Berührung bleibt und die Umsetzungen erfolgen vorherrschend auf Kosten des allein vorhandenen Bestandtheiles, des Natriumcarbonates, das in Schwefel

übergeht. Die Industrie hat daher mit der äussersten Sorgfalt ein höchst vollkommenes Auslaugesystem ausgebildet, bei 30 bis 40° eine rasche und vollständige Eröffnung des Materiales zu Stande bringt. Die Auslaugeschichten sind eiserne, mit innerem Siebboden versehene Bottiche, welche unter einander durch vom Boden der einen an die Oberfläche der folgenden tretende Röhren verbunden sind. In jeder Bottiche durchsickert das Wasser die Sodaschicht und sammelt sich als reichhaltige Lösung unter dem Siebboden, wo sie durch nachfliessendes Wasser in einen zweiten Bottich gedrückt wird und sich hier weiter bereichert. Im letzten Bottich wird schliesslich eine gesättigte Sodalösung anlangend nach dem Abziehen eine noch lange nicht erschöpfte Rohsoda zurücklassen.

Diese wird nun mit einer schon etwas reichhaltigen Lauge behandelt, was dadurch ermöglicht wird, dass man die Bottiche des ganzen Systems nach Erforderniss in jeder Richtung miteinander in Verbindung bringen kann. Nachdem die Lauge die betreffende Salzmasse ausgezogen hat, wird dieselbe weiter durch die nächsten Sodaschicht zugeführt, um schliesslich gesättigt anlangend, wo sie abgezogen wird. Das ganze systematische Verfahren läuft also darauf hinaus, Wasser oder eine weiche Lösung auf in der Erschöpfung begriffenes Material umgekehrt reichhaltigere Lösungen auf reichhaltigere Schichten einwirken zu lassen. Es gelingt in dieser Art, mit möglichst wenig Wasser in kürzester Zeit alle Soda auszuziehen.

Bei dieser Arbeit entsteht durch die Einwirkung des Calciumhydrates aus dem Natriumcarbonat Aetznatron und das Schwefelcalcium tritt zur Bildung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium.

Das Aetznatron begünstigt sehr die Bildung eines in der Lösung zum Theil mit grüner bis bräunlicher Farbe löslichen Schwefelcalciums ($\text{Fe}^2 \text{S}^4 \text{Na}^2 + 4 \text{OH}^2$?), welches die Sodalösung sehr unzulässig verunreinigt.

Die Verminderung des Carbonates tritt ferner ein, wenn das Schwefelcalcium der Rohsoda bei längerem Liegen derselben in Sulfat übergeht und sich nun mit Soda umsetzt:
 $\text{Ca} \cdot \text{CO}_3 + \text{CO}_3 \text{Na}^2 = \text{Ca} \cdot \text{SO}_4 + \text{CO}_3 \text{Na}^2$

Die Vermeidung dieser Verluste möglichst zu verringern, ist eines der Ziele jenes systematischen, von JAMES SHANKS erdachten Auslaugungsverfahrens. Die Durchführung desselben bleiben ungefähr 60 pC der Rohsoda als Rückstand zurück, worin über $\frac{3}{4}$ des in Form von Schwefelsäure zur Sodafabrication verwendeten Schwefels enthalten sind. Die Verwerthung dieser in grossen Fabriken in beträchtlicher Menge angehäuften *Sodarückstände*, besonders die

Wiedergewinnung des Schwefels, ist daher eine sehr wichtige Frage geworden, die noch in der Lösung begriffen ist.

IV. Die Lauge wird in grossen flachen Kesseln durch darhinziehendes Feuer (oberschlägige Feuerung, four à feu versé) eingekocht, die an der Oberfläche entstehende Salz herausgeschafft und neue Lauge nachgefüllt. Durch das „Aussoggen“ wird zunächst etwas Sulfat beseitigt, das nicht Soda verwandelt worden war oder, wie eben erwähnt, durch Rückbildung entstanden sein konnte. Nachher scheidet Sodasalz $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{OH}^2$ aus, bei gewissen Stufen der concentration begleitet von Chlornatrium, wenn dergleichen in Rohsoda vorhanden war. Die schliesslich zurückbleibende Lauge (sofern nicht zur Trockne verdampft wird) durch Natriumeisensulfid dunkel braunroth gefärbt, daher *Rothlauge* genannt, enthält hauptsächlich Natriumhydroxyd und Schwefelnatrium neben Carbonat.

Man dampft auch wohl die Lauge in beckenförmig tiefsten Flammenöfen sofort zur Trockne ein und calcinirt im gleichen Ofen, so dass weder ausgesoggt noch Mutterlauge erhalten wird. Das Product enthält dann bis 24 pC Natriumcarbonat.

Das Sodasalz wird entweder in dieser Form verkauft oder calcinirt und raffinirt und die Rothlauge auf Aetznatron (§ 229) oder noch weiter auf Soda verarbeitet. In letzterem Falle filtrirt man die Lauge durch einen Cokethurm, in welchem ein Kohlensäurestrom begegnet, wobei denn auch das untererwähnte Schwefeleisennatrium in zurückbleibendes Schwefeleisen und in lösliches Schwefelnatrium zerlegt wird und letzteres alsbald in Hyposulfit (p. 600) übergeht.

V. Durch mässiges, nicht bis zur Schmelzung getriebenes Glühen des ausgesoggtten Salzes erhält man die calcinirte Soda, wasserfreies Dinatriumcarbonat CO^3Na^2 , begleitet etwas Sulfat und Sulfit, welche beim Glühen aus dem Schwefelnatrium entstehen. Aetznatron, welches ebenfalls mit dem Sodasalz übergehen kann, wird beim Calciniren zum Theil in Carbonat, beträgt aber doch oft 10 pC der calcinirten Soda.

§ 229.

VI. Für manche Zwecke, wie namentlich auch für pharmaceutische Verwendung ist krystallisirte Soda erforderlich. Man löst die calcinirte Soda in ungefähr dem doppelten Gewichte heissen Wassers auf, lässt in gusseisernen Kesseln

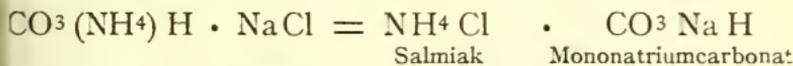
staisiren, zieht die Mutterlauge ab und löst die ganze Kruste durch Ausstampfen. Nach dem Abtropfen wird rasch, am besten vermittelt der Centrifugalmaschine, jedes Stück in einer 15 bis 18° nicht übersteigenden Temperatur gekühlt und alsbald verpackt.

Unter den verschiedenen Formen des neutralen Natriumcarbonates ist die krystallisirte Soda die theuerste und wird von der Industrie weniger angewendet, weil ihr Wasseralt die Frachtkosten sehr erhöht. Für pharmaceutische Zwecke gibt die grössere Reinheit den Ausschlag, so dass hier teilweise die umkrystallisirte Soda in Betracht kommt. In vielen Fällen lässt sich calcinirte Soda vortheilhafter anwenden, die Verunreinigungen derselben oft nicht störend wirken.

Die Production der Soda in Europa darf auf mehr als 100 Millionen Kilogramm jährlich angeschlagen werden, wovon England die Hälfte liefert.

Andere Methoden der Sodabereitung.

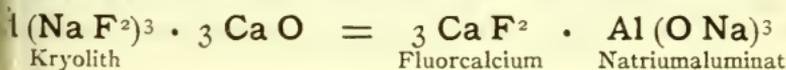
In der Absicht, hauptsächlich die Schwefelsäure zu ersparen, lässt man die Umwandlung des Kochsalzes in folgender Art geschehen. In einer concentrirten Auflösung von Ammoniak, welche durch Destillation von Gaswasser zu erhalten ist, wird Natrium aufgelöst und durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck Mononatriumcarbonat ausgefällt, während Salmiak in dem angegriffenem Kochsalz gelöst bleibt:



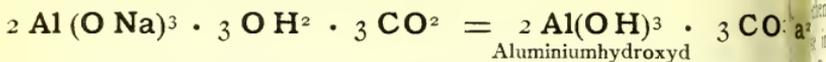
Als durch Centrifugalmaschinen getrennte Mononatriumcarbonat wird gekocht oder geglüht, um Soda und Kohlenwasserstoffe zu liefern, welche letztere immer wieder in obiger Weise abgetrennet wird. Aus der Mutterlauge lässt man das Kochsalz durch vollständige Krystallisiren, führt es gleichfalls wieder in den Kreis der Fabrication zurück und gewinnt weiterhin durch Lösung den Salmiak oder verarbeitet sie auf Ammoniak.

Im Jahr 1838 in England aufgetauchte, dann 1854 und 1873 in Frankreich und Belgien wieder aufgenommene *Ammoniak-alkalische Process* ist noch in endgültiger Ausbildung begriffen. Statt des Chlornatriums hat man auch wohl Natriumnitrat oder Natriumsulfat der Sodaöfen herbeigezogen.

Nach der Kryolith (§ 305) kann zur Sodabereitung dienen, wenn man ihn gepulvert und mit Kreide oder Kalk glüht:



Die letztere mit Wasser in Lösung gebrachte Verbindung durch Kohlensäure zersetzt, liefert neben Thonerde sehr Soda:



Die Thonerde hält jedoch hartnäckig einen Theil der zurück und die ganze Methode leidet an der immer nur beschränkten Zufuhr des Kryoliths. Nur in der Fabrik Natana bei Pittsburgh in Pennsylvania werden sehr grosse Mengen desselben verarbeitet.

§ 230.

Zusammensetzung der Soda.

2 Na 46	}	106	37	oder	Na ² O 62
C 12					CO ² 44
3 O 48					10 OH 180
10 O H ²	180	63			286
CO³ Na² + 10 OH²	286	100			

Eigenschaften. Die mit vollem Wassergehalte krystallisierte Soda tritt in grossen monoklinischen Krystallen von 1,440 Gew. bei 15° auf. Erwärmt man sie im geschlossenen Reagenzglas auf 34°, so theilen sie sich in das Salz CO³Na² (welches sich krystallinisch absetzt, und eine oft längere Zeit flüssig vorharrende Lösung, aus welcher sich auch wohl als Carbonat CO³Na² + 5 OH² ausscheidet. In trockener Luft von 12,5° verliert die Soda rasch 5 OH²; von 34° ab, so wie über kräftig wasserentziehenden Substanzen gibt die Soda 9 OH² = 56,6 Procent ab. Das zurückbleibende Carbonat CO³Na² OH² verliert ohne zu schmelzen das Wasser von 80° ab. Entwässertes Salz zieht aus feuchter Luft unter allmählich wieder 10 OH² an.

Wasserfreies Natriumcarbonat (Dinatriumcarbonat) löst sich unter Wärmeerzeugung, die Sodakrystalle unter Abkühlung in Wasser; 1 Th. der letztern wird bei 0° von 4,6, bei 1,58, bei 38° von 0,087 Theilen Wasser aufgelöst; in höherer Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Beim Einkochen der Auflösung scheidet sich das Salz CO³Na² OH² (Sodasalz) ab. Mit Soda gesättigtes Wasser kocht bei 104°, 1 Th. des Salzes ist dann gelöst in 0,18 Th. Wasser, oder 100 Th. Lösung halten 84 Th. Soda. Die Lösungen schmecken stark alkali-

Mäht man 40 Th. gepulverter Soda in 100 Th. Wasser $0,7^{\circ}$, so sinkt das Thermometer auf $1,6^{\circ}$.
 entwässertes Dinatriumcarbonat schmilzt leichter als das
 schmelzende Kaliumsalz; noch leichter schmelzen beide, wenn
 sie im Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammen
 e. Bei sehr anhaltendem Glühen des Natriumcarbonates
 it es ein wenig Kohlensäure, besonders wenn gleichzeitig
 sardampf darüber streicht, auch bei Gegenwart von Eisen-
 d. Durch Schwefel wird das Natriumcarbonat erst bei
 o. angegriffen, das Kaliumcarbonat (vergl. Schwefelkalium)
 v. l. niedrigerer Temperatur.

Gereinigte Soda. Natrium carbonicum purum.

ollen der Soda die letzten Spuren anderer Salze ent-
 worden, welche noch in den grossen Krystallen enthalten
 önnen, so löst man 3 Th. derselben in 1 Th. Wasser
 o bis 38° auf und befördert das Krystallisiren der filtrirten
 lnden Lösung durch Umrühren. Die so erhaltenen kleinen
 steile sind leicht von der Mutterlauge zu trennen und mit
 r gesättigten Auflösung von reinem Natriumcarbonat aus-
 waschen, bis das Filtrat sich frei von Schwefelsäure, Salz-
 e und anderen bei der Prüfung der Soda zu beachtenden
 eigkeiten erweist.

Zu analytischen Zwecken stellt man auch wohl Dinatrium-
 carbonat dar, indem man reines Bicarbonat glüht oder seine
 Lösung anhaltend kocht.

Entwässertes Natriumcarbonat. Natrium carbonicum dilapsum.

Die Krystalle $\text{CO}_3\text{Na}^2 + 10\text{OH}^2$ der gewöhnlichen Soda
 des gereinigten Präparates verlieren $\frac{9}{10}$ ihres Krystall-
 wassers rascher in trockener Luft von 30° bis 34° , als wenn man
 es bei 34° bis 38° zur Verflüssigung bringt. Es ist einfacher,
 als zerkleinerten Krystalle nur durch Verwitterung an
 einer Stelle zu entwässern, als auf dem Feuer. Treibt
 man das Austrocknen bis zum Verluste von $56,6$ pC, so er-
 hält man das schon erwähnte Salz $\text{CO}_3\text{Na}^2\text{OH}^2$, was aber
 eine Zeit in Anspruch nimmt. Für Zwecke der Receptur,
 wo das entwässerte Natriumcarbonat dienen soll, genügt
 wenn 50 pC Wasser beseitigt sind; das Pulver muss in
 nicht verschlissenden Gefässen aufgehoben werden.

§ 231.

Prüfung. Bei vielen pharmaceutischen Verwendungen die geringen in der calcinirten und in der krystallisirten vorhandenen Mengen von Sulfat und Chlorür ohne Nachtheil wohl aber ist die Gegenwart von Hyposulfit und Schwefelnatrium Na^2S zu beanstanden. Letzteres erzeugt mit Salzen oder Silbersalzen sofort schwarze Niederschläge, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Natriumhyposulfit (Thiosulfat) ist mit Hülfe der zahlreichen, so höchst eigenthümlichen Reactionen (§ 220), welche es darbietet, leicht zu erkennen. Dasselbe ist reichlicher löslich als das Natriumcarbonat, so wäre es vorzugsweise in den Mutterlaugen aufzusuchen, wenn man es zu prüfende Soda krystallisiren lässt.

Aus arsenhaltigen Rohstoffen kann Arsen in die Soda übergeführt werden, daher auch die Abwesenheit desselben durch aller durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle festzulegen ist.

Auf Aetznatron wird in derselben Weise geprüft wie auf Kaliumcarbonat (§ 252) auf Aetzkali.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Soda wird wegen ihrer Neigung zum Verwittern in der Regel etwas mehr als 37 pC Rückstand ergeben. Man muss die Krystalle erst wittern lassen und dann schwach glühen. Würde man sie weiter rasch glühen, so fiel das Resultat möglicherweise wegen der Bildung von Natriumhydroxyd ungenau aus. Eine quantitative Untersuchung der Soda kann weiterhin in der Kaliumcarbonat angeführten Weise geschehen.

Das reine Natriumcarbonat darf keine Spuren der oben angedeuteten Verunreinigungen enthalten und mag ausserdem auch auf Sulfocyanat (Rhodannatrium) geprüft werden; die Salzsäure angesäuerte Lösung darf nicht roth werden, wenn man verdünnte Eisenchloridlösung zutröpfelt. Ferrocyanat würde mit Eisenchlorid eine blaue Fällung veranlassen. Ammoniumsilicate, Thonerde und Calciumcarbonat können besonders in calcinirter Soda vorkommen; Kieselsäure scheidet sich oft ab, wenn die concentrirte Sodalösung mit Säure neutralisirt eine Zeit stehen bleibt; Calciumcarbonat ist in Soda nicht ganz unlöslich.

Geschichte. Das in der alten Welt unter dem Namen *natrum* bekannte Salz war nicht Salpeter, sondern Natriumcarbonat oder auch wohl Pottasche.

Bei den Arabern des frühern Mittelalters war auch *Alkali*

bedeutend und bezog sich gewöhnlich auf die Absätze der ägyptischen Natronseen oder die Asche der natronhaltigen Strandpflanzen. Einer jener arabischen Chemiker, im VIII. Jahrhundert, nannte die Substanz zuerst auch andere Baurach (siehe Geschichte des Boraxes). Bis in das XII. Jahrhundert bedeuteten Kali und Soda das gleiche, was die Chemiker des Binnenlandes „Soda“ aus Weinstein oder Asche der Landpflanzen bereiteten.

SAHL erkannte 1702, dass die im Kochsalze enthaltene Base vom Kali verschieden sei und DUHAMEL DU MONCEAU erbrachte 1736 den vollgültigen Beweis dafür und für die Identität der Basen im Kochsalze, Borax und der Asche der Meerespflanzen. Man bezeichnete nun das Natron als Kochsalzbasis, oder der Natron, oder nach MARGGRAF (1759) als mineralisches Alkali; derselbe machte schon auf die Färbungen der Pflanzen aufmerksam, welche Kali und Natron hervorrufen.

BERGMAN unterschied 1782 sehr scharf Potassium und Natrium, wofür die Franzosen 1787 die Ausdrücke Potasse und Soda einführten, die Deutschen nach KLAPROTH's Vorgange die Bezeichnungen Kali und Natron (vgl. 462).

Nachdem festgestellt war, dass letzteres im Kochsalze vorkommt, wurde darauf Bedacht genommen, dieses in Soda umzuwandeln; bezügliche Vorschläge und Versuche wurden schon von DUHAMEL, MARGGRAF 1759, HAGEN 1768, SCHEELÉ in München ändern gemacht, und 1775 setzte die Pariser Academie dafür einen Preis aus. 1777 begannen schon in Frankreich, bald auch in England, praktische Versuche über Sodafabrication in grösserem Masstabe, welche alle wie die meisten von Natriumsulfat ausgingen. So beschäftigte sich auch 1777 LEBLANC, Wundarzt des Herzogs Philippe - Egalité, persönlich mit DIZÉ, einem Assistenten im Laboratorium der Académie de France, mit dieser Frage und löste sie auf das Beständige, indem er dem Gemenge von Sulfat und Kohle ein Flkstein zugab, mit so glücklichem Griffe, dass die heutige ungeheuer grossartige Sodafabrication im wesentlichen noch das Verfahren von LEBLANC einhält. Er errichtete ein Werk mit DIZÉ auf Kosten des Herzogs 1791 die erste Sodafabrik in St. Denis bei Paris, welche aber bald die Arbeit einstellen musste, weil die Güter des Herzogs confiscirt wurden. 1793; der Krieg jede Einfuhr von Barrilla (628) und Pottasche in Frankreich unmöglich machte, erliess der Wohlfahrtsausschuss eine Aufforderung an alle Sachverständigen, Methoden der Sodafabrication mitzuthemen. LEBLANC gab sein Verfahren an, ohne daraus Vortheil ziehen zu können und starb 1806 im Verdruss. Um so gewaltiger entwickelte sich die

von ihm geschaffene Industrie zunächst in Frankreich von an, dann besonders seit 1824 in Liverpool und in New am Tyne.

Die Benutzung des Kryoliths zur Darstellung von ist 1850 von THOMSEN eingeführt worden.

XIX. KALIUMVERBINDUNGEN.

§ 232. KALIUMACETAT. — KALIUM ACETICUM.

Darstellung. Am besten durch allmähliges Eintragen Monokaliumcarbonat (Kaliumbicarbonat) in schwach erwärmte Essigsäure bis zur Sättigung. Die filtrirte, nöthigenfalls durch Thierkohle entfärbte Flüssigkeit wird anfangs in einer Porzellan- oder Glas- schale über freiem Feuer concentrirt, dann im Sandbade abgedampft. Trockne gebracht, indem man zuletzt etwas Essigsäure zusetzt. Enthielt das Kaliumbicarbonat Kieselsäure, so scheidet sich diese beim Abdampfen ab und in diesem Falle muss das Acetat in wenig Wasser wieder gelöst, filtrirt und nochmals abgedampft werden.

Das staubtrockene Pulver ist sogleich in vollkommen trockene kleinere Gefässe zu vertheilen und sehr gut verschlossen aufzubewahren.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 C	24	24,5
	3 H	3	3,12
	2 O	32	32,6
	K	<u>39</u>	<u>39,8</u>
	$C^2 H^3 O^2 K$	98	100,0

Eigenschaften. Rasch abgedampfte Lösung liefert Salz in undeutlich krystallinischen Schuppen; aus einer concentrirten Lösung können in der Kälte grosse Säulen erhalten werden. Bei 292° schmilzt das Acetat unverändert erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. In der Glühhitze liefert es eine ganze Anzahl von Zersetzungsproducten, darun

Essigsäure, Wasser, Aceton und brennbare Gase. Das Salz schmilzt auf der Zunge das Gefühl von Wärme ohne empfindlichen Beigeschmack und reagirt stark alkalisch. Dass es selbst in dem geschmolzenen Salze, nicht durch Aetzkali (Carbonat bedingt ist, geht daraus hervor, dass die Aufgüsse des Acetates in Baryumsalzen oder Calciumsalzen keinen Niederschlag hervorruft und neutral wird.

Kaliumacetat zerfliesst an der Luft äusserst rasch und löst sich unter Erwärmung bei 17° in $0,4$ Th. Wasser und in $0,830$ spec. Gew. Weingeist von $0,830$ spec. Gew. Auch 2 Th. absoluter Alkohol lösen bei Siedhitze 1 Th. des Acetates; beim Erkalten krystallisiren ansehnliche rhombische Tafeln und Octaëder her. Die concentrirten weingeistigen Lösungen werden durch Aether und Chloroform gallertartig gefällt. 8 Th. des Salzes in 1 Th. heissem Wasser geben eine erst bei 169° siedende Flüssigkeit.

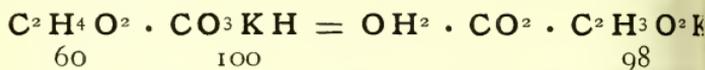
Durch Auflösen des Acetates in concentrirter warmer Essigsäure erhält man das Biacetat: $C^2H^3O^2K + C^2H^4O^2$ in kleinen Krystallen, welche weniger rasch zerfliessen als das neutrale Acetat und bei 200° unter Verlust von Essigsäure in neutrales Acetat übergehen. Trägt man 5 Th. des letztern in 1 Th. heissem Eisessig, so entstehen bei 112° schmelzende, zerfliessliche Blättchen $C^2H^3O^2K + 2C^2H^4O^2$.

Prüfung. Das Kaliumacetat darf alkalisch reagiren, muss in neutralen Baryumsalzen klar mischbar sein. Es ist vornehmlich auf Schwermetalle, Calcium und auf Schwefelwasserstoff zu untersuchen. Um auf Salzsäure zu prüfen, muss seine Lösung hinlänglich verdünnt werden (vgl. p. 128), Kieselsäure durch Zugabe von Weingeist zurück, wenn man das Acetat mit Salzsäure zur Trockne bringt und den Rückstand mit Wasser aufnimmt. Die geringsten Verunreinigungen werden sich zu erkennen lassen, wenn man einerseits das Salz in heissem Alcohol löst und andererseits dasselbe auf warme concentrirte Schwefelsäure setzt; letztere darf dadurch nicht gefärbt werden. Natriumacetat unterscheidet sich sehr durch weit geringere Löslichkeit in Weingeist. Arsen gibt sich schon beim Glühen des Acetates durch Kakodylgeruch (p. 544, bei Arsenigsäure) zu erkennen, nach Zusatz von Aetzlauge, durch das bei Natriumacetat § 170 erwähnte Verfahren.

Liquor kalii acetici.

Wegen seiner Zerfliesslichkeit wegen lässt sich das Kaliumacetat nicht handhaben, so dass man sich gewöhnlich der Auflösung

desselben bedient. Zu diesem Ende werden z. B. 48 Kaliumbicarbonat allmählich in 100 Theile erwärmter Säure gelöst und nach genauer Neutralisation auf 142 verdünnt. Die Zersetzung verläuft nach folgenden Formel Zahlen:



In 100 Th. officineller verdünnter Essigsäure sind 3 Th. wasserfreier Säure $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ enthalten, welche nach den Moleculargewichten bei genauer Sättigung 49 Th. Acetat müssen. Diese Menge ist enthalten in 142 Th. Lösung, 34,5 Th. Kaliumacetat in 100 Th.

Prüfung der Auflösung des Kaliumacetates. Sie ist neutral oder schwach alkalisch, farblos und klar sein und das Verhalten des in Wasser gelösten Acetates, wie oben angegeben, dar bieten. Sp. G. 1,176 bis 1,180 bei 15°. Absoluter Alcohol soll sich mit dem Liquor klar mischen; bei der geringern Löslichkeit des Natriumacetates (s. dieses) in Alcohol würde sich ein erheblicher Gehalt an letzterem schon bei der Bildung eines Niederschlages verrathen.

Die Auflösung des Kaliumacetates ist von beschränkter Haltbarkeit; besonders bei Anwesenheit faulender oder gärender Proteinstoffe geht das Salz bald in Carbonat über.

Geschichte. Kaliumacetat wurde zuerst 1610 in bester Weise als *Terra foliata Tartari* erwähnt und gebraucht von dem Arzte PHILIPP MÜLLER zu Freiburg im Breisgau.

§ 233. WEINSTEIN; MONOKALIUMTARTRAT. — KALIUMBITARTARICUM.

Vorkommen. In vielen Früchten, ganz besonders in der Beeren, auch in Blättern und jüngern Trieben des Weinstockes. Begleitet von Calciumtartrat und Farbstoff setzt sich das Salz beim Lagern des Weines als roher *Weinstein*, *tarus*, in harten Krusten ab, deren Ausscheidung durch Zunahme des Alcohols begünstigt wird. Er bildet einen werthvollen Handelsartikel, wovon z. B. Messina allein jährlich 1 Million kg ausführt.

Reinigung. Zur Darstellung des reinen Kaliumbitartrates vorzugsweise die weissen Sorten des Weinstein. Durch Krystallisiren aus heissem Wasser erhält man den gereinigten Weinstein, Tartarus depuratus, entweder in Krystallen als *Crilli Tartari* oder als krystallinisches Pulver, Weinstein-Cremor tartari. Calciumtartrat, welches zwar nicht in Weinsteinen, in einigen spanischen und französischen Sorten bis zu 20 pC vorkommt, wird durch Umkrystallisiren vollständig beseitigt, da es sich in ungefähr 350 Theilen kochenden Wassers aufzulösen vermag und von heisser Weinsäure wohl noch leichter aufgenommen wird. Beim Erhitzen scheidet sich dann ein entsprechender Theil des Calciumtartrates wieder mit dem Weinstein aus. Durch Digestion des Weinsteinen in feingepulvertem Zustande mit salzsäurehaltigem Wasser kann man den grössten Theil des Calciumtartrates in Lösung bringen. Um Chlorcalcium und freier Weinsäure in Lösung bringen dasselbe aber vollständiger zu beseitigen, muss der Weinstein ganz aufgelöst werden. Man erwärmt zu diesem Zweck 4 Th. Weinstein mit 5 Theilen reiner Salzsäure von 1,1 Gew. und 5 Th. Wasser und setzt so viel Aetzkalk hinzu, als nach einem eigens zu diesem Zwecke angeführten Vorversuche zur Sättigung von 4 Th. Salzsäure erforderlich ist. Der Weinstein, dadurch seines Lösungsmittels beraubt, fällt als krystallinisches Pulver nieder, während das Calciumtartrat durch den nicht abgestumpften einen Theil der Weinsäure in Auflösung erhalten bleibt. Der hierzu verwendete Aetzkalk muss in Salzsäure vollkommen löslich sein, auch ist zu beachten, dass der Zusatz desselben nach dem Gehalte des Weinsteinen an Calciumtartrat genauer zu bemessen ist. Die folgenden Angaben bei dieser Reinigung des Weinsteinen finden Verwendungen in der Fabrikation der Weinsäure.

Zusammensetzung.

	4 C	48	25,5
	5 H	5	2,7
	6 O	96	51,1
(H) COOK	K	39	20,7
		<hr/>	<hr/>
(H) COOH oder C ⁴ H ⁵ O ⁶ K		188	100,0

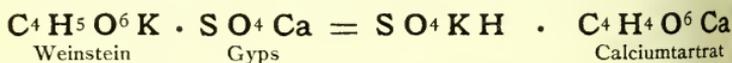
Eigenschaften. Das Monokaliumtartrat bildet harte, ziemliche rhombische Krystalle des rhombischen Systems, von 1,1 Gew., welche namentlich bei Gehalt an Calciumtartrat häufig vorkommen.

An der Luft und bei 100° unveränderlich, gibt der Weinstein beim Glühen brennbare Gase, Essigsäure, Theer hinterlässt kohlehaltiges Kaliumcarbonat, dem sich auch eine Spur Cyankalium beimengt.

Zur Auflösung erfordert der Weinstein 312 Th. Wasser bei 0°, 210 Th. bei 17°, 25 bei 80°, 15 bei 100°. Mineralsäuren begünstigen die Auflösung desselben und zwar Salpetersäure und Salpetersäure weit mehr als Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch Citronensäure und Oxalsäure vermehren die Löslichkeit des Salzes; Essigsäure nimmt davon nicht viel, Weinsäure weit weniger auf als das Wasser.

Die kalte wässrige Auflösung des Weinsteines röthet Lackmus, dreht die Polarisationssebene nach rechts und schwach sauer. Verdünnt man dieselbe mit dem doppelten Volum Weingeist (0,830 sp. Gew.), so fällt der grösste Theil des Salzes nach einigen Stunden krystallinisch nieder und die Filtrate ist nur noch so wenig davon enthalten, dass es mit Platinchlorid versetzt erst nach einem Tage eine geringe Menge Kaliumplatinchlorid $Pt Cl^6 K^2$ auskrystalliren lässt.

Der Weinstein ist in Weingeist sehr wenig, in absolutem Alcohol und Aether gar nicht löslich; aus dem Weine durch ätherhaltigem Alcohol der Weinstein sofort nahezu vollständig ausgefällt werden. War der Wein mit Gyps behaftet, so fällt auch Calciumtartrat nieder, indem folgende Umsetzung stattfindet:



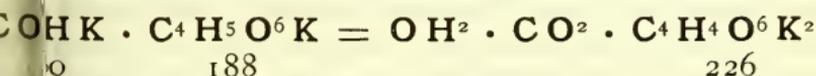
Prüfung. Der officinelle gereinigte Weinstein muss in kochendem Wasser, so wie auch mit kaltem caustischem Ammonium eine klare farblose Auflösung geben; letztere darf weder durch phosphorsaures noch durch kohlenaures Ammonium oder Schwefelammonium getrübt werden. Die ammoniakalische Lösung wird sich in der Regel nicht so vollständig kalkfrei zeigen, dass sie nicht durch Oxalsäure wenigstens nach einigem Stehen getrübt würde. Eine so geringe Menge Calcium tartrat trübt die pharmaceutische Verwendbarkeit des Weinsteines nicht. Die ammoniakalische Lösung des Weinsteines wird feine mit Gypslösung auf Oxalsäure geprüft, welche in Weine nicht vorkommen darf, wobei zu erinnern ist, dass auch die Traubensäure eine Trübung in Gypslösung hervorgerufen wird. Endlich benutzt man eine mit verdünnter Essigsäure hergestellte Auflösung des Salzes, um die Abwesenheit der Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, so wie der Salzsäure Schwefelsäure zu erkennen.

Die Prüfung der rohen Weinsteinsorten in Betreff ihres Gehalts an Weinsäure, welcher für die Fabrication der letztern von Interesse ist, wird in der Art unternommen, dass zuerst mit Normalalkali titirt, wodurch die Hälfte der Säure bestimmt wird, welche als Monokaliumsalz, Weinsäuretartrat, gegen ist. Um auch die Säure des etwa vorhandenen Weinsäuretartrates mit in Rechnung zu bekommen, werden ungefähr 3 bis 3,5 g Weinsäure fein gepulvert mit warmem Wasser versetzt und mit neutralem Kaliumoxalat digerirt, dass das Filtrat, welches durch Nachwaschen auf 50 cc zu bringen ist, sauer gemacht wird. In demselben löst man alsdann 2 g Citronensäure auf, und den ausgeschiedenen Weinsäuretartrat am folgenden Tage abfiltrirt. Er wird mit fünfprocentiger Chlorkaliumlösung, nachher mit Aether ausgezogen, bis letzterer nicht mehr Lakmus röthet. Der zurückbleibende Weinsäuretartrat enthält sämtliche in der Waare vorhandene Weinsäure.

Geschichte. Der Namen Tartarus, ursprünglich vielleicht von Tartarus (s. diesen) bedeutend, stammt wahrscheinlich nicht aus dem Griechischen; er wurde in der Folge nicht nur dem Weinsäuretartrat beigelegt, sondern mit verschiedenen Zusätzen, z. B. auch mit Salzen der Pflanzensäuren oder auch Salzen anorganischer Säuren, deren Basis aus der Weinsäureasche erhalten wurde, z. B. Tartarus vitriolatus (Kaliumsulfat). Schon ANTONIO DI LAVA krystallisirte weissen Weinsäuretartrat vom Rhein und in Italienischen der Reinigung wegen um. Obwohl der weinsäure Bestandtheil des Weinsäuretartrates 1764 durch MARGGRAF entdeckt wurde, hieß das Salz doch noch 1781 in der Pharmacopoea Borussica Acidum tartari.

234. **DIKALIUMTARTRAT. — KALIUM TARTARICUM.**

Destillation. In die heisse Auflösung des Kaliumtartrates (§ 249) im doppelten Gewichte Wasser wird allmählich gepulverter Weinsäuretartrat oder Cremor tartari gesiebt, bis die Flüssigkeit sich nach vollendetem Aufbrausen neutral zeigt. Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung, welche auch die Gewichte der betreffenden Salze angibt:

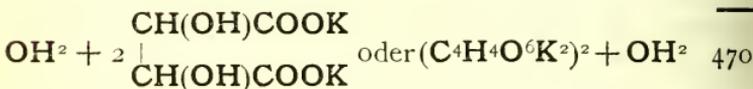


Wird der Weinsäuretartrat kalkhaltig, so setzt man die Auflösung mit Weinsäure lang ruhig zur Seite, damit das Calciumtartrat

wenigstens zum allergrössten Theil auskrystallisire. Bei Anwendung eines nahezu kalkfreien Weinstein kann sogleich Krystallisation eingedampft werden; das Salz schießt schon aus einer sehr schwach alkalischen Lösung an und eine Schmelze kann auch in einem blanken eisernen Kessel concentrirt werden. Aus den zuletzt übrig bleibenden Mutterlaugen, welche mit Thierkohle entfärbt, wird durch reine verdünnte Schwefelsäure der Weinstein wieder gefällt.

Zusammensetzung.

8 C	96
8 H	8
12 O	192
4 K	156
O H ²	<u>18</u>



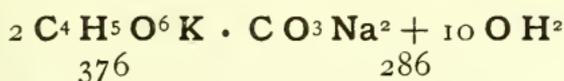
Eigenschaften. Die mitunter sehr grossen, wohlauflösbaren Krystalle, von 1,96 sp. G., gehören dem monoklinen System an. Sie sind nur in feuchter Luft etwas zerflüsslich und geben mit 0,7 Theilen Wasser bei 17°, mit 0,5 bei 100° neutrale, nicht unangenehm salzig schmeckende Lösungen; ebenso mit 300 Th. kochenden Weingeistes von 0,830 specif. Gew. Aus concentrirter wässriger Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure oder Brom Weinstein heraus, der bei Ueberschuss der Säure wieder verschwindet. Bei längerer Aufbewahrung löst sich der Weinstein in Wasser auf, wobei eine geringe Menge Ammoniak entsteht. Bei Auflösung wird das Kaliumtartrat unter Bildung von Carbonat zersetzt.

Prüfung. Die mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte Lösung wird abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff geprüft und mit Salzsäure und Schwefelsäure untersucht, dann neutralisirt, darauf nach Zusatz von Ammoniumoxalat und Schwefelammonium keine Trübung eintreten darf. Ein Gehalt an Seignettalkali (§ 235) würde sich sehr bald durch den höhern Wassergehalt zu erkennen geben, Ammoniaksalze durch die Ammoniakentwicklung beim Erwärmen mit Natron.

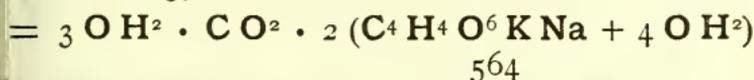
Geschichte. Neutrales Kaliumtartrat wurde schon im 17ten Jahrhundert mittelst Weinsteinasche unter dem Namen *Tartar tartarisatus*, seltener *Tartarus solubilis*, dargestellt; mit diesem Namen bezeichnete man häufiger das Kalium-Ammoniumtartrat, dann auch den Boraxweinstein § 236. Die Zusammensetzung des neutralen Kaliumtartrates ist um 1770 durch MARGGRAF und durch ROUELLE erkannt worden.

§ 35. KALIUM-NATRIUMTARTRAT. — TARTARUS
NATRONATUS.

Herstellung. Durch gegenseitige Zersetzung von Weinstein und Soda:



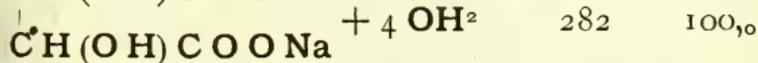
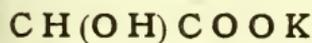
376 286



Man bringt 13 Th. Weinstein, 10 Th. Soda und 50 Th. Wasser ohne weiteres zusammen, rührt gelegentlich um und lässt, nachdem die Kohlensäure-Entwickelung aufgehört hat, abfließen; erforderlich, zu diesem Präparate kalkfreien Weinsteinsatz zuzuwenden; aus der filtrirten Salzlauge krystallisirt, allerdings etwas langsam, das Calciumtartrat beinahe vollständig aus. Dieses wird sehr befördert, wenn man die Auflösung in Wasser hält und angemessen verdünnt. Nach einigen Tagen lässt man sie klar ab, dampft bis zur Salzhaut ein und lässt abkühlen. Von dem Calciumtartrat, welches bei dieser Gelegenheit (sonst) abfällt, zersetzt man einen Theil mit Kaliumcarbonat, eine zweite gleiche Portion mit Soda und erhält durch Vermischung der Lösungen ebenfalls Seignettesalz. Aus dem Mutterlaugen wird die Weinsäure durch Salzsäure von Weinstein wieder niedergeschlagen.

Zusammensetzung.

4 C	48	}	74,5
4 H	4		
6 O	96		
K	39		
Na	23		
4 O H ²	72		25,5



Der beträchtliche Wassergehalt unterscheidet dieses Salz von dem Kaliumbitartrat, welches kein Krystallwasser aufnehmen vermag und von dem neutralen Kaliumtartrat (3,8 pC Wasser) so gut wie von den entsprechenden Natriumsalzen (4 pC Na² + 2 O H² und C⁴H⁵O⁶Na + O H²).

Eigenschaften. Das Doppeltartrat des Kaliums und Natrium bildet grosse mit 4 bis 16 Seitenflächen versehene Säulen, welche dem rhombischen System angehören und eben noch das Steinsalz zu ritzen vermögen. An trockener Luft verwittern oberflächlich und geben, nach und nach auf 60 bis 70° und schliesslich bis 100° erwärmt, 3 OH² ab. Rasch auf ungefähr 75° erwärmt, verflüssigt sich das Salz. Die letzten 6₃₄ Wasser verliert es, doch nicht ohne Spuren von beginnender Zersetzung, erst bei 130°. Der Rückstand verändert sich etwa 215° nicht weiter und liefert, noch stärker erhitzt, zuletzt nach Caramel riechende Zersetzungsproducte der Weinsäure und mit Kohle gemengte Carbonate.

Das Salz gibt bei 17° mit 2₅ Th. Wasser unter geringer Erkältung eine neutrale, nicht unangenehm salzig schmeckernde Auflösung, aus welcher durch Säuren, auch durch Weinsäure und Kohlensäure, Weinstein abgeschieden wird. Bei 40° giebt ein Drittel Wasser zur Auflösung des Salzes; von Alcohol wird es nicht aufgenommen. Schüttelt man die in der Kälte gesättigte wässrige Auflösung mit dem mehrfachen Volum Weingeist, so sondert sich zunächst wieder erstere ab, beginnt allsehr bald ansehnliche Krystalle zu liefern.

Prüfung. Wie bei Dikaliumtartrat § 234. Wenn man 2 Mol. Kalium-Natriumtartrat verkohlt, so enthält die Asche 1 Mol. CO³K² und 1 Mol. CO³Na², welche zur Zersetzung 2 Mol. Oxalsäure C²H²O⁴ + 2 OH² bedürfen. 1₄₁ g dieses Salzes erfordern also 0₆₃ g Oxalsäure. Bezeichnet man eine Auflösung, welche im Liter 63 g krystallisirter Oxalsäure enthält, als Normal-Oxalsäurelösung, so müssen 10 ccm derselben durch die Asche von 1₄₁ g Salz neutralisirt werden. Man kann auch die Kohlensäure der Asche in der bei Dikaliumcarbonat angegebenen Weise bestimmen; der Rückstand von 2₈ des Salzes gibt 0₄₄ g Kohlensäure.

Geschichte. Das Kalium-Natriumtartrat wurde seit 16 von SEIGNETTE in La Rochelle als Geheimmittel verkauft. Derselbe hatte vermuthlich Soda, d. h. Asche von Meerpflanzen, statt des „Alcali vegetabile“ angewandt, um Weinsteinlöslich zu machen (vergl. Geschichte des Boraxweinsteins) und die Verschiedenheit des Productes vom neutralen Kaliumtartrat wahrgenommen. Erst BOULDUC und C. J. GEOFFROY wies 1731 unabhängig von einander nach, dass man das Rochelsalz oder Seignette-Salz mittelst Soda von Alicante erhält. Es hiess dann auch wohl, wie das Glaubersalz, Sal polichrestum.

2. BORAXWEINSTEIN. — TARTARUS BORAXATUS.

Herstellung. Borsäure und Weinsäure gemischt geben sehr zerfliessliches Gemenge, erstere löst sich weit reicher in Wasser, welches Weinsäure enthält, als in reinem Wasser. Ferner löst sich der Weinstein auffallend reichlich in Lösungen von Borsäure und Borax. Diese Thatsachen ter darauf hin, dass unter den angedeuteten Umständen Tartrate entstehen, welche jedoch bisher noch nicht in reinem Sale erhalten worden sind.

Der Boraxweinstein der Pharmacopoea Germanica wird durch Auflösung von 2 Th. Borax und 5 Th. gereinigten Weinstein in 20 Wasser. Die filtrirte Lösung wird eingeengt, bis sich aus der Mischung Streifen formen lassen, welche nach weiterem Trocknen spröde genug sind, um so leicht gepulvert und in sehr gut verschlossenen trockenen Gefässen aufgehoben zu werden.

Der Borax enthält 47 pC Krystallwasser, liefert also nur 53 pC feste Substanz in das Präparat, 2 Th. Borax daher enthält mehr als 1,06 Th., so dass nach den obigen Verhältnissen nur 6 Th. Boraxweinstein erhalten werden. Derselbe ist amorphes, weisses, äusserst begierig Wasser anziehendes Salz, das sich im gleichen Gewichte Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflöst. Durch Mineralsäuren wird er in $B(OH)_3$ nicht Weinstein gefällt. Weingeist von 0,82 spec. Gew. entzieht dem Präparate Borsäure und Weinsäure. Die Lösungen schimmeln leicht und lassen bald Weinstein zurück, der deshalb nicht vorräthig gehalten werden darf.

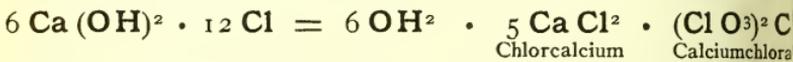
Prüfung. Dieselbe ergibt sich aus dem bei Gelegenheit des Weinstein und des Boraxes Gesagten.

Geschichte. Die ältere Pharmacie bestrebte sich vielfach, den Weinstein leicht löslich zu machen. Zu diesem Zwecke wurde das neutrale Kaliumtartrat (s. dieses § 234) dargestellt. 1728 von LE FÉVRE gezeigt, dass 2 Theile Weinstein mit 1 Th. Borax sehr leicht in 6 Th. Wasser löslich sind. LASSONE nahm 1754 Borsäure statt des Boraxes, was noch bei der Darstellung der Crème de tartre soluble nach der Vorschrift der französischen Pharmacopöe der Fall ist. Wird ein solches Präparat aus concentrirter wässriger Lösung wiederholt mit Alcohol niedergeschlagen, so entspricht es allerdings immer nur amorphe Product ziemlich der Formel $H_2O^6(B O)K$; in höherer Temperatur geht es in das An-

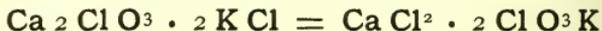
hydrid $C^4 H^2 O^6 B K$ über. Diese Verbindungen erinnern dann an Brechweinstein (s. diesen § 299).

§ 237. KALIUMCHLORAT. — KALIUM CHLORICUM.

Darstellung. Auf 50° erwärmte Kalkmilch nimmt unter weiterer Temperaturerhöhung Chlor auf und bildet Chlorat und Chlorid:



Das chlorsaure Calcium, ein äusserst leicht lösliches, zerfliessliches Salz, zersetzt man durch Chlorkalium, das billig in genügender Reinheit zu beschaffende Kaliumsalz:



Das Chlor wird in der Art, wie bei Chlorkalk § 259 erwähnt, entwickelt und am Eintreten rosenrother Färbung, welche die Flüssigkeit schliesslich aus noch nicht ermittelten Ursachen annimmt, die vollkommene Sättigung erkannt. Die geklärt Lösung wird in gusseisernen Pfannen mit einer entsprechenden Menge heiss gesättigter Auflösung von Chlorkalium zur Krystallisation eingedampft, indem man zuletzt am zweckmässigsten durch Umrühren die Bildung möglichst kleiner Krystalle erzielt. Diese können leicht durch sogenanntes Decken ausgewaschen, dann getrocknet und ohne nachheriges Mahlen, das bisweilen zu Explosionen führt, in den Handel gebracht werden.

England liefert jährlich gegen 8 Millionen kg Kaliumchlorat, welches hauptsächlich in der Feuerwerkerei verbraucht wird.

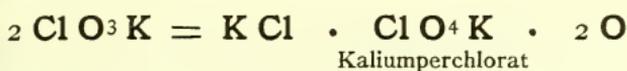
<i>Zusammensetzung.</i>	Cl	35,5	29,0
	3 O	48,0	39,2
	K	<u>39,0</u>	<u>31,8</u>
	$\text{Cl O}^3 \text{ K}$	122,5	100,0

Eigenschaften. Kaliumchlorat bildet kurze Prismen, Tafeln oder Blätter des monoklinischen Systems, von $2,36$ spec. Gew. bei $17,5^\circ$ und geringerer Härte als Steinsalz. Zur Auflösung erfordert es 30 Th. Wasser bei 0° , $14,6$ bei 18° , $1,7$ bei 100° und 120 Th. Weingeist von 80 Gewichtsprocenten ($0,848$ spec. Gew.) bei 16° . In absolutem Alcohol ist es nicht löslich. Das Kaliumchlorat ist das am wenigsten lösliche Salz der Chlorate.

selbst das Silbersalz und Bleisalz sind reichlicher löslich als das Kaliumchlorat.

Beim Zerreiben knistert letzteres und leuchtet dabei im Dunkeln; es verändert Lakmuspapier nicht und schmeckt dem Salpeter ähnlich, aber milder.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen über der einfachen Weinstiftflamme zerspringt das Salz, schmilzt dann ohne Veränderung und erstarrt wieder krystallinisch. Von etwa 370° an erhitzt es unter Sauerstoffentwicklung, welche bei lebhafter Erwärmung eine Verstäubung des Salzes zur Folge hat. Ein kleiner Theil desselben zerfällt hierbei sofort in Chlorkalium und Sauerstoff, der hauptsächlich nach aber bildet sich, sofern die Temperatur unter 400° bleibt, Ueberchlorsäure-Salz im Betrage von ungefähr 65 pC:



Das Kaliumperchlorat kann durch Auskochen mit Salzsäure in 16 spec. Gew. vom Chlorat und Chlorür getrennt werden, da es weit beständiger ist als ersteres und die Ueberchlorsäure selbst durch concentrirte Schwefelsäure unter 100° Zersetzung erleidet. Das Kaliumperchlorat bedarf bei 60° über 60 Th., bei 100° über 5 Th. Wasser zur Lösung und lässt sich daher durch Umkrystallisiren leicht reinigen.

10 g Kaliumchlorat liefern beim Glühen nahezu 2³/₄ Liter Sauerstoff. Ueber 400° entwickelt sich derselbe vollständig; es lassen sich demselben auch geringe Spuren von Chlor bei, weil es als Chlorkalium in starker Glühhitze zwar wohl unzerlegt flüchtig ist, hier aber doch den Anfang einer Zerlegung erleidet. In offener Schale geglühtes Kaliumchlorat reagirt auch alkalisch.

Wenn man das chlorsaure Kalium mit 20 bis 25 pC Kupferoxyd, so zersetzt es sich bei niedrigerer Temperatur als für sich allein und gibt sehr leicht, ohne Bildung von Ueberchlorsäure, den Sauerstoff ab. Ebenso wirken, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, Manganhyperoxyd, Eisenoxyd, Cobalt-hyperoxyd Co^3O^4 , nicht aber Quecksilberoxyd und Silberoxyd. Je inniger die zuerst genannten Oxyde mit dem Chlorat verbunden sind, desto lebhafter und früher tritt die Zersetzung ein. Die auffallende Beschleunigung durch Kupferoxyd und Manganhyperoxyd, besonders auf nassem Wege dargestelltes, ist wohl besonders von ihrem höhern Wärmeleitungsvermögen ab.

Bei organische und anorganische oxydirbare Körper gibt das Kaliumchlorat sehr leicht seinen Sauerstoff ab, so dass

n, o dass sich alsbald mehr Chlor entwickelt, als dieser
 leitung entspricht.

emenge von Chlor mit $\text{Cl}^2 \text{O}^4$ wurden früher unter dem
 am *Euchlorin* und *Chlorochlorsäure* für selbstständige Ver-
 ndigen gehalten; sie sind, wie alle Sauerstoffverbindungen
 es Chlors, sehr zum Zerfall unter Verpuffung geneigt.

Selbst von concentrirter Salpetersäure, sofern sie frei von
 lpriger Säure ist, wird chlorsaures Kalium in der Kälte
 ch verändert.

Prüfung. Die gesättigte Auflösung des Salzes muss neutral
 in und darf mit salpetersaurem Silber nur schwache Trübung
 igt. Nach anhaltendem aber mässigem Glühen im bedeckten
 iel muss das zuletzt zurückbleibende Chorkalium nahezu
 0,8 pC betragen und in Wasser löslich sein. Um die Zer-
 tzung zu erleichtern, mag dem Chlorat eine gewogene Menge
 ngfähr $\frac{1}{4}$) Kupferoxyd zugesetzt werden.

Auf Salpetersäure kann man nicht vermittelt Brucin prü-
 n, weil dasselbe auch durch Chlorsäure roth gefärbt wird und
 esowenig ist hier die Prüfung auf Salpetersäure vermittelt
 svitriol anwendbar. Um im chlorsauren Kalium Salpeter
 zuweisen, gibt man zu einer Probe desselben das doppelte
 eicht festes Aetznatron und kocht mit etwas Wasser, um
 el zu überzeugen, dass kein Ammoniak vorhanden ist. Wenn
 es nicht der Fall ist, so setzt man eben so viel Eisenfeile
 Zinkfeile zu, als Kaliumchlorat genommen wurde, und er-
 ährt wieder. Der Wasserstoff, welcher sich jetzt entwickelt,
 dürt die Salpetersäure zu Ammoniak, welches mit entweicht;
 chlorsaurem Kalium, das mit 2 pC Kaliumsalpeter versetzt
 lässt sich das Ammoniak sicher erkennen.

Wäre das Kaliumchlorat mit Perchlorat vermischt, so kann
 es durch Weingeist von 0,835 sp. G. ausgezogen werden
 durch Digestion des Rückstandes mit Salzsäure lässt sich
 Ueberchlorsäuresalz rein erhalten und schon an seiner
 verlöslichkeit erkennen.

Um auf Natriumchlorat zu prüfen, hat man sich zu erinnern,
 dieses Salz sich bei 100° in weniger als der Hälfte seines
 ichtes Wasser, bei 20° in gleich viel auflöst und auch in
 sem Weingeist von 0,856 sp. G. ziemlich reichlich löslich ist.
 mach wäre eine Probe der Waare mit Weingeist auszu-
 en, das Kalium mit Weinsäure auszufällen und das Filtrat
 § 171 auf Natrium zu untersuchen.

Geschichte. GLAUBER scheint wohl, um 1657 schon, Ka-
 chlorat in Händen gehabt zu haben, aber erst BERTHOLLET

stellte es 1786 dar und erkannte darin einen höhern Sauerstoffgehalt als im Chlor, welches man damals als acide muriatique oxygéné für eine Sauerstoffverbindung hielt. BERTHOLLET legte daher die Säure des neuen Salzes (Chlorsäure) mit dem Namen acide muriatique suroxygéné. GAY-LUSSAC stellte letztere 1815 dar. Chlorsaures Kalium und Schwefel wurden 1813 von WAGEMANN in Tübingen zur Darstellung der ersten Zündhölzchen verwendet, deren Entzündung man durch Befechung mit concentrirter Schwefelsäure herbeiführte. Die Bildung des überchlorsauren Kaliums beim Erhitzen des Chlorates bemerkte SÉRULLAS 1815.

§ 238. BROMKALIUM. — KALIUM BROMATUM.

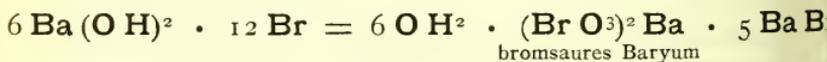
Vorkommen. Vergl. Brom § 2.

Darstellung. I. Dieses Salz wird in derselben Art erhalten, wie das Jodkalium; wegen der grössern Flüchtigkeit und Gefährlichkeit des Broms muss es langsamer und vorsichtiger zugesetzt werden, als das Jod, besonders, wenn das bei Jodkalium beschriebene erste Verfahren zur Anwendung kommt.

II. Eben so gut eignet sich die unter Jodkalium erwähnte zweite Methode zur Gewinnung von Bromkalium.

Das Brom Eisen mit einem Gehalte von 65 bis 70 pC Brom liefern die Bromfabriken in Form eines Teiges, welcher selbst gut sogar in Holz versendet und in Wasser wieder aufgelöst werden kann.

III. Bromkalium gewinnt man auch, indem man Brom unter Vermeidung starker Erhitzung zu Baryumhydroxyd tropft, welches mit dem zehnfachen Gewichte Wasser angerieben ist:



Verschwindet die Farbe des Broms nicht ferner, so trocknet man die ganze, schwach alkalische Masse mit einer geringen Menge ($\frac{1}{10}$ des verarbeiteten Broms) Stärkemehl zur Trockne ein, setzt sie während einer Stunde mässiger Glühhitze aus, und das bromsaure Baryum in Bromür zu verwandeln und laugt mit Wasser aus, welchem man etwas Brom zusetzt, wenn es sich alkalisch erweist. Brombaryum löst sich leicht im Wasser auf; die Auflösung wird in der Wärme mit einer heiss gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat versetzt, bis alles Baryumsulfat ausgefällt ist, worauf man das geklärte Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Vill man bei dieser Arbeit den Baryt durch das billigere Kalihydrat ersetzen, so muss das Bromkalium noch durch UmkrySTALLISIREN von Gyps gereinigt werden.

V. Endlich kann man auch zu 5 Th. Monokaliumcarbonat (*Kalium bicarbonicum* § 249), gelöst im fünffachen Gewichte Wasser, 4 Th. Brom bringen und nach dem Aufhören der Kohlsäureentwicklung durch Zutropfeln von officinellem mit gleichviel Wasser verdünntem Ammoniak die völlige Bindung des Broms herbeiführen.

Die farblose Auflösung, welche Bromkalium, Bromammonium und Bromsäure-Salze enthält, wird unter Zusatz von etwas Kohle oder Stärkemehl zur Trockne gebracht und gegläut. Der Auflösung des Bromkaliums setzt man vor dem Eindampfen etwas Brom zu, um das, selbst beim vorsichtigsten Glühen durch Bromverlust, wenn auch nur schwach gewordenen Salz völlig neutral zu erhalten.

Überhaupt ist dasselbe durch Glühen nicht leicht ganz von Bromat zu befreien. Die letzten Spuren der Bromsäure können reducirt werden, wenn man das Bromat mit Eisenoxyd zusammenbringt. Geschieht dieses in Verhältnissen, welche zur Bildung des schwarzen bei Jodkalium (Darstellung II) erwähnten Niederschlages $\text{Fe}^3(\text{OH})^8$ führen, so ist das Filtrat frei von Bromsäuresalz und von Eisen. Zu diesem Zwecke stellt man eine Auflösung von Eisenbromür her, fügt der Auflösung des Bromkaliums davon so viel bei, als nach einem Vorversuche erforderlich ist, kocht auf und tropft reine Kalilauge dazu, so lange sich schwarzes oder doch dunkelgrünes Eisenhydrat abscheidet. Die filtrirte, schwach alkalische Flüssigkeit wird mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Die Säure erhält man durch Zersetzung von Brombaryum mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure und Destillation bei 16° .

Zusammensetzung.

K	39	32,7
Br	80	67,3
K Br	119	100,0

Eigenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in Formen des regulären Systems, meist Würfeln, die oft ansehnliche GröÙen erlangen. Spec. Gew. = $2,69$ bei $3,9^\circ$. Beim Glühen zerfallen die Krystalle sehr heftig, schmelzen ohne Zersetzung bei niedrigerer Temperatur als das Chlorür und das Sulfat des Kaliums und erstarren in der Kälte wieder krystallinisch.

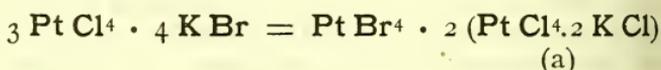
Das Bromkalium erfordert zur Lösung $1,8$ Th. Wasser bei $1,55$ bei 20° , etwas weniger als 1 Th. bei 100° . Die

Lösungen schmecken stark salzig und sind neutral. Bei 7
löst sich das Bromkalium in 200 Th. Weingeist von 0,330 StG

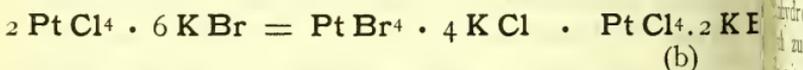
In der wässerigen Auflösung des Bromkaliums wird dcl
Zusatz mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersir
keine sichtbare Veränderung hervorgerufen. Durch con
trirte Schwefelsäure jedoch wird Brom und Bromwasserof
neben schwefeliger Säure entbunden, durch concentrirte al
petersäure die dunkelbraunen Verbindungen NO Br und NO

Bromkaliumlösung vermag selbst in der Wärme Kal
permanganatlösung nicht zu entfärben. Durch Eisench
wird das Bromkalium sogar bei 100° und Anwendung con
trirter Auflösungen nicht zersetzt. Die Sauerstoffsalze e
Palladiums erzeugen in Bromkaliumlösung einen Niederschag
von rothbraunem Palladiumbromid, welcher bei Anwendu
von Palladiumchlorür ausbleibt, weil die Brom- und Chlor
bindungen des Palladiums mit den Chlorüren der Alkalimell
sehr leicht löslich sind.

Platinchlorid gibt mit Bromkaliumlösung gelbes Kal
platinchlorid (a):



oder bei Ueberschuss concentrirter Bromkaliumlösung die r
bromhaltige Verbindung (b):



Kocht man das gelbe Salz (a) mit concentrirter Brom
kaliumlösung, so erhält man beim Erkalten prächtig r
Krystalle von (b).

Wenn man concentrirte Auflösung von Kupfervitriol
dem zehnfachen Volum concentrirter Schwefelsäure zusam
bringt und Bromkaliumlösung auf die abgekühlte Mischun
fliessen lässt, so entsteht nach sanftem Hin- und Herne
eine schwarze Zone von Kupferbromid Cu Br². Man er
dieses noch mit dem kleinsten Tröpfchen einer Auflösung
Bromkalium in Wasser, wenn man sie von gepulvertem, m
besten entwässertem Kupfervitriol aufsaugen lässt und mit
concentrirter Schwefelsäure berührt.

Beim Vermischen gesättigter Lösungen von Bromkal
und Sublimat entsteht einer weisser Niederschlag von Que
silberbromid, welcher sich bei 17° in etwas weniger als 100
bei 100° schon in 5 Th. Wasser auflöst und von Weinge

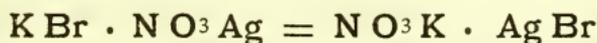
Sulmatlösung und Bromkaliumlösung ebenfalls reichlich aufgenommen wird.

Das Bromsilber fällt je nach Umständen bald weiss, bald gelblich aus; es ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in concentrirtem Ammoniak und heisser gesättigter Salmiaklösung, fast gar nicht in andern Ammoniumsalzen, auch nicht leicht in Natriumthiosulfat (§ 220), wovon Chlorsilber reichlich aufgenommen wird. Durch Digestion mit gesättigter Jodkaliumlösung geht das Bromkalium, wie auch das Chlorsilber, in Jodsilber über.

§ 239.

Prüfung. Das Bromkalium enthält sehr gewöhnlich Kaliumcarbonat, Sulfat und Chlorkalium, seltener Jodkalium und bromsaures Kalium. Auch Bromnatrium kommt nicht leicht darin vor, da es weniger leicht krystallisirt, in Wasser und Weingeist weit reichlicher löslich ist und überdies bei Temperaturen unter 30° monoklinische Säulen $\text{NaBr} + 2\text{OH}^2$ bildet; eine irgend erhebliche Beimengung dieses Salzes würde sich schon durch seinen 25,9 pC betragenden Wassergehalt verrathen. Bromkalium ist unfähig Krystallwasser aufzunehmen. Auf Natriumsalze im allgemeinen prüft man in der bei Pottasche und Kalihydroxyd beschriebenen Art, wobei die Untersuchung dadurch zu erleichtern ist, dass man das gepulverte Bromkalium mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 17° schüttelt. In den meisten Fällen wird die Flüssigkeit an Natriumsalz reichlicher sein als der Rückstand.

Um *Chlorkalium* aufzufinden, stützt man sich auf das geringere Atomgewicht des Chlors. Versetzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Auflösung einer gewogenen Menge getrockneten Bromkaliums mit der eben erforderlichen Menge Silbernitrat, so kann sich im Filtrate weder Brom noch Silber finden; es wird nicht getrübt, wenn man noch mehr Bromkalium oder salpetersaures Silber zusetzt:



Wenn aber das Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt ist, reicht das Silbernitrat nicht hin, um Brom und Chlor vollständig auszufällen; das Filtrat gibt auf Zusatz von Silber auf eine neue einen Niederschlag. Von den betreffenden Moleculargewichten ausgehend erhält man z. B. folgende Zahlen:

		K Br	
119	Th. bedürfen	170	Th. Silbernitrat
100	„ „	142,80	„ „
99	„ „	141,372	„ „
100	„ liefern	157,9	„ Bromsilber
		K Cl	
74,5	Th. bedürfen	170	Th. Silbernitrat
100	„ „	228	„ „
1	„ bedarf	2,280	„ „
100	„ liefern	192,6	„ Chlorsilber

In geraden Zahlen entsprechen 7 Th. Bromkalium genau 10 Th. Silbernitrat und 7 Th. Chlorkalium genau 15,97 Th. Silbernitrat.

Während 1 g reines Bromkalium durch 1,428 g Silbernitrat vollständig zerlegt wird, beansprucht z. B. ein Präparat, welches 1 pC Chlorkalium enthält, schon 1,436 g Silbernitrat.

Der Unterschied von 8 mg ist zu gering; man geht sicher, wenn man mehrere Gramme Bromkalium in Arbeit nimmt. Aber noch weit zweckmässiger ist es, jede der beiden Substanzen für sich in so viel Wasser aufzulösen, dass man 100 cc erhält. 10 cc Bromkaliumlösung, enthaltend 0,10 g Salz, werden dann vollkommen zersetzt durch 14,28 cc Silberlösung, erfordern aber bei 1 pC Chlorkalium 14,36 cc. Der Unterschied von 0,08 cc ist allerdings auch nicht mit Sicherheit messbar; wenn man aber nach Zusatz von 14 cc der einprocentigen Silberlösung für das weitere Titriren eine sehr viel stärker verdünnte anwendet, z. B. eine hundertfach verdünnte Normalsilberlösung (1,70 Silbersalpeter gelöst zu 1 Liter), so treten die Unterschiede hervor.

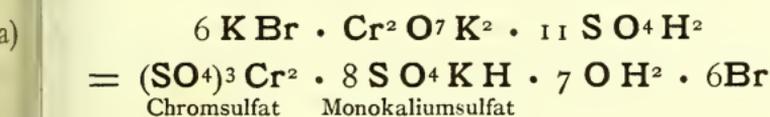
Enthielte das Bromkalium ausser Chlorkalium noch andere Salze, oder würde es in feuchtem Zustande der obigen Prüfung unterworfen, so müssten die Resultate unrichtig ausfallen.

Käme z. B. Chlornatrium im Bromkalium vor, so würde es leicht daran zu erkennen sein, dass es weit mehr Silberlösung beansprucht; 1 Th. Na Cl erfordert ja 2,9 Silbernitrat. Aber der Mehrverbrauch an Silber könnte möglicherweise gedeckt werden durch gleichzeitigen Gehalt des Präparates an einem auf Silber nicht wirkenden Salze.

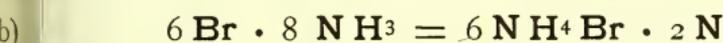
Um den *Chlor*gehalt qualitativ zur Anschauung zu bringen, kann man wohl den ausgewaschenen noch feuchten Silberniederschlag mit einer kalt gesättigten Auflösung von Ammoniumcarbonat zusammenbringen und nach einiger Zeit filtrieren. Hat man nur mit Bromsilber zu thun, so entsteht beim Ueb-

mit Salpetersäure eine leichte Trübung, während sich bei Gegenwart von Chlorsilber ein Niederschlag zeigen kann. Aber diese Probe ist ungenügend, weil eine nicht unerhebliche Menge Chlorsilber in dem Ammoniumnitrat gelöst bleibt, das selbst also unter Umständen übersehen werden muss.

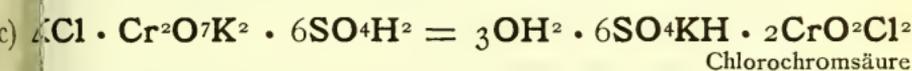
Will man mit Sicherheit selbst sehr geringe Mengen Chlor nachweisen, so mischt man das Bromkalium mit Kaliumchromat und versetzt das Gemenge mit Schwefelsäure; reines Bromkalium liefert ein aus Brom und Wasser bestehendes Destillat:



Verdünnt man das gelbbraune Destillat mit Ammoniak, so wird es farblos, indem unter Stickstoffentwicklung hauptsächlich Chromammonium entsteht:



Wird Chlormetall zugegen, so mischt sich dem Destillate Chromochromsäure (Chromoxychlorid) bei, indem im wesentlichen folgende Zersetzung gleichzeitig neben (a) erfolgt:



Die Verbindung $\text{CrO}^2 \text{Cl}^2$ zerfällt mit Wasser in Chromoxydhydrat und Salzsäure: $\text{CrO}^2 \text{Cl}^2 \cdot \text{OH}^2 = 2 \text{HCl} \cdot \text{CrO}^3$.

Wägt man dem Destillate verdünntes Ammoniak bei, so erhält man Ammoniumchromat $\text{CrO}^4 \cdot 2 \text{NH}_4$. In der Auflösung dieses Salzes, welche die Gegenwart des Chroms schon durch eine gelbe Farbe verräth, kann die Chromsäure mit aller Sicherheit nachgewiesen oder durch Erwärmen mit etwas Salzsäure und etwas Weingeist in grünes Chromoxydsalz übergeführt werden.

Um im Bromkalium, gestützt auf die Gleichungen (a) und (c), das Chlor nachzuweisen, bringt man daher 4 g des zu prüfenden Salzes mit 3 g Kaliumdichromat in eine gut getrocknete Retorte, deren Hals in eine Vorlage mündet, die etwas Wasser enthält, um Spuren von Chlor, welche immerhin bei der Zersetzung (c) auch auftreten, festzuhalten. Alsdann giesst man 1 g concentrirte Schwefelsäure in die Retorte, worauf die Destillation der schon bei 118° siedenden Chlorochromsäure vor sich geht und nur zuletzt durch Erwärmen unterstützt werden muss. Man neutralisirt das Destillat mit officinellem,

zuvor auf das doppelte verdünntem Ammoniak, und prüft Chrom.

Die obige Untersuchung des Bromkaliums auf Chlorkalium kann dadurch verschärft werden, dass man das Präparat zuerst mit 90 procentigem Weingeist auskocht, worin das Chlorkalium weit weniger löslich ist, als das Bromkalium. Das ungelöste Salz kann daher reicher an Chlorkalium sein.

Dieser Prüfung darf das käufliche Bromkalium nicht unterworfen werden, weil sie noch geringere Mengen als 1 pC Chlorkalium anzeigt und 1 bis 2 pC dieses Salzes im officinellen Bromkalium nicht zu beanstanden sind. Nur ganz ausnahmsweise wird ein chlorfreies Bromkalium in Wirklichkeit zu finden sein, so dass zur Prüfung des officinellen Präparates die Fällung mit Silberlösung benutzt werden muss.

Ist *bromsaures Kalium* vorhanden, so färbt sich die Auflösung des Bromkaliums in 8 Th. Wasser gelb, wenn man einige Tropfen Schwefelsäure von 1,2 sp. G. oder Salpetersäure von 1,3 sp. G. zugibt; beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff geht das in Feinheit gesetzte Brom in diesen über. Nimmt man Salzsäure statt der Salpetersäure, so färbt sich die Auflösung, besonders in der Wärme, wegen der Bildung von Chlorbrom gelb. Essigsäure vermag nicht Brom aus Bromaten abzuschleiden, oder doch nicht vollständig.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Bromsäure in Bromwasserstoffsäure übergeführt, gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure und die Flüssigkeit, welche nun bleibend und stark sauer reagirt, trübt sich durch Abscheidung von Schwefel. Die Gegenwart von Chlorkalium und Bromkalium verhindert die Reaction nicht.

Salpetersäure-Salze entdeckt man im Bromkalium, indem man dasselbe mit gleichviel Eisenfeile, Zinkfeile und festem Aetznatron zusammenbringt und ein der Mischung gleiches Volum Wasser zugibt. Bei Gegenwart von Nitraten wird die Salpetersäure durch den schon in der Kälte, noch reichlich beim Erwärmen auftretenden Wasserstoff zu Ammoniak reduced. Schiebt man in den Hals des Kölbchens einen Papierstreifen, auf welchen man mit Wasser etwas Calomel eingerieben hat, so wird derselbe durch das Ammoniak geschwärzt. Dieser Versuch muss durch den Nachweis ergänzt werden, dass das Bromkalium nicht etwa ein Ammoniaksalz beigemischt ist.

Um die Salpetersäure noch in anderer Weise zur Anschauung zu bringen, fällt man eine gesättigte wässrige Lösung des Bromkaliums mit Bleiacetat in geringem Ueberschuss

genauer mit Silberacetat oder Silbersulfat und weist im Filtrat die Salpetersäure mittelst Eisenvitriol nach. Die geringe Menge Bromblei, welche im erstern Falle in Lösung bleibt und das auf Zusatz von Schwefelsäure niederfallende Bleiacetat hindern die Reaction nicht.

Bei dem gegenwärtig viel höhern Werth des Jodkaliums ist das Vorkommen desselben im Bromkalium zur Seltenheit geworden. Man erkennt es leicht, indem man das letztere in 1 Th Wasser gelöst mit 2 Th. verdünntem Stärkekleister (1 Stk mit 100 Wasser gekocht) schüttelt, hierauf wenige Tropfen Chlorwasser ruhig auf die möglichst kalte Mischung giesst, lässt und dann das Reagirrohr sanft hin und her neigt. Ist Jodkalium zugegen, so entsteht eine blaue Zone von Jodstärke. Durch allzu reichlichen Zusatz von Chlorwasser wird die Färbung derselben verhindert, weil sich $JCl + HCl$ bildet, welche gelbe wässerige Lösung bei grösserer Verdünnung (durch Bildung von JO^3H) farblos wird und nicht auf Stärkekleister wirkt. Doch kann man die blaue Färbung auch in diesem Falle erhalten oder wieder hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit mit Stanniol schüttelt und ein Tröpfchen Salzsäure zugibt.

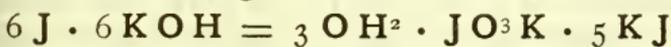
Grössere Mengen Jodkalium im Bromkalium lassen sich auch erkennen, wenn man der Auflösung Eisenchlorid beifügt, wodurch nur Jod ausgeschieden wird, das man in Schwefelkohlenstoff überführen kann; einzelne Jodkaliumkrystalle würden durch Betupfen mit Platinchlorid (siehe oben p. 654 und bei Jodkalium) entdeckt.

Es ist einleuchtend, dass die oben erwähnten Prüfungen des Bromkaliums, besonders auf Chlorkalium, nur dann richtig ausgeführt werden können, wenn kein Jod im Spiele ist. Man kann dasselbe austreiben, indem man das Bromkalium mit chlorsaurem Bromwasser zur Trockne eindampft.

Geschichte. Das Bromkalium wurde 1826 durch BALARD (vergl. Brom) zuerst dargestellt.

§ 240. JODKALIUM. — KALIUM JODATUM.

Vorbereitung. I. Die einfachste Methode beruht auf der Bildung von Jodkalium und jodsaurem Kalium beim Eintragen von J in Aetzkalilösung:



Man rührt in Kalilauge von 1,333 spec. Gew. so lange Jod ein, bis die Flüssigkeit dauernd bräunliche Farbe angenommen

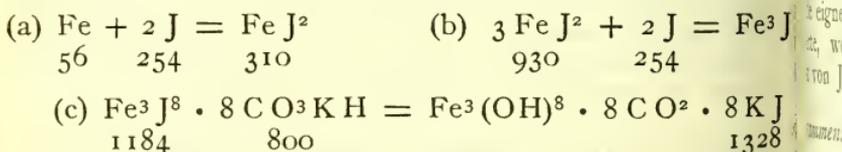
hat, mischt dann Stärkemehl (ungefähr $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Jods) dazu und dampft zur Trockne ein. Um das Jodkalium in Jodkalium überzuführen, bringt man das Salzgemenge portionenweise in einem eisernen Tiegel zum gelinden Glühn, wobei der Sauerstoff des Jodates zur Verbrennung der Stärke dient. Die verkohlte Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit filtrirt und zur Trockne eingedampft.

Weniger vollständig gelingt die Reduction der Jodsäure durch längere Erwärmung der Salzlösung mit Eisenfeile oder Zinkblech.

In Betreff der völligen Befreiung des Salzes von Jodsäure Kalium gelten die bei Bromkalium hinsichtlich des Kaliumbromates hervorgehobenen Bemerkungen.

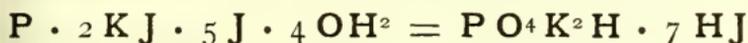
Wenn chlorfreies Aetzkali billig genug zu haben ist, so wird obiges Verfahren vorgezogen.

II. Weit leichter als das Kaliumhydroxyd ist das Monokaliumcarbonat (Kalium bicarbonicum § 249) frei von Chlor zu erlangen und in folgender Art auf Jodkalium zu verarbeiten. Man löst in wässrigem Eisenjodür noch so viel Eisen auf, wie die Formel (der nicht darstellbaren Verbindung) Fe^3J^8 angibt und fällt bei Siedhitze mit Monokaliumcarbonat. Dadurch entsteht ein dichtes schwarzes Hydrat, das bald auf dem Boden sinkt und sich leicht auswaschen lässt. Diese Darstellung verläuft nach folgenden Gleichungen und Zahlenverhältnissen:



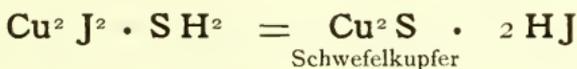
Man erwärmt hiernach gelinde z. B. 450 g Wasser mit 25 g Eisenfeile und bringt allmählich unter Vermeidung starker Erhitzung 85 g Jod dazu. Die grünliche Lösung wird filtrirt und in verschlossener Flasche mit 28 g fein zerriebenem Jod in der Wärme geschüttelt, bis letzteres gelöst ist, worauf man die Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 89 g Monokaliumcarbonat in 300 Wasser giesst und eindampft bis sich das Eisenhydroxyd gut absetzt. Dasselbe entspricht einem Hydrat des Magneteisens ($\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot \text{FeO}$) + 4OH^2 und besitzt mehr als andere Eisenhydroxyde die hier besonders werthvolle Eigenschaft, sich dicht abzusetzen. Man filtrirt dasselbe ab, wasche es aus und dampft die gesammte Flüssigkeit zur Trockne ein.

Die Salzmasse wird in ihrem doppelten Gewichte Wasser wieder aufgenommen, mit Jodwasserstoffsäure wenn nöthig neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die hierzu benötigte kleine Menge Jodwasserstoffsäure entwickelt man aus einer Kölbchen, das 1 Th. Phosphor, am besten rothen, 11 Th. Jodkalium, 20 Th. Jod und etwas Wasser enthält:



Wie bei grössern Mengen heftige Einwirkung regelt man nach Bedarf durch kaltes oder warmes Wasser, in welches man den Kolben tauchen lässt.

I. Seitdem aus Südperu beträchtliche Mengen von Jodkupfer (siehe bei Jod § 3) in den Handel kommen, verarbeitet man es gelegentlich auf Jodkalium. Das gewaschene Jodkupfer wird zerrieben und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff ersetzt:



Die sogleich abzugießende Jodwasserstoffsäure befreit man durch Schütteln mit Jod von Schwefelwasserstoff und neutralisirt sie am besten mit Monokaliumcarbonat. — Das Schwefelkupfer kann geröstet, der Vitriol ausgelaugt und das zurückbleibende Kupferoxyd mit Kupfererzen verarbeitet werden; der Vitriol dient immer wieder zur Fällung von Kupferjodür.

Auch die bei Bromkalium beschriebene dritte Darstellungsmethode eignet sich für die Gewinnung des Jodkaliums, weniger die vierte, weil durch Bildung von Jodstickstoff Gefahr und Verlust von Jod eintreten könnte:

Zusammensetzung.

K	39	23,5
J	127	76,5
K J	<u>166</u>	<u>100,0</u>

§ 241.

Eigenschaften. Aus reinen Lösungen krystallisirend, tritt das Jodkalium in durchsichtigen Würfeln auf, in alkalischen Lösungen bilden sich leichter matte porzellanartige Würfel, bisweilen zu Säulen aneinander gereiht; seltener kommen Octaëderflächen vor. Das Salz besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch; sein spec. Gew. ist bei 17° sehr nahe = 3. Es

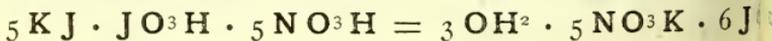
schmilzt schon im Glasrohr über dem einfachsten Weinglämpchen, weit leichter und dabei nicht so heftig zerspringend wie das Bromkalium. Bei der Abkühlung erstarrt das Kalium als undurchsichtige Krystallmasse; in mässiger Rothhitze verdampft es reichlich; das zurückbleibende Salz zeigt sich alkalisch und enthält Jodat, wenn es eine Stunde lang in schmelzendem Flusse erhalten worden ist.

An sehr feuchter Luft zerfliesst das Jodkalium; Licht und Kohlensäure veranlassen durch Jodabscheidung eine gelbliche Färbung. Werden 140 Th. des Salzes in 100 Th. Wasser bei 10,8° eingerührt, so sinkt das Thermometer auf - 11,7°. Auflösung von 10 Th. Jodkalium sind erforderlich: 7,87 Th. Wasser von 0°, 7,04 bei 17,5°, bei Siedhitze 4,14. Die gesättigte Lösung in siedendem Wasser kocht bei 118°; die 0° gesättigte gefriert noch nicht bei - 25°, eine 40procentige erstarrt bei - 12°. Die Lösungen schmecken scharf und sind bei völliger Reinheit des Salzes neutral.

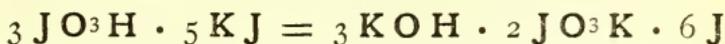
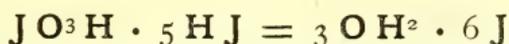
In absolutem Alcohol ist das Jodkalium schwer löslich; bei 17° erfordert es 12 Th., bei Siedhitze 5 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. zur Lösung. — Von entwässertem Glycerin wird es in der Wärme sehr reichlich aufgenommen und erstarrt nicht leicht wieder heraus.

166 Th. (1 Mol.) Jodkalium gelöst in 332 Th. Wasser nehmen ohne bedeutende Temperaturveränderung 254 Th. (2 At.) Jod auf. Die tief schwarzbraune Flüssigkeit lässt bei Zusatz von wenig Wasser 127 Th. (1 At.) Jod fallen. Die abgegossene Lösung gibt an Schwefelkohlenstoff nicht weniger als alles Jod ab, eben so wenig die ursprüngliche Lösung, während wässrige und weingeistige Jodlösung durch Schwefelkohlenstoff entfärbt wird. Aus Schwefelkohlenstoff, der mit Jod gesättigt ist, kann man hingegen durch Schütteln mit wässriger oder weingeistiger Jodkaliumlösung das Jod leichter wegnehmen. Es sind daher wenigstens in der weingeistigen Lösung Verbindungen von den Formeln KJ^2 und KJ^3 anzunehmen.

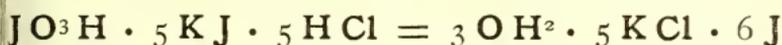
Verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, rufen in der Lösung des reinen Jodkaliums keine sichtbare Veränderung hervor, bewirken aber die Abscheidung von Jod, sobald die geringste Menge von Jodsäuresalz zugegen ist. Kaliumjodat wird zwar durch Säuren nicht oder nur sehr langsam gefärbt, aber die z. B. durch Weinsäure, Schwefelsäure oder reine Salpetersäure in Freiheit gesetzte Jodsäure wirkt sofort zersetzend:



Aus Jodwasserstoff und aus Jodüren scheidet Jodsäure schon Jod ab:



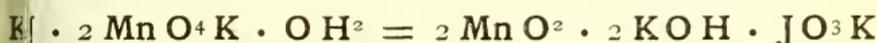
oder unter Mitwirkung anderer Säuren:



Enthält die Salpetersäure Spuren von niedrigern Stickstoffoxyden, so wird Jod frei, auch wenn kein Jodat zugegen ist.

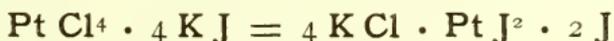
Aus Jodkaliumlösung wird das Jod ferner ausgeschieden durch Chlor und Brom (durch Ueberschuss wird dasselbe gelöst durch Chromsäure, Ferrisulfat und Ferrichlorid (nicht aber durch Ferriacetat) durch das Chlorat und die Chromate des Kalms nach Zusatz verdünnter Säure.

Durch Kaliumpermanganat wird das Jod des Jodkaliums selbst bei grosser Verdünnung vollständig in Jodsäure verwandelt:



Palladiumsalze erzeugen in Jodkaliumlösung einen schwarzen, bei Anwendung von Palladiumchlorür sehr langsam zu Boden sinkenden Niederschlag PdJ^2 . Diese nicht krystallisirbare Verbindung löst sich in concentrirter Jodkaliumlösung auf, in Wasser aber so wenig, dass sie sich in Form dunkelbrauner Floken im Laufe eines Tages zeigt, wenn auch nur noch 1 Th. Jodkalium in 400 000 Th. Wasser vorhanden ist. Die entsprechenden Verbindungen des Chlors und Broms (vergl. jedoch p. 654) sind in Wasser löslich.

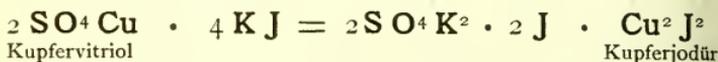
Durch Platinchlorid wird aus Jodkalium zunächst Jod und Platinjodür als schwarzer, amorpher, an der Glaswand haftender Niederschlag ausgeschieden:



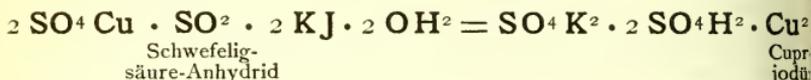
Bald zeigt sich auch ein Platinspiegel am Glase. Bei sehr grosser Verdünnung entsteht nur eine braune Färbung. Filtrirt man im erstern Falle und setzt noch mehr Platinchlorid zu, so fällt auch das gelbe krystallisirte Salz $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$ nieder, welches aus einer Mischung von jodsaurem Kalium und Platinchlorid ohne Jodabscheidung erhalten wird. — Ein Jodkaliumkrystall wird, im Gegensatz zu Bromkalium, aus den oben er-

wähnten Gründen schwarz, wenn man ihn mit der Lösung von Platinchlorid oder Palladiumchlorür berührt.

Da die Verbindung Cu J^2 nicht darstellbar ist, so entsteht bei der Vermischung eines Cuprisalzes (doch nicht bei Anwendung des alkalischen Tartrates) mit Jodkalium weisses Kupferjodür, welches wegen des gleichzeitig austretenden Jods braun erscheint:



Wird von vornherein durch ein Reductionsmittel für Umwandlung des Cuprisalzes in Cuprosalz gesorgt, so scheidet sich kein Jod aus:



Statt des Schwefeligsäure-Anhydrids kann auch Eisenvitriol dienen.

Wenn man ein Tröpfchen Kupfervitriollösung auf ein möglichst kleines Körnchen Jodkalium bringt, so färbt es sich durch das ausgeschiedene Jod schwarz; fliessen einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure dazu, so bleibt sie, von den Jodflittern abgesehen, ungefärbt wenn man weiter mit Schwefelsäure verdünnt.

Mit Sublimatlösung betupft färbt sich ein Körnchen Jodkalium roth; das Quecksilberjodid (s. dieses, § 285) löst sich aber im Ueberschusse des Jodkaliums wieder auf.

Jodsilber aus Silberlösungen gefällt ist gelblich, bei Gegenwart von viel Ammoniak wird es blasser ohne sich zu lösen es wird spärlich von Natriumhyposulfit (§ 220), ziemlich reichlich von gesättigter wässriger Jodkaliumlösung aufgenommen. Die Neigung des Silbers, sich mit Jod zu verbinden, ist so gross, dass alles Jod aus einer Jodkaliumlösung abgeschieden wird, welche man mit überschüssigem Chlorsilber oder Bromsilber schüttelt.

§ 242.

Prüfung. Das Jodkalium kann leicht mit den bei Bromkalium genannten Salzen verunreinigt sein, deren Auffindung in der dort angegebenen Weise geschieht. Auch mit Bezug auf Jodnatrium gelten die Erörterungen über Bromnatrium hier noch

in höherem Grade. Jodnatrium ist zerfliesslich und verliert bei er Aufbewahrung, wie beim Glühen sehr bald etwas Jod, wenn überhaupt die Neigung des Jods, mit Natrium eine Verbindung einzugehen, so gering ist, dass man beide Elemente ohne Gefahr zusammenschmelzen kann, während Jod und Kalium sich beim Erwärmen unter Explosion vereinigen.

Nur in Temperaturen von mehr als 40° anschliessende Kryalle des Jodnatriums sind wasserfreie Würfel, sonst aber bilden sich monoklinische Säulen von der Zusammensetzung $\text{Na} + 2 \text{O H}^2$, also $19,4$ pC Wasser enthaltend. Zunächst wäre das Jodkalium daher auf Wassergehalt zu prüfen, indem man eine sorgfältig gewählte Probe, welche die Durchschnittsbeschaffenheit der Waare genau darstellt, bei 180° trocknet. Dieses Salz dient dann auch zu den folgenden Versuchen, so z. B. zur Schmelzung. Reines Jodkalium schmilzt im Glasröhrchen über der Weingeistlampe zu einer dünnflüssigen, klaren und farblosen Flüssigkeit, was durch mancherlei Beimengungen mehr oder weniger verhindert würde. Ein trockenes, klar schmelzendes Salz, welches mit 12 Th. warmen Weingeistes von $0,83$ sp. G. (bei 17°) eine auch nach dem Erkalten klar bleibende Auflösung gibt, kann nicht erhebliche Mengen von Sulfate, Chlorüren, Jodaten enthalten. Auch Kaliumnitrat und Bromkalium sind schon hierdurch so gut wie ausgeschlossen.

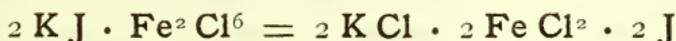
Eine fernere Prüfung des Jodkaliums besteht, wie bei Bromkalium in der quantitativen Bestimmung des Haloïds.

166 Th. K J erfordern 170 Th. $\text{N O}^3 \text{ Ag}$ und liefern 235 Th. Ag J.

100 Th. K J erfordern $102,4$ Th. $\text{N O}^3 \text{ Ag}$ und liefern $141,5$ Th. Ag J.

Die Untersuchung wird in der § 239 angegebenen Art ausgeführt.

Nicht minder genaue Methoden zur Bestimmung des Jods gibt die Massanalyse an die Hand. Kocht man z. B. Jodkalium mit Eisenchlorid, so erhält man Eisenchlorür und freies Jod, das man Jodkalium aufgefangen, volumetrisch so gut bestimmt werden kann, wie das Eisenchlorür:



Diese Operation allein belehrt im Grunde schon genügend über die Reinheit des Jodkaliums.

Um die Beimischung von *Chlorkalium* oder *Chlornatrium* nachzuweisen, beginnt man damit, das fein gepulverte Jodkalium mit einem vierfachen Gewichte Weingeist von $0,830$ sp. G.

unter anhaltendem Umschütteln zu erwärmen. Der nach Erkalten und mehrmaligen Durchschütteln ungelöste Antheil des Präparates ist bei weitem reicher an Chlorüren, als Auflösung (S), weil letztere viel spärlicher oder so gut gar nicht in Weingeist übergehen. Dasselbe gilt auch von Jodaten, Carbonaten, Sulfaten, sowie von Bromkalium, welche ebenfalls in R aufgesucht werden müssen.

Die Auflösung S lässt beim Erkalten oder nach angersener Concentration auch wohl noch eine geringe Menge der zuletzt genannten schwer löslichen Salze fallen, welche ebenfalls näher untersucht werden müssen.

Man trocknet das Salz R, löst 1 g davon in 10 g Wasser auf, setzt 10 g Ammoniak von 0,96 sp. G. zu, schüttelt mit 1,10 g Silbernitrat, gelöst in 10 Th. Wasser, und lässt Jodsilber absitzen; dieses erfolgt bei dem hier empfohlenen Ueberschusse an Silber sehr bald. War Chlormetall zugegeben, so enthält die klare Flüssigkeit Chlorsilber, welches herausfällt, wenn man dieselbe mit Salpetersäure (1,18) übersättigt, doch zwar verräth sich schon $\frac{1}{2}$ pC Chlorkalium, welches in der Waare vorhanden war, jetzt durch eine sehr starke Trübung tritt. Tritt bei diesem Verfahren nur eine leichte Trübung sofort oder erst nach einigen Minuten ein, so enthielt das Jodkalium weniger als $\frac{1}{2}$ pC Chlorkalium (vielleicht mit etwas KBr), seiner medicinischen Verwendung nicht Eintrag thut. — Der Verdampfungsrückstand von S dient zu Gegenproben auf Chlor und Jodsäure.

Die Nachweisung des Chlors mittelst der bei Bromkalium (§ 657) auseinandergesetzten Darstellung von CrO_2 gelingt nicht, wenn neben Jodür nur wenig Chlorür vorhanden ist.

Um Brom aufzusuchen, erwärmt man eine Probe des Salzes in 40 Th. Wasser im Wasserbade, fügt etwas Kupfervitriol bei und lässt die Flüssigkeit eindampfen, bis das in Freiheit gesetzte Jod verdunstet ist, worauf man unter verschiedenen Malen verdünnte Kupfervitriollösung zugibt, so lange noch Jod ausgeschieden wird. Das nunmehr eingetrocknete Salzgemenge muss deutlich, aber möglichst schwach grün gefärbt sein. Man zieht es nach und nach mit kleinen Mengen Wasser aus, filtrirt von Kupferjodür ab und dampft die Lösungen ein. Ist Brom vorhanden, so schwärzen sich allmählich die Ränder der Schale durch wasserfreies Kupferbromid CuBr_2 . Ein Tröpfchen Wasser muss es sofort wieder zu blassgrüner Flüssigkeit lösen, in welcher sich beim Abdampfen die schwarzen Kreise aufs neue einstellen. Am deutlichsten zeigen sich dieselben, wenn man in die warme, getrocknete Schale concentrirte Schwefelsäure fließen lässt, v

das Kupferbromid noch vollständiger entwässert, jedoch einiger Zeit zersetzt wird. Es gelingt in dieser Art, mit Sicherheit $\frac{1}{2}$ mg Bromkalium und selbst noch weniger anschauung zu bringen, welches mit 49,5 mg Jodkalium sacht ist. Das weisse Jodkupfer wird durch Schwefelsäure nach einiger Zeit unter Jodabscheidung zersetzt.

Jodsaures Kalium ist in Weingeist von 0,830 sp. G. fast unlöslich, so dass eine irgend erhebliche Menge desselben hauptsächlich in dem oben besprochenen Rückstande R bleiben würde, auch der mit Jodkalium gesättigte Weingeist mehr jodsaures Kalium aufzunehmen vermag, als reiner Weingeist. Um schärfer darauf zu prüfen, löst man den Rückstand R in Wasser, die Auflösung auf einen Krystall von Weinsäure und schüttelt ihn mit Schwefelkohlenstoff, welcher sich sofort durch die frei gewordene Jod färbt. Die Weinsäure kann durch die meisten andern Säuren ersetzt werden.

Zur Reduction der Jodsäure kann man sich auch des Wasserstoffes bedienen; man legt in die mit verdünnter Schwefelwasserstoff angesäuerte Auflösung von R ein Zinkstäbchen und schichtet Stärkemehl-Lösung (1 in 100) an die Oberfläche der Flüssigkeit; bei Gegenwart von Jod bildet sich nach sanftem Schütteln des Reagirrohres alsbald eine blaue Zone. Jodkalium wird durch Wasserstoff unter diesen Umständen nicht verändert. Schwefelwasserstoffwasser scheidet aus Jodsäure-Salzen oft Jod ab, doch wird die braune, durch gleichzeitig freigesetzten Schwefel trübe Flüssigkeit sofort wieder entfärbt, wenn man sich, neben Schwefelsäure, auch Jodwasserstoffsäure bildet.

In Jodkalium, welches Jodsäure-Salz enthält, wird bei längerer Aufbewahrung schon durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure eine Abscheidung von Jod herbeigeführt, welches dann, auf das feuchte Jodkalium einwirkend, die Braunfärbung einer ursprünglich weissen Waare zur Folge hat.

Arsen findet man im Jodkalium, indem man die verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Auflösung mit Zink in Berührung bringt und einen mit Silberlösung betupften Papierstreifen über die Mündung des Reagirrohres hält. Entwickelt sich kein Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, was bei Gegenwart von arseniger Säure sehr bald eintritt, langsamer, wenn Arsenwasserzugabe zugegen ist, so wird Silber als schwarzer Fleck auf dem Papier ausgeschieden.

Eben so gut kann man das Jodkalium in Aetzlauge auflösen und die Entwicklung von Arsenwasserstoff in der bei Kaliumhydroxyd § 458 beschriebenen Art vornehmen.

Salpetersäure wird in saurer Lösung durch Zink zu niedrigeren Oxyden des Stickstoffes reducirt, welche aus Jodkalium Jod frei machen. Man kann daher in dieser Weise das Jodkalium auf Salpetersäuresalz prüfen, wenn es frei von Jodsäure ist, aus welcher durch Zusatz von Säuren allein schon Jod ausgeschieden wird. Ausserdem kann es auf die bei Bromkalium § 239 erwähnte Art auf Salpetersäure geprüft werden.

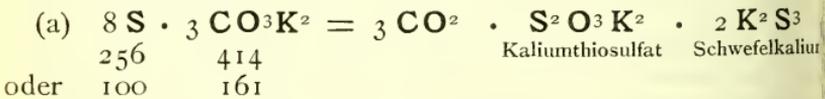
Sollte das Jodkalium *Cyankalium* oder *Jodcyan* enthalten, so werden diese gefährlichen Beimengungen z. B. in der Probe mit Jod § 3 angedeuteten Weise aufgefunden.

Geschichte. (Siehe bei Jod.) H. DAVY zeigte 1813, dass durch Kochen von Jod mit Aetzlauge Jodür und Jodat entsteht.

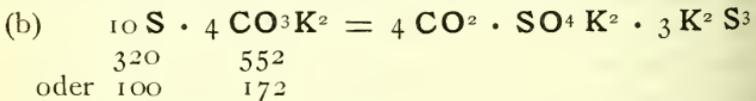
§ 243. SCHWEFELKALIUM. — KALIUM SULFURATUM.

Vorkommen. In alkalischem Mineralwasser; doch dürfte Schwefelkalium im ganzen seltener darin vorkommen, als Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium.

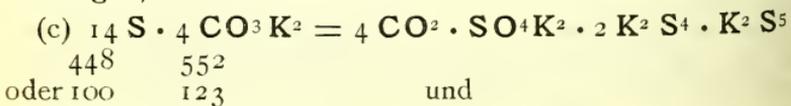
Bildung. Durch Einwirkung von Schwefel auf Kaliumcarbonat entsteht schon beim Schmelzpunkte des ersten Schwefelkalium, bei angemessenen Verhältnissen hauptsächlich folgendermassen:

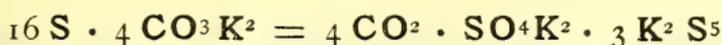


oder bei etwas mehr Carbonat und gesteigerter Temperatur

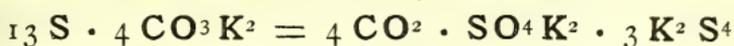


Bei Anwendung von noch mehr Carbonat bleibt ein Theil desselben unzersetzt oder wirkt in stärkerer Hitze auf das Schwefelkalium, so dass K^2S^2 , zuletzt aber ausschliesslich Sulfat und Sulfit $\text{S O}^3\text{K}^2$, entsteht. Vermehrt man umgekehrt den Schwefel bedeutend, so bilden sich schwefelreichere Verbindungen, z. B.:

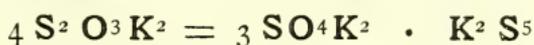




Jebersteigt der Schwefel das Verhältniss d, so verdampft Ueberschuss und in Temperaturen von ungefähr 800° bleibt hauptsächlich Vierfachschwefelkalium, Tetrasulfuret:



Die höhern Sulfurete gehen auch aus der Zersetzung des niedriger Temperatur, nach (a) entstandenen Thiosulfates (Hyposulfits) hervor:



Das Pentasulfuret entsteht gleichfalls, neben Thiosulfat, wenn man Schwefel kürzere Zeit mit Aetzlauge erwärmt oder anhaltend mit Kaliumcarbonat kocht:



Diese Kaliumsulfurete sind amorph oder immerhin nur unvollständig krystallinisch, doch bildet die Verbindung $\text{K}^2 \text{ S}^4$ krystallinische Hydrate. Noch andere Sulfurete sind in verschiedener Weise zu erhalten; z. B. $\text{K}^2 \text{ S}$ als rothe Krystallmasse durch Glühen von Kaliumsulfat in Wasserstoff, KSH bei dunkler Rothglut aus Carbonat und Schwefelwasserstoff.

sättigt man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Krystalle $(\text{KSH})^2 \text{ OH}^2$ und aus ihrer unter Luftabschluss mit gleichviel Aetzkali versetzten Lösung die Verbindung $\text{K}^2 \text{ S} + 5 \text{ OH}^2$.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken ist nicht eine bestimmte Schwefelverbindung des Kaliums in völliger Reinheit erforderlich, sondern ein im wesentlichen den Gleichungen (a) und (b) entsprechendes Product, welches auch wohl noch Carbonat enthalten darf. Da nach (b) nur 1 Atom Schwefel in das über unnütze Sulfat übergeht, so ist es vortheilhafter, die Darstellung annähernd jener Gleichung anzupassen. Dieses wird durch einen Ueberschuss des Carbonates auch insofern begünstigt, als die Schwefelung des Kaliums alsdann bei niedriger Temperatur erfolgt. Geht man darauf aus, die Bildung von Sulfat möglichst einzuschränken, so erscheinen die Gleichungen (c) und (d) allerdings noch günstiger; sie führen aber durch Verdampfung des Schwefels und Bildung von Schwefelgas und Schwefelwasserstoff zu unverhältnissmässigem Verlust herbei. Ausserdem stellt sich z. B. das Pentasulfuret als Quelle von Schwefelwasserstoff, der folgenden Gleichung (i) zufolge, nicht vortheilhaft heraus als das Sulfuret $\text{K}^2 \text{ S}^3$; ferner sind die höhern

Schwefelungsstufen weniger ätzend. Es ist also kein Grund vorhanden, auf die Bildung dieser letztern auszugehen.

Das Gemenge von Schwefel und Kaliumcarbonat wird übrigens im Verlaufe der Arbeit in seinen verschiedenen Punkten bald diesen bald jenen der durch obige Gleichungen ausgedrückten Vorgänge darstellen.

In Wirklichkeit pflegt man 2 Th. Kaliumcarbonat auf 1 Th. Schwefel zu nehmen und bei kleineren Mengen fein gepulvert und genau gemischt in einem Porzellantiegel zusammenschmelzen. Wählt man dazu frisch geglühtes reines Carbonat, so könnte eine den Gleichungen (a) und (b) entsprechende Verminderung desselben wohl eintreten, z. B. 10 Schwefel und 10 Carbonat; von bestimmten Vorschriften der Pharmacopöen darf jedoch nicht abgewichen werden, da es sich immerhin um ein Gemenge und nicht um eine bestimmte Verbindung handelt. Für das zum innerlichen Gebrauche bestimmte Schwefelkalium muss gereinigter arsenfreier Schwefel verarbeitet werden.

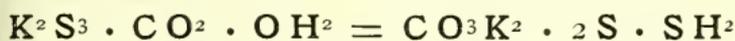
Zu äusserlicher Anwendung genügt eine aus Pottasche und Schwefelblumen bereitete Schwefelleber; mit Rücksicht auf den Wassergehalt und Unreinheit der Pottasche ist es alsdann nöthig, 2 Th. derselben auf 1 Th. Schwefel zu nehmen. Besonders wenn man zerkleinerten Stangenschwefel verarbeitet, erleichtert man sich die Ausführung, indem man ferner ungefähr 1 Thl Wasser zusetzt und das Gemenge in einem gut eisernen Gefässe erwärmt. Da gesättigte Pottaschenlösung bei 135° zum Sieden gelangt, so schmilzt der Schwefel, lässt sich mit dem Alkali innig mischen und vermag nun rascher zu wirken. Allerdings tritt hierbei auch etwas Schwefelwasserstoff auf, was auch immer der Fall ist, wenn man nicht zuvor die Pottasche entwässert: $K^2S^5 \cdot 2KSH = 2K^2S^3 \cdot S$

Nach Verdampfung des Wassers erhitzt man weiter, bis die Schwefelleber eben in ruhigen Fluss gelangt, sticht die kaltende Masse im richtigen Augenblicke vom Gefässe los, zerkleinert sie nach völliger Erhärtung möglichst rasch und hält sie sogleich gut verschlossen auf.

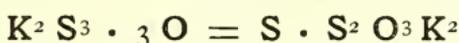
§ 244.

Eigenschaften. Die Farben der Kaliumsulfurete schwanken zwischen rothbraun und grünlichgelb; das gewöhnliche

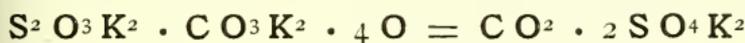
Aussehen der officinellen Präparate wird durch die Benennung Schwefelleber nicht übel bezeichnet, namentlich in geschmolzenem Zustande. Durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft beginnt sehr bald eine Zersetzung unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thiosulfat:



und

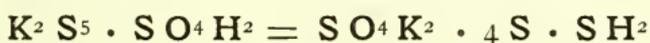
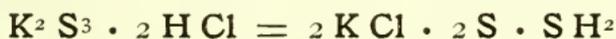


Dabei wird das Präparat auch wegen des frei gewordenen Schwefels blasser. Wenn die Schwefelleber zerfließt und, namentlich bei Carbonatgehalt, reichlicher Sauerstoff aufnimmt, so entsteht auch Sulfat:



Unter der Wärme gehen diese Zersetzungen sehr viel rascher vor sich; beim Glühen der trockenen Schwefelleber im luftfreien Raume bleibt, von Sauerstoffverbindungen abgesehen, wesentlich $\text{K}^2 \text{S}^3$, welche Verbindung einer Glühhitze von ungefähr 1000° widersteht. In trockener Luft geblüht, gibt die Schwefelleber Sulfat.

Säuren entbinden aus dem Schwefelkalium Schwefelwasserstoff und zwar jeweilen, unter Abscheidung von Schwefel, nur 1 Mol.:



Das Thiosulfat wird durch Säuren in nachstehender Art zersetzt:



Von der Gegenwart des *Thiosulfates* (*Hyposulfits*) überman sich, indem man die gepulverte Schwefelleber in der Kälte durch wiederholtes Ausziehen mit wenig Weingeist möglich von 0,830 sp. G. von Schwefelkalium befreit und den Rückständen § 220 beschriebenen Reactionen unterwirft, welche für Thiosulfate bezeichnend sind. Digerirt man denselben mit einer sehr verdünnten wässerigen Auflösung von Zinkacetat, so wird die letzte Spur von Schwefelkalium als Schwefelzink abgetrennt und das Filtrat enthält Zinkthiosulfat, welches durch Schütteln mit Aether als ölige Schicht abgeschieden werden

Kochender Weingeist nimmt aus der mit kaltem Weingeist erschöpften Schwefelleber erhebliche Mengen von Schwefel und Kaliumthiosulfat auf; in der Kälte krystallisiren beide heraus und können durch Wasser getrennt werden.

Reibt man die Schwefelleber mit möglichst fein gepulvertem Bleioxyd und kaltem Wasser zusammen, so wird Schwefel vom Schwefelkalium an das Blei abgegeben, aber das Thiosulfat ebenso wenig zersetzt, als das Sulfat. Man kann daher diese beiden im Filtrat auffinden.

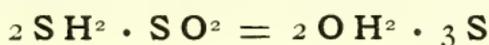
Die weingeistige und wässerige Lösung des Schwefelkaliums gibt mit Sublimatlösung leichte, rein gelbe, mit Bleizucker und Bleiessig rothgelbe, mit Kupfervitriol und Wismutsalzen braune Flocken, entweder Hydrate oder höhere Schwefelungsstufen, welche allmählich dichter werden und in die schwarzen Sulfide der genannten Metalle übergehen.

§ 245.

Prüfung. Die Schwefelleber darf nicht feucht sein, muss, von einem geringen Rückstande abgesehen, mit dem verdünnten Gewichte Wasser eine gelbe, stark alkalische, bittrige Flüssigkeit liefern. In Weingeist lösen sich die hier in Frage kommenden Sauerstoffsalze und Chlorüre des Kaliums und Natriums nur oder nur sehr spärlich auf, wohl aber die Sulfurete, welche mit warmem Weingeist grünliche, beim Erkalten gelbe, ebenfalls alkalische Flüssigkeiten liefern. Die Vergleichung des in Weingeist unlöslichen Rückstandes kann daher bei der Prüfung verschiedener Schwefellebersorten einigermaßen als Anhaltspunkt dienen, obwohl die weingeistigen Filtrate auch Schwefel und Thiosulfat enthalten. Der Auflösung von 2 Th. eines guten Präparates in 5 Wasser lassen sich z. B. 3 Th. Weingeist von 0,830 sp. G. ohne Trübung zumischen, weiterer Weingeistzusatz veranlasst eine Trennung der Flüssigkeit in eine untere, hauptsächlich Schwefelkaliumhydrate und Thiosulfat Alcohol enthaltende und eine daran sehr arme aufschwimmende wässerige Schicht. Bei ansehnlichem Gehalte an Sauerstoffsalzen erfolgt diese Scheidung unter Trübung, indem Carbonat und Sulfat nebst Schwefel und Thiosulfat gefällt werden. Um das Gewicht derselben zu bestimmen, ist es besser, das trockengepulverte Präparat sogleich mit Weingeist auszukochen. Aus dem Filtrate fällt in Schwefelkohlenstoff nicht löslicher, feiner weisser Schwefel meist reichlich heraus und krystallisirt

h monoklinisch. Auch auf Zusatz von Wasser trübt sich
 e Flüssigkeit sehr stark und lässt dann amorphen Schwefel

in genaueres Mass für die Beurtheilung der Schwefel-
 er gibt die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, welchen
 z liefern vermag, worauf es bei den meisten Verwendungen
 rsoen ankommt. Die Menge des Schwefelwasserstoffes wird
 tbeingt durch den Gehalt an Thiosulfat, indem bei gleich-
 tige Entwicklung von Schwefeligsäure-Anhydrid nach Gleich-
 an. (k) ein Theil des nach. (h) und (i) auftretenden Schwefel-
 ss stoffes zersetzt wird:



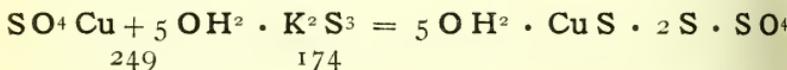
welchem Umfange dieses bei einem gegebenen Prä-
 rat der Fall sein wird, kommt insofern in Betracht, als
 n der schliesslich in der Praxis auftretende Schwefel-
 ssstoff von Bedeutung ist. Die Bestimmung desselben lässt
 ch in verschiedener Weise ausführen. Man ermittelt z. B.
 e Menge Silbernitrat, welche zur Ausfällung des Schwefel-
 ssstoffes aus einer sorgfältig gewählten Durchschnittsprobe
 örlich ist und leitet das aus 1 g Schwefelleber durch ver-
 nnt Schwefelsäure auszutreibende Gas in eine Silberlösung
 n mehr als hinreichendem Gehalte. In der vom Schwefel-
 ber abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Silber durch
 trin oder Wägung, erfährt durch Subtraction desselben
 n er zur Analyse genommenen Menge desselben das in
 g² Silbergegangene Silber und berechnet daraus den Schwefel-
 ssstoff.

Wenn man Zinksulfat mit Ammoniak im Ueberschuss ver-
 zt, o erhält man eine klare Lösung, welche aus Schwefel-
 lium den Schwefel als Schwefelzink fällt. Wird hierzu eine
 aka Lösung von bestimmtem Gehalte genommen, so lässt sich
 s d zur Ausfällung erforderlichen Menge der erstern die
 eng des in der Schwefelleber zersetzten Sulfids ableiten.
 n on Zeitpunkt zu erkennen, in welchem alles Schwefel-
 lium zerlegt ist, benutzt man eine durch Mischung von über-
 hüssiger Natronlauge und Bleizucker erhaltene alkalische Blei-
 sung. Lässt man auf Löschpapier einen Tropfen derselben
 t eem Tropfen der Flüssigkeit zusammenfliessen, welche
 an untersucht, so entsteht an der Berührungsstelle ein schwar-
 r Seifen, so lange noch Schwefelkalium vorhanden ist.

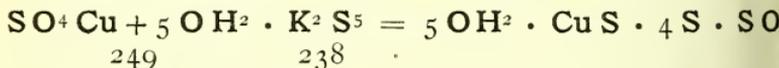
Ähnlicher Weise wird auch wohl Kupfervitriol benutzt,
 dem ich erfahrungsmässig gezeigt hat, dass gute Schwefel-
 ber mit gleich viel desselben zusammengerieben ein farbloses
 liefert. Trägt man den unvermeidlichen Veränderungen

Rechnung, welche selbst bei sorgfältiger und nicht allzu langer dauernder Aufbewahrung die Schwefelleber erleidet, so kann sie als genügend betrachtet werden, wenn 10 Theile derselben mit 9 Th. Kupfervitriol und 100 Wasser ein farbloses Filtrat liefern, sofern es sich um das reine Präparat handelt; 10 Theile gewöhnlicher Schwefelleber hingegen entfärben durchschnittlich etwa 8 Th. Vitriol. Dieser Probe muss der Nachweis vorgehen, dass die Schwefelleber nicht ungebührliche Mengen Carbonat enthält. Auch Aetzkali und Kaliumthiosulfat würden bei der Kupferprobe zu Täuschungen führen; letzteres würde Kupferoxydulsalz (Cuprosalz) ausfällen.

Kupfervitriol und Schwefelkalium zersetzen sich nach folgenden Verhältnissen:



Wenn also 249 Th. Kupfervitriol ebensoviel Schwefel erfordern, so muss sie neben 174 Th. $\text{K}^2 \text{S}^3$ noch 75 Th. anderer Körper enthalten, welche nicht auf den Vitriol wirken, wie z. B. Kaliumsulfat. Derartige Beimengungen vermindern also die Menge des Kupfersulfates, welche durch ein gegebenes Gewicht Schwefelleber zersetzt wird. Ebenso das Thiosulfat und das Pentasulfuret, wie folgende Gleichung lehrt:



Aetzkali und Kaliumcarbonat wirken im entgegengesetzten Sinne. Die Kupfervitriolprobe kann daher nicht sichere Schlüsse in Betreff der eigentlichen Zusammensetzung der Schwefelleber sondern nur eine vorläufige Orientirung gewähren.

Den Gehalt an *kohlensaurem Kalium* ermittelt man, indem man den in Alcohol unlöslichen Antheil der Schwefelleber kohlensäurefreier Kalkmilch kocht und dem Absatze durch Waschen mit Wasser das Calciumthiosulfat entzieht. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet, woraus sich das Kaliumcarbonat berechnen lässt. Auch kann man sich darauf stützen, dass Kaliumthiosulfat (und Sulfit) mit Weinstein und Wasser zusammengebracht in der Kälte oder bei 50° keine schwefelige Säure ausgibt; aus dem Kaliumcarbonat hingegen wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt und kann gemessen oder gewogen werden. *Schwefelsaures Kalium*, welches man bei oben p. 672 erwähnten Behandlung der Schwefelleber nicht als thioschwefelsaures (unterschwefeligsäures) Kalium im Filtrat

bestimmt man nach der Beseitigung dieses letztern Salzes; die Probe wird leicht in der § 220 ersichtlichen Weise durch Chlorzinn in schwefelige Säure und Schwefel zerlegt, worauf die Schwefelsäure an Baryum gebunden werden kann.

Auf *Arsen* muss besonders mit Rücksicht auf den allerseltenen Fall innerlicher Anwendung der Schwefelleber geprüft werden. Man zersetzt dieselbe mit verdünnter chlorwasseriger Salpetersäure, trocknet ein, glüht gelinde, verjagt die Salpetersäure durch concentrirte Schwefelsäure und erwärmt, um die letztere verdampfen zu lassen. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammoniak, trocknet ihn im Wasserbad, wäscht völlig aus und kann ihn nun in jeder Weise auf Arsen untersuchen.

Die Vereinigung des Schwefels mit Natrium erfolgt schwierig und erst bei höherer Temperatur; Natriumcarbonat und Schwefel verlangen mindestens eine Hitze von 270°. Am leichtesten scheint das Sulfid Na_2S^4 zu entstehen, welches noch flüssiger zerfließt, als das entsprechende Schwefelkalium. Die allhergebrachte Bevorzugung des letztern von Seite der Pharmacopöen beruht daher auf guten Gründen. In der Schwefelleber ist zwar nicht die absolute Abwesenheit von Natrium zu verlangen, wohl aber doch zu ermitteln, ob nicht größere Mengen von *Schwefelnatrium* beigemischt sind. Darüber erhält man Aufschluss, wenn man die Waare mit Weinsäure versetzt, den Schwefelwasserstoff wegkocht und mit dem Filtrat versüßigt, wie bei Pottasche § 252 angegeben. Einige wenige procent Schwefelnatrium können die Brauchbarkeit des Schwefelkalks nicht beeinträchtigen. Dasselbe würde auch wohl auf *Schwefelbaryum* und *Schwefelcalcium* gelten, welche aber nicht in den officinellen Präparaten unstatthaft sind.

Geschichte. PLINIUS war schon mit der Schwefelleber bekannt; GEBER löste Schwefel in Aetzlauge auf, um Schwefelwasserstoff darzustellen, und ALBERT DER GROSSE schmolz Schwefel mit Pottasche zusammen. Die Bezeichnung Schwefelleber rührt von BASILIUS VALENTINUS her, wofür im XVIII. Jahrhundert auch der Ausdruck Schwefelseife gebraucht wurde. GAY-LUSSAC (1817) und BERZELIUS (1821) zeigten, dass der Schwefel mit den Metallen auch sauerstofffreie Verbindungen einget.

§ 246. KALIUMSULFAT. — KALIUM SULFURICUM.

Vorkommen. Kaliumsulfat trifft man in der Natur als vulcanisches Product, als Bestandtheil von Mineralwasser und Meereswasser, daher auch in den Salzlagerstätten. In der Pflanzenwelt findet sich Kaliumsulfat häufig; es ist ein gewöhnlicher Bestandtheil der Asche.

Darstellung. Fabrikmässig durch Zersetzung des z. B. in Leopoldshall und Stassfurt vorkommenden Chlorkaliums (Silvins) mittelst Schwefelsäure:



Die Zerlegung wird in gusseisernen Schalen und Flammöfen, Sulfatöfen, in derselben Art ausgeführt, wie die Umwandlung des Kochsalzes in Sulfat zum Zwecke der Sodafabrication.

In Stassfurt hat man auch Kieserit $\text{SO}^4 \text{Mg} + \text{OH}^2$ und Chlorkalium zersetzt und versucht, Kaliumsulfat aus dem Kaliumsulfat $\text{SO}^4 \text{Mg} + \text{KCl} + 3 \text{OH}^2$ abzuscheiden, die Ergebnisse doch nicht lohnend gefunden.

<i>Zusammensetzung.</i>	S	32		
	O	64	oder	SO^3
	K	78		80
		174		$\text{K}^2 \text{O}$
	$\text{SO}^4 \text{K}^2$			94
				174

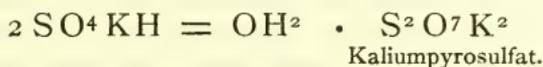
Eigenschaften. Kaliumsulfat krystallisirt in harten, meist nicht sehr ansehnlichen sechsseitigen Pyramiden des rhombischen Systems; spec. Gew. bei $16^\circ = 2,645$. Beim Erhitzen zerspringt das Salz unter Knistern, schmilzt in der Weissgluthitze, nicht über der einfachen Gaslampe, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es zeigt alsdann alkalische Reaction. Platintiegel werden durch das Salz unter Bildung von Platinoxid schon vor der Schmelztemperatur angegriffen. An offener Schale kann das Kaliumsulfat in geringer Menge verdunstet werden; es erfordert zur Verdampfung z. B. an einer Platinöse eine weit höhere Temperatur als das Carbonat und die Haloödsalze des Kaliums.

In Wasser löst sich das Sulfat unter sehr geringer Kaltherzeugung; es bedarf davon 12 Th. bei 0° , $9,4$ bei 17° , 4 bei 95° . Die Auflösung ist neutral und schmeckt salzig, schwach bitterlich.

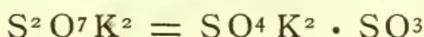
Alcohol ist das Salz nicht löslich, in Weingeist nur im geringen Grade; auch von Glycerin wird es nicht aufgenommen.

Durch Auflösung des neutralen Kaliumsulfates in heisser Schwefelsäure in den geeigneten Verhältnissen lassen sich die gleichen krystallisirbaren Sulfate erhalten: SO^4KH , $(\text{SO}^4)^2\text{K}^3\text{H}$, SO^4KH^3 , $(\text{SO}^4)^3\text{K}^4\text{H}^2$. Das erste, das Monokaliumsulfat, auch saures Sulfat genannt, löst sich bei 100°: 2 Th. Wasser zu einer sehr sauren Flüssigkeit, zerfällt mit viel Wasser in das neutrale Salz und freie Säure.

Bei 200° schmilzt das primäre Sulfat unverändert; bei 400° zerfällt es in Wasser und liefert beim Erkalten Pyrosulfat, das sich in wenig warmem Wasser in kleinen Krystallen erhalten lässt, welche in mehr Wasser wieder zu primärem Salze werden:



Letzteres Salz leitet sich von der bei Gelegenheit der Erzeugung der Schwefelsäure erwähnten Pyroschwefelsäure ab; bei der Glühhitze gibt es Schwefelsäureanhydrid aus:



Prüfung. Das neutrale Kaliumsulfat ist viel weniger löslich als die meisten andern Alkalisalze und krystallisirt so gut, dass es leicht rein und neutral zu erhalten ist. Seine Auflösung muss sich frei von Schwermetallen, Chlor und Salpetersäure erweisen und darf durch Ammoniumcarbonat und Ammoniumphosphat nicht getrübt werden. Im bedeckten Tiegel erhitzt darf es keinen Gewichtsverlust erleiden; durch mehrmals wiederholtes Glühen mit seinem achtfachen Gewichte Salmiak wird das Kaliumsulfat in Chlorid umgewandelt. Führt man diese Umsetzung durch bis das Gewicht des Chlorkaliums sich nicht mehr ändert, so bleibt statt 87 Th. Sulfat 74,5 Th. Chlorid, also nur noch 5,6% zurück.

Auf Natriumsalze mag das Kaliumsulfat in derselben Art geprüft werden wie § 252 erwähnt, indem man das Sulfat zuerst durch Salmiak (p. 568) in Chlorür überführt; auch Abwesenheit von Ammoniumsalzen ist zu erweisen.

Geschichte. In den Schriften des seiner Lebensstellung nach nicht näher bekannten niederländischen Alchemisten ISAAC HOLLANDUS findet sich zu Ende des XIV. Jahrhunderts die Anweisung zur Gewinnung dieses Salzes aus den Rückständen von

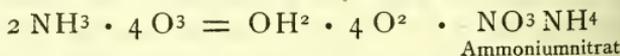
der Destillation des Scheidewassers durch Erhitzung von Salpeter und Eisenvitriol. Das Kaliumsulfat wurde dann von PARACELsus zu Heilzwecken angewandt und hiess Specificum purgans Paracelsi. Man stellte es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinstein Salz (Kaliumcarbonat) dar oder sättigte letzteres gradezu mit Schwefelsäure und nannte es daher *Tartarus vitriolatus*. Dass man es auch erhalte, wenn Schwefel auf schmelzenden Salpeter gestreut wird, zeigte GLASER 1676 und Glauber's Nitrum vitriolatum, durch Zerlegung des Salpeters mit Vitriolöl gewonnen, wurde ebenfalls bald als Kaliumsulfat erkannt.

Man war daher mit der Zusammensetzung dieses Salzes verhältnissmässig früh bekannt, nämlich schon zu Anfang des XVII. Jahrhunderts, wo die Bezeichnung Salz auf sehr verschiedenartige heute durchaus nicht mehr als Salze geltende Substanzen, Anwendung fand. Indem man im Kaliumsulfat die Natur der Base und der Säure richtig erkannt hatte, brachte man dieses nach damaliger Anschauung aus der Vereinigung zweier „Salze“ hervorgehende Salz als *Arcanum duplicatum*, Panacea duplicata, *Sal duplicatum*, in Gegensatz zu andern, damals noch nicht zerlegten, also „einfachen“ Salzen.

ROUELLE fand 1754 das Monokaliumsulfat auf und unterschied schon ganz richtig saure, neutrale und basische Salze.

§ 247. SALPETER. — KALIUM NITRICUM.

Bildung. Wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kaliumverbindungen, besonders Carbonat und Silicat, oder auch anderer basischer Körper unter entsprechendem Zutritte von Wasser und Luft verwesend, entsteht Salpeter. In den meisten Fällen scheint auch Ammoniak aufzutreten; dasselbe wird durch Ozon in Nitrit und Nitrat übergeführt, vielleicht in folgender Art:



Ammoniumnitrat setzt sich mit Kaliumsalzen leicht um und liefert Kaliumnitrat.

Unter übrigens gleichen Umständen geht dieser Process in sogenannten Salpeterplantagen eingeleitet und unterhalten werden. In der Natur finden sich die zur Salpeterbildung förderlichen Bedingungen in der obern Bodenkruste, so dass

Nitrat durch Wasser leicht capillarisch an die Oberfläche aufsteigt und dort um so mehr auswittert, je lebhafter die Verwitterung vor sich geht. Aus derartigen Gründen gehören die reichsten Salpeterlager warmen und regenarmen Gegenden an, z. B. Spanien, Ungarn, Aegypten, Ceylon, der Umgebung von Patna in Bengalen, Ecuador.

In den Säften zahlreicher Pflanzen ist Kaliumnitrat enthalten, z. B. in Amarantaceen, in Borrago, in Tabak, Datura stramonium.

Darstellung. Die grössten Mengen Kaliumsalpeter werden durch Umsetzung des Chlorkaliums mit Natriumnitrat gewonnen. Chlorkalium liefern die Salzwerke von Stassfurt und von Saluscz (südöstlich von Lemberg in Galizien) in genügender Menge und Reinheit, d. h. von mindestens 80 pC. Das Natriumnitrat (s. d.) nimmt man in Form roher Waare von 95 p. Die beiden Salze werden im Verhältnisse der Molekulargewichte des darin enthaltenen Chlorkaliums (= 74,5) und Natriumnitrates (= 85) mit wenig heissem Wasser gekocht, so dass sich Chlornatrium ausscheidet und Kaliumnitrat beim Erkalten und Umrühren der abgegossenen Salzlauge in kleinen Kristallen anschießt. Dieselben werden durch Waschen von Chlornatrium befreit und ebenso wird der Salpeter dem bei der Umsetzung zugleich „ausgesoggen“ Kochsalze entzogen. Die bei diesen Arbeiten zurückbleibenden salpeterhaltigen Flüssigkeiten gelangen im Verlaufe der Fabrication immer wieder zu entsprechender Verwerthung.

Sehr bedeutende Mengen Kaliumsalpeter liefert Ostindien, wo sich in manchen Gegenden die Bedingungen zur Salpeterbildung in hohem Grade verwirklicht finden, namentlich, wo die Dichtigkeit der Bevölkerung und die Zahl der Hausthiere am höchsten steigt. Die Excremente derselben geben die Hauptquelle des Ammoniaks ab, welches sich zu Nitrat oxydirt und die Salpetersäure an andere im Boden vorhandene Basen, nämlich die Oxyde des Calciums, Magnesiums, Kaliums überträgt. Die salpeterhaltige Erde wird ausgelaugt und bei genügendem Gehalte an Kaliumnitrat dieses durch Verdunstung der Lauge an die Luft zum Theil sofort in roher Form gewonnen. Die übrigen Nitratsalze werden durch Zusatz von Pottasche oder auch Kaliumsulfat in Kaliumnitrat übergeführt, die Auflösung durch Einkochen concentrirt, wobei Chlorkalium und Chlornatrium sich abscheiden. Chlorkalium bedarf bei 100° über 1 $\frac{3}{4}$ seines Gewichtes Wasser zur Auflösung, Chlornatrium mehr als das 2 $\frac{1}{2}$ -fache während 10 Th. Kaliumnitrat sich schon in 4 Th. Wasser bei 100° auflösen. Umgekehrt kann man aus abgekühlten

Laugen den Salpeter auskrystallisiren lassen und die Chlorüre in Lösung behalten; bei 0° z. B. sind folgende Wassermengen nöthig zur Auflösung von 1 Th. Salz: Kaliumsalpeter 7¹/₂, Chlorkalium 3¹/₂, Chlornatrium 2⁴/₅.

Den in der einen oder andern Weise krystallisirten Salpeter kann man durch Waschen mit wenig kaltem Wasser, sogenanntes Decken, noch mehr von Chlorüren befreien und durch wiederholtes Umkrystallisiren vollends reinigen. Die letzten Spuren von Chlorüren können durch die bei Natriumnitrat angegebene Behandlung mit Salpetersäure entfernt werden. Organische Verunreinigungen sind durch Zusatz von Leim oder Eiweiss während des Einkochens der Salzlösung zu beseitigen.

In einzelnen Gegenden Europas und nur in geringem Umfange werden heute noch Viehställe, z. B. auf den Alpen oder die „Kehrplätze“ bei Debreczin in Ungarn zur Gewinnung von Salpeter benutzt, indem man die dazu erforderlichen Bedingungen erfüllt oder doch vervollständigt. Die Umwandlung des Natriumnitrates ist heutzutage lohnender.

Zusammensetzung.

N	14		N ² O ⁵	108		53
3 O	48	oder	K ² O	94		46
K	39		2 N O ³ K	202		100
N O ³ K	101		2 N O ³ K	202		100

Eigenschaften. Der Salpeter tritt in grossen sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems auf, deren specifisches Gewicht nahezu = 2; er ist jedoch dimorph und kann auch, wenigstens bei kleineren Mengen, in Rhomboëdern des hexagonalen Systems erhalten werden, z. B. durch Vermischung einer gesättigten wässerigen Auflösung mit Weingeist oder langsamer Verdunstung einzelner Tropfen der wässerigen Auflösung.

Zur Auflösung sind erforderlich 3,8 Th. Wasser bei 15° aber schon bei 56° genügt das gleiche Gewicht und bei 111° bilden 32 Th. Salpeter und 10 Th. Wasser eine klare Lösung. 16 Th. Salpeter geben mit 100 Wasser von 23° eine Lösung von 12°, welche bei ungefähr — 3° schon gefriert, daher Salpeter zu Kältemischungen weniger dienlich ist.

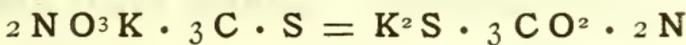
Die Auflösungen schmecken scharf, bitterlich und kühlen. Lakmuspapier wird von ihnen nicht verändert.

In Weingeist ist der Salpeter sehr wenig löslich.

Im Glasröhrchen über der einfachen Weingeistlampe schmilzt der Salpeter gegen 340° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einer deutlich strahligen, wenig durchsichtigen, nicht oder kaum alkalischen Masse. Wenn fremde Salze in einiger Menge beigemischt sind, so sieht die Schmelze wesentlich ver-

schließen aus, worauf sich eine oberflächliche Prüfung des Salpeters gründen lässt. In offener Schale, bei nur etwas höherer Temperatur geschmolzen, zeigt sich der Salpeter alkalisch; er verliert in der Glühhitze Sauerstoff und Stickstoff, indem er mit $\text{N O}^2 \text{K}$, Kaliumoxyd $\text{K}^2 \text{O}$, und Hyperoxyd K O^2 übergeht, doch bleibt auch bei ziemlich anhaltendem Glühen immer etwas Nitrat übrig. Der schmelzende Salpeter greift mit Ausnahme des Goldes und des Silbers das Material aller Gesteine stark an. Mit dem sechsfachen Gewichte Infusorienerde (Kieselguhr) oder mit fein zertheiltem Kupfer oder Eisen geblüht, erleidet der Salpeter einen seinem Gehalte an $\text{N}^2 \text{O}^5$ entsprechenden Verlust.

Beim Glühen mit Salmiak geht der Salpeter in Chlorkalium über, durch wiederholtes Abdampfen mit Oxalsäurelösung in Oxalat. Gemenge von Salpeter mit organischen und anorganischen, leicht oxydirbaren Körpern verpuffen in der Glühhitze, wie B. das Schiesspulver, welches in einer guten Sorte aus 75 Salpeter, 13 Kohle, 12 Schwefel besteht. Die Wirkung des Pulvers beruht wesentlich auf der Bildung von Kohlensäure und der Entwicklung von Stickstoff:



Prüfung. Die bei 15° gesättigte Auflösung des zu pharmaceutischen Zwecken bestimmten Salpeters muss neutral sein und darf durch Baryumsalze und Silbernitrat nur schwach getrübt werden. Der Gehalt an Salpetersäure kann in einfachster Weise durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den das Salz beim Schmelzen mit Kaliumdichromat erleidet, wie bei der Prüfung des Kaliumcarbonats § 252 erwähnt. Durch Ueberführung des Salpeters in Oxalat, wie oben angegeben, Glühen des Oxalates und alkalimetrische Bestimmung des so entstandenen Carbonates wird der Gehalt der Waare an Kalium festgestellt. Es versteht sich, dass zuvor die Abwesenheit des Natriums erwiesen sein muss.

Um das Kaliumnitrat auf Natriumnitrat zu prüfen, kocht man den gepulverten Salpeter mehrmals mit Weingeist von ungefährr 0,89 p. G. aus, welcher bei 17° über $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Natriumnitrat, aber kaum $\frac{1}{100}$ Kaliumnitrat aufzunehmen vermag. Aus der weingeistigen Lösung fällt man das Kalium mit Weinsäure und verfährt weiter, wie bei Pottasche § 252 auseinandergesetzt ist.

Geschichte. Nitrum hiess bei den Römern die Soda; Salpetre oder Sal petrosium, Sal nitri bezeichnete seit dem VIII.

Jahrhundert den Salpeter und vom XVI. Jahrhundert an begerte sich dafür der Name Nitrum ein. Doch äussert sich VINCENTIUS BELLOVACENSIS: „Sicut ergo acetum in nebulis ebullit, sic perversa mens deterior succenditur correctione.“

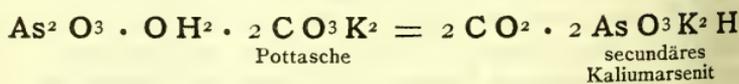
Die Ableitung des Namens Sal *petrae* ist nicht festgesetzt. Im XIV. Jahrhundert kam Salpeter aus Italien nach dem Norden, z. B. nach Brügge, und in demselben Zeitraum begann auch die Anwendung des Schiesspulvers im Kriege. 1419 gab es Salpetersiedereien in der Gegend von Magdeburg.

In der Pharmacie war es gebräuchlich, den Salpeter auf Kohlenfeuer (*prunae*, glühende Kohlen) zu schmelzen, indem man dieses Präparat als Lapis vel *Sal prunellae* in Zeltchenform ausgegossen für „veredelt“ ansah. 1550 wurde in Rom Salpeter zu Kältemischungen für Wein gebraucht. BOYLE kannte 1667 das Alkali im Salpeter und stellte Salpeter dar. 1717 fand LOUIS LÉMERY den Salpeter im Pflanzreiche auf.

§ 248. KALIUMARSENIT. — LIQUOR KALII ARSENOSI

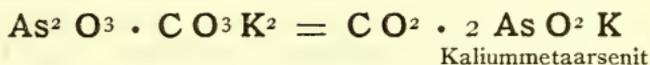
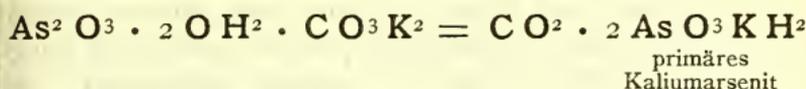
Arsenigsäure-Anhydrid löst sich in alkalischen Flüssigkeiten zu Arsenigsäuresalz. Eine solche Auflösung wurde 1786 von THOMAS FOWLER in London als Mittel gegen Fieber und Kopfschmerzen („Agues, remitting fevers and periodic headaches“) eingeführt. Er kochte 64 Gran = 4,147 g Arsenigsäure-Anhydrid mit ebensoviel Pottasche (*Salis alkalini fixi vegetabilis purcati*) und einem halben Pfunde oder 6 Unzen = 186,6 g Wasser aromatisirte die erkaltete Lösung mit einer halben Unze Citronenöl nach dem englischen Gebrauche durch Sandelholz roth gefärbt. Spiritus Lavandulae compositus und ergänzte schliesslich die Mischung durch Wasserzusatz auf 15½ Unzen = 482,10 g, dass also 1 Th. Arsenigsäure-Anhydrid in 116 Th. des Präparates enthalten war.

Nach der Zersetzungsgleichung:



sind 198 Th. Arsenigsäure-Anhydrid mit 276 Th. Kaliumcarbonat zusammenzubringen; Pharmacopoea Germanica schreibt, vermuthlich im Hinblick auf spätere Recepte zur Darstellung der FOWLER'schen *Arseniklösung*, 1 Th. Arsenigsäure-Anhydrid und 1 Th. Kaliumcarbonat vor, welche mit wer-

war em Wasser gelöst und nach dem Erkalten durch mehr Wasser auf 90 Th. gebracht werden. Diese Verhältnisse entsprechen nicht der obigen Gleichung, aber auch nicht der nachstehenden, welche ein primäres Kaliumarsenit oder ein Salz der (p. 544 genannten) Säure $\text{As O}^2 \text{H}$ (Metaarsenit) voraussetzt:



Um die eine oder die andere dieser Reactionen zu ermöglichen, müssten 198 Th. Arsenigsäure-Anhydrid und 138 Th. Kaliumcarbonat genommen werden. Das oben p. 545 erwähnte Salz $\text{As}^2 \text{O}^4 \text{KH} + \text{OH}^2$ bildet sich hier nicht. Sei dem wie ihm wolle, so ist es durchaus nothwendig, die Vorschrift der Pharmacopöen genau einzuhalten und namentlich auch die Wägung des Arsenigsäure-Anhydrids in dem zur Auflösung bestimmten Gefässe selbst vorzunehmen, um die richtige Menge desselben unzweifelhaft in das Präparat zu bringen. Von Wichtigkeit ist auch die Reinheit des Anhydrids; ein Gehalt desselben an Schwefelarsen z. B. gibt Veranlassung zur Bildung von Arsensäure, während diese in einer reinen Auflösung von Arsenigsäure-Anhydrid in Kaliumcarbonat nicht leicht eintritt.

Wird derselben ein aromatischer Spiritus zugegeben, so zeigt sich das Präparat bisweilen sehr zum Schimmeln geneigt, was allerdings in der ursprünglichen Form FOWLER's nicht eben in hohem Grade der Fall war. Selbst in der Auflösung des reinen Arsenits bilden sich bei längerer Aufbewahrung Pilze. Die Abwesenheit der Arsensäure muss in diesem Präparate, nachdem seine stark alkalische Reaction durch sorgfältigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beseitigt ist, mit Hülfe der bei Arsenigsäure-Anhydrid (p. 547) erwähnten Reactionen ermittelt werden. Jedenfalls empfiehlt es sich, die FOWLER'sche Lösung nicht lange vorräthig zu halten; statt derselben ein Kaliumsalz der arsenigen Säure einführen zu wollen, wäre unzweckmässig, was schon aus den obigen Andeutungen hervorgeht, dass es mehrere solcher Verbindungen gibt, welche überdies in kristallisirter Form nicht leicht darzustellen sind.

Die Bestimmung des Arsengehaltes geschieht auf volumetrischem Wege, indem man das Arsenigsäure-Anhydrid vermittelst titrirter Jodlösung oxydirt, wie bei Chlorkalk angeführt ist.

§ 249. MONOKALIUMCARBONAT. — KALIUM BICARBONICUM.

Darstellung. Man löst möglichst reines Dikaliumcarbonat in 3 Th. Wasser und leitet langsam einen Strom gewaschener Kohlensäure durch die Flüssigkeit, indem man dafür sorgt, dass diese der nicht sogleich aufgenommenen Kohlensäure eine möglichst grosse Oberfläche darbietet. Immerhin erfolgt die Verbindung unter gewöhnlichen Umständen nur langsam. Weitaus rascher geschieht dieses, wenn man die zu sättigende Auflösung des neutralen Carbonates langsam durch eine horizontale Schicht eines porösen Körpers sickern und in diesen Räumchen die Kohlensäure eintreten lässt. Geglühte und gewaschene Holzkohle, Backstein, Coke in kleinen Stücken, Asbest, Bitumenstein, können zu diesem Zwecke passend in ein hölzernes oder gläsernes Gefäss geschichtet werden, welches so eingerichtet ist, dass oben durch den Deckel sowohl die Auflösung zugeführt wird, als auch die Kohlensäure eingeführt werden kann. Um ein gleichmässiges Durchrieseln der Flüssigkeit zu erzielen, wird die Oberfläche der porösen Schicht mit einer rundum aufgesetzten Scheibe Filtrirpapier bedeckt, auf welche die Auflösung zuerst gelangt. Die am untern Ende des Apparates vermittelte Abfluss eines Hahnes von Zeit zu Zeit abgelassene Flüssigkeit nimmt man nach Verdünnung mit 20 Th. Wasser durch Zusatz eines Tropfens Sublimatlösung; gibt sie damit einen im ersten Augenblicke rein weissen Niederschlag, so ist sie gesättigt, sonst muss sie nochmals aufgegossen werden. Durch die Aufnahme der Kohlensäure erwärmt sich der Apparat, was auf den Verlaufs der Sättigung nur günstig einwirkt, so lange man die Temperatur durch angemessene Zufuhr der Kohlensäure nicht etwa über 75° steigen lässt. Bei entsprechender Erwärmung gelingt nicht nur die Aufnahme der Kohlensäure rascher vor sich, sondern es bleibt auch das Monokaliumcarbonat gelöst und verstopft nicht durch Auskrystallisiren die Zwischenräume des porösen Füllmaterials. Zuletzt wird der Apparat mit lauem Wasser ausgelaugt, die ganze Auflösung filtrirt und bei Temperaturen, welche 60° bis 65° nicht überschreiten dürfen, concentrirt, dann zur Krystallisation hingestellt. Das Trocknen der Krystalle muss bei höchstens 40 bis 50° erfolgen. Die Mutterlauge wird sich in der Regel chlorkaliumhaltig und nicht mehr mit Kohlensäure gesättigt zeigen, so dass es sich meistens empfiehlt, sie nicht weiter auf Monokaliumcarbonat zu verarbeiten, sondern anderweitig zu verwenden.

Die Darstellung dieses Carbonates, wenigstens in grösserem Umfange, kann nur da vortheilhaft betrieben werden, wo Kohlensäure sich nebenbei sehr billig oder ohne Kosten darbietet.

Zusammensetzung.

C	12				
3 O	48		C O ³ K ²	138	69
K	39	oder:	C O ²	44	} 31
H	1		O H ²	18	
C O ³ K H				200	100
			2 C O ³ K H	200	100

(Auch das Mol.-Gewicht des Calciumcarbonates ist = 100.)

Eigenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, wohl ausgebildeten Säulen, dem monoklinischen System angehörig, von 2,153 p. Gew., verändern sich an der Luft und über Schwefelsäure nicht. Sie erfordern zur Auflösung 4,5 Th. Wasser bei 0°, 1,2 Th. bei 15°, 1,9 Th. bei 50°. Von da ab beginnt die Lösung sehr merklich Kohlensäure auszugeben und verliert bei anhaltendem Kochen die Hälfte ihres Kohlensäuregehaltes. Genommen tritt aber schon bei 0° ein Zerfall des Salzes, allerdings nur in geringem Grade, ein, wenn es mit Wasser zusammengebracht wird, so dass sich an den aus der Lösung genommenen Krystallen beim Trocknen unvermeidlich eine oberflächliche Schicht von Dikaliumcarbonat bildet, welche allerdings sehr beschränkt bleiben kann. Um jedoch das Monokaliumcarbonat völlig frei von neutralem Salze zu erhalten, muss man die Krystalle in einer Kohlensäure-Atmosphäre trocknen. Von 0° an, doch erst bei 190 bis 200° etwas rascher, verlieren sie Kohlensäure und Wasser im Gesamtbetrage von 1 p. und hinterlassen das neutrale, secundäre Salz. Die Auflösung des Monokaliumcarbonates schmeckt mildlich und salzig. In Weingeist ist es nicht löslich oder doch nur in geringen Massen bei beträchtlichem Wassergehalte.

§ 250.

Prüfung. Da sich dieses Salz durch Krystallisationsfähigkeit sehr auszeichnet, so ist vor allem zu verlangen, dass es in ähnlichen, klaren, an der Luft durchaus nicht feucht werdenden Krystallen geboten werde. Fernere Anhaltspunkte gewährt der Glührückstand, welcher bei vollkommen richtiger Beschaffenheit des Präparates 69 pC

betragen müsste. Der Rückstand, bei dessen Wägung Wasseranziehung zu vermeiden ist, muss die Eigenschaften des kaliumcarbonates § 253 zeigen.

Man glüht 100 Th. des Präparates, wiegt den Rückstand, löst ihn in Wasser und neutralisirt die Auflösung mit Norm-Oxalsäurelösung, enthaltend 63 Th. Säure im Liter. Anders bestimmt man in der unten anzugebenden Weise den Kohlen säuregehalt der Waare.

Die am leichtesten vorkommenden Beimengungen des Monokaliumcarbonates sind die beiden Natriumcarbonate und auch wohl Dikaliumcarbonat, welches in Form des krystallisirten nicht eigentlich zerfließlichen Salzes $2\text{CO}_3\text{K}^2 + 3\text{OH}^2$ bemischt sein kann. Wasserfreies Dikaliumcarbonat ist so fließlich, dass es kaum in Monokaliumcarbonat von richtigem Aussehen vorkommen wird.

Die Vergleichung der Zahlen, welche die eben genannten Salze bei den einfachsten analytischen Prüfungen liefert, zeigt, dass in denselben die besten Anhaltspunkte der Untersuchung liegen. Werden jeweilen 100 Th. der Salze abgewogen und weiter nach obigen Andeutungen verfahren, so gibt sich folgende Zusammenstellung:

100 Theile der folgenden Salze	liefern Glührückstand	erleiden Glüheertlust	geben Kohlensäure	Rückstand bedarf Oxalsä
a) CO_3KH Monokaliumcarbonat . . .	69	31	44	63
b) CO_3K^2 Dikaliumcarbonat	100	—	31,8	91
c) $2\text{CO}_3\text{K}^2 + 3\text{OH}^2$ krystallisirtes Dikaliumcarbonat .	83,6	16,4	26,7	76
d) CO_3NaH Mononatriumcarbonat . .	63,1	36,9	52,4	75
e) $\text{CO}_3\text{Na}^2 + 10\text{OH}^2$ Soda	37	63	15,4	44

Zusatz des Salzes c zu a würde sofort den Glührückstand vermehren und die Kohlensäure vermindern; in beiden Richtungen würde das Gegentheil bewirkt durch eine Beimengung von Salz d. Hiernach ist einleuchtend, dass der genaueren Prüfung die Untersuchung auf Natriumcarbonate vorausgesetzt muss; sie kann in der § 252 erwähnten Weise geschehen. In beträchtlicheren Mengen des Mononatriumcarbonates, welches 17° kaum weniger als das zwölfwache Gewicht Wasser zur Auf-

löslich erheischt, würden übrigens gerade an dieser Eigenschaft kenntlich sein.

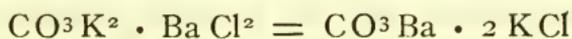
Die obigen Zahlen bei a beziehen sich auf reines Monokaliumcarbonat. Die Kohlensäure ist bestrebt, sich von diesem Salze wieder abzulösen, so dass es in Wirklichkeit reinge genommen, eine Waare genau von der Zusammensetzung CO^3KH nicht gibt. Diesem Umstande muss bei der Beurtheilung derselben Rechnung getragen werden. Ein Salz, das frei von Natrium befunden worden ist und dessen Analyse Zahlen ergibt, welche von den oben bei a angeführten nicht beträchtlich abweichen, kann nicht beanstandet werden. Daft, dass die analytischen Ergebnisse sich nicht allzu weit von entfernen, liegt schon eine Gewähr in der Forderung gut krystallisirter Waare.

Ein Gemenge von 98 Theilen des Salzes a und 2 Th. des Carbonates b würde 69,6 pC Glührückstand und 43,75 pC Kohensäure geben und 63,56 pC Oxalsäure zur Neutralisation bedürft; diese Zahlen lassen sich durch einfache Versuche ermitteln und werden in Wirklichkeit öfter gefunden, als die theoretischen. Der Verwendung eines Monokaliumcarbonates, welches so weit verändert ist, dass 2 pC Salz b oder c darin enthaltend sind (oder zugesetzt worden waren), kann praktisch kein Bedenken entgegenstehen.

Stärkere Zusätze würden sich alsbald auf demselben Wege zu erkennen geben.

Die Gegenwart und Quantität von neutralem Kaliumcarbonat oder dem entsprechenden Natriumsalze in dem Monokaliumcarbonat lässt sich auch in folgender Art bestimmen. Man titirt in einer Probe den Gehalt an Alkali, wiegt eine genau gleiche zweite Portion ab, löst sie in Wasser und fügt so viel kohensäurefreie Kalilauge zu als erforderlich wäre, um die bei dem ersten Versuche verbrauchte Menge Säure zu neutralisiren. Diese Lauge tritt mit dem Monocarbonat zu Dikaliumcarbonat zusammen: $\text{CO}^3\text{KH} + \text{KOH} = \text{OH}^2 \cdot \text{CO}^3\text{K}^2$

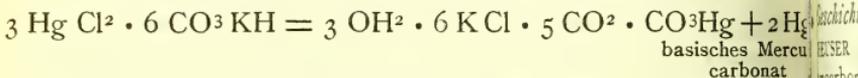
Setzt man jetzt genug Chlorbaryum zu, so erhält man ein neutrales Filtrat von aufgelöstem Chlorkalium:



Enthielt aber die Probe Dikaliumcarbonat, so wird dieses durch Zusatz von Aetzlauge nicht verändert; der genau entsprechende Theil der letztern wird durch die beiden obigen Reaktionen nicht berührt. Wenn also schliesslich die abfiltrirte

Flüssigkeit alkalisch befunden wird, so kann dieses nur durch Trübung, dass neutrales Salz vorhanden war. Die Anzahl der Kubikcentimeter Säure, die zur Neutralisation erforderlich sind, gibt das Mass des in der Waare vorhandenen Dikaliumcarbonates oder Dinatriumcarbonates.

Obwohl hiernach die quantitative Untersuchung des Salzes am zuverlässigsten und leicht genug ausführbar erscheint, mögen auch noch qualitative Reactionen benutzt werden, z. B. das Verhalten der Salze a und b zu Sublimatlösung, welche 27,5 im Liter enthält. Löst man Monokaliumcarbonat (a) in 100 Wasser und lässt in 10 cc der Auflösung 5 Tropfen Sublimatlösung fallen, so zeigt sich nach 5 Minuten eine schwache Trübung und erst nach mehreren Stunden ein brauner Niederschlag. Anfangs entsteht weisses Oxychlorid, später basisches braunes Carbonat:



Wird wasserfreies Dikaliumcarbonat in 100 Th. Wasser gelöst, so wird unter obigen Umständen beim ersten Tropfen Sublimat auch eine weisse Trübung erhalten, die aber jedenfalls schon beim zweiten Tropfen in gelb und dann in braun übergeht. Wenn eine Probe Monokaliumcarbonat sofort oder nach einer Viertelstunde unter den erwähnten Umständen einen braunen Niederschlag gibt, so ist sie zu verwerfen. Da das Dikaliumcarbonat viel leichter löslich ist als das Monokaliumcarbonat, so kann diese qualitative Prüfung in der Art verschärft werden, dass man das zu prüfende Salz mit der Hälfte seines Gewichtes kalten Wassers unter leichtem Umrühren kurze Zeit stehen lässt, abfiltrirt und die Flüssigkeit auf 50 Th. verdünnt. Enthält sie Dikaliumcarbonat, so wird Sublimatlösung darin einen braunen Niederschlag hervorrufen. Es empfiehlt sich selbst einen Gegenversuch mit einer Probe von richtiger Beschaffenheit anzustellen. Eine solche kann erhalten werden, wenn man Kohlensäure in die Auflösung des vorrätigen Monokaliumcarbonates leitet.

Die Prüfung auf neutrales Carbonat kann auch darauf gestützt werden, dass Baryumcarbonat in der Auflösung des Monokaliumcarbonates der in Freiheit gesetzten Kohlensäure wegen etwas löslich ist, aber durch Dikaliumcarbonat (neutrales Carbonat) gefällt wird. Man löst 1 g des zu prüfenden Monokaliumcarbonates zu 200 cc auf und andererseits 1,22 krystallisirtes Baryumchlorid ebenfalls zu 200 cc. Beim Ver-

nischen gleicher Volumina beider Flüssigkeiten tritt anfangs keine Trübung ein, wohl aber beginnt die Abscheidung von krystallinischem Baryumcarbonat nach einer halben Stunde in Gestalt eines feinen Pulvers, das sich kaum wahrnehmbar in Abänderungen anlegt. Wenn jedoch die Waare auch nur ein wenig Kaliumcarbonat enthält, so fällt sogleich Baryumcarbonat nieder.

Diese Prüfungen sind nur brauchbar bei Abwesenheit von Ammoniak und seinen Salzen, so wie von Chlorkalium und Chloratrium, da sich Quecksilberverbindungen, besonders Sublimat (siehe diesen), zu denselben eigenthümlich verhalten.

Es darf auch nicht unterlassen werden, dass Präparat auf Chloride, Sulfate, Nitrate und besonders auf Arsenate zu prüfen.

Geschichte. Monokaliumcarbonat wurde 1757 zuerst von CARL VON SÖDERBERG durch Erwärmung von Pottaschelösung mit Ammoniumcarbonat, dann 1774 durch BERGMAN erhalten, indem er Kohlensäure in jene Lösung leitete.

§ 251. POTTASCHE. — KALIUM CARBONICUM CRUDUM.

Vorkommen. Darstellung. Eine der Hauptquellen zur Gewinnung der Pottasche sind die nicht an salzhaltigen Boden gebundenen Landpflanzen. In der lebenden Pflanze ist das Kalium vorwiegend als Salz organischer Säuren, auch als Nitrat vorhanden und liefert bei der Verbrennung Carbonat. Saftreiche Pflanzen oder Pflanzentheile pflegen am meisten zu geben, Kräuter mehr als Sträucher und Bäume, Blätter und Rinde mehr als das Holz; officinelles Quassiaholz z. B. hinterlässt fünfmal weniger Asche (die allerdings nicht nur aus Kaliumcarbonat besteht), als die Rinde der Quassia amara, welche gegen 18 pC abgibt. 1000 Th. getrockneten Holzes unserer einheimischen Laubbäume liefern ungefähr 0,45 bis gegen 4 Th. Kaliumcarbonat, Veitkräuter 73, Fumaria officinalis gegen 80. Doch bildet das Kaliumcarbonat oft nur $\frac{1}{3}$ der Asche.

den Meerespflanzen und denjenigen Landpflanzen, welche auf salzhaltigem Grunde leben, ist weit mehr Natrium als Kalium vorhanden, wie auch im Wasser des Meeres. Durch systematisches Auslaugen der Asche der Meerespflanzen und der Salze des Meereswassers lassen sich dennoch ebenfalls

Kalisalze gewinnen und auf Pottasche verarbeiten. Dasselbe gilt von den ungeheuren Massen der Salze, welche Verdampfungsrückstände früherer Meeresbedeckung darstellen, wovon Chlorüre und Sulfate des Kaliums vorkommen.

Auch das Thierreich, in dessen Organen bald Kalium, bald Natrium vorwiegt, bietet im Schweisse der Schafwolle ein an Kaliumsalzen reichen Rohstoff.

Die Gewinnung von Pottasche aus *Asche* der Bäume findet fast nur noch in der Weise statt, dass die in häuslichen Verbrennungsräumen abfallende Asche ausgelaugt wird. Nur in einzelnen Gegenden kann es sich gegenwärtig noch lohnen wie ehemals, ganze Bäume der Asche wegen zu verbrennen. Die Lauge wird durch ruhiges Stehen geklärt, eingedampft und in eisernen „*Potten*“, jetzt mehr in Flammenöfen, gegläht. Nach Herkunft wechselt diese Rohpottasche im Aussehen und Gehalt; am meisten wird die illyrische, auch wohl die aus Kasan geschätzt. Durch Wiederauflösen der calcinirten Pottasche, nochmalige Klärung der Lauge, Eindampfen und Glühung wird eine reinere Waare, z. B. die americanische *Perlasc* erhalten, besonders, wenn auch die Lauge geklärt und so concentrirt wird, dass Kaliumsulfat und Chlorkalium auskrystallisiren.

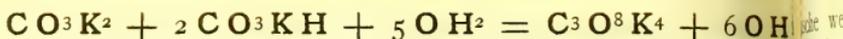
Die bei der Rübenzuckerfabrication in sehr grossen Mengen entstehende *Schlempe* ist eine wichtige Pottaschenquelle geworden. Nachdem der Zucker möglichst abgeschieden ist, enthält die Melasse in reichlicher Menge Salz, worunter namentlich auch Kaliumnitrat. Den noch darvorhandenen Zucker führt man durch Gärung in Alkohol über und destillirt diesen, worauf die zurückbleibende Schlempe eingedampft und der Rückstand gegläht wird. Diese Schlempekohle enthält durchschnittlich ein Drittel Kaliumcarbonat; sie wird mit heissem Wasser ausgezogen und die Lauge einem systematischen Eindampfungsverfahren unterworfen. Es gelingt durch Einhalten zweckmässiger Concentration und Abkühlung der Reihe nach Kaliumsulfat, Natriumcarbonat und Chlorkalium zur Abscheidung zu bringen und aus der letzten Mutterlauge eine Pottasche darzustellen, welche ungefähr 83 pC Kaliumcarbonat, 7 pC Natriumcarbonat und 7 pC Kaliumsulfat und Chlorkalium enthält. Wird dieselbe nochmals aufgelöst und durch stufenweises Eindampfen und Ausschöpfen der auskrystallisirenden fremden Salze weiter gereinigt, so steigert sich ihr Gehalt an Kaliumcarbonat bis 90 pC.

Aus *Kaliumsulfat* lässt sich das Carbonat in derselben Art darstellen, wie die Soda (p. 628). Die bei der Verarbei-

ung der Schlempekohle nebenbei erhaltenen Gemenge von Chloralium und Kaliumsulfat oder derartige Producte der Abraction. Sie entspricht mit geringen Unterschieden dem Soda-Processe von LEBLANC, so z. B. können durch allzu hohe Temperatur bei der grössern Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen Verluste entstehen, welche um so mehr vermieden werden müssen, als der Preis der Kaliumsalze weit beträchtlicher ist, als der entsprechenden Natriumverbindungen. Ferner wird die Darstellung des Kaliumcarbonates wesentlich erschwert durch geringere Krystallisationsfähigkeit und grössere Löslichkeit, sogar Zerfliesslichkeit, so dass es unausführbar ist, die Verunreinigungen in den Mutterlaugen anzuhäufen, wie bei der Soda. Daher kann auch Kaliumhydroxyd (s. dieses) nicht neben derselben Weise gewonnen werden, wie das Natriumhydroxyd.

Die *Wolle der Schafe* ist, von zahlreichen andern Stoffen befreit, mit Fett und einer Kaliumseife durchtränkt, welche durch ein Auslaugungsverfahren entzogen wird, das dem Natriumverfahren ähnlich ist, welchem die Rohsoda (s. diese) unterworfen wird. Den Verdampfungsrückstand der Schweisslaugen verkohlt man in eisernen Retorten und äschert ihn schliesslich auf Flammenöfen ein. Die Masse enthält dann ungefähr 30 pC Kaliumcarbonat und halb so viel Sulfat, so dass sie sich leicht waschen und auf einen Gehalt von über 70 pC Kaliumcarbonat bringen lässt. Liefert auch die Wolle nicht mehr als etwa 5 pC ihres Gewichtes an solcher Pottasche, ein Schafflies von 30 bis 190 g, so ist diese Ausbeute doch sehr lohnend in Gegenden, wo viel Wolle gewaschen wird, besonders, wenn auch der Stickstoff der Schweisslaugen zur Fabrication von Blutwergensalz verwerthet wird.

Zusammensetzung. Eigenschaften. Gehalt und Aussehen der Pottasche wechseln je nach der Herkunft der Waare sehr stark. Die Holzasche, welche Mangan enthält, das in der Pflanzenwelt in geringer Menge viel verbreitet ist, liefert eine sehr schwach blau grünliche oder röthliche Pottasche. Die auf andere Art gewonnenen Sorten pflegen mehr weiss zu sein. Entweder bildet die Pottasche harte, etwas gesinterte Massen oder ein krümeliges oder staubiges Pulver, sofern die sehr feuchtbegierige Waare vor dem Zerfliessen geschützt wird. Bei der Aufbewahrung in porösen Steingefässen wittern haarförmige, luftbeständige Krystalle $C^3O^8K^4 + 6OH^2$ aus, welche auch erhält, wenn Dikaliumcarbonat und Monocarbonat in wässriger Lösung krystallisiren:



Dieses Salz kann von der p. 556 und 578 erwähnte Pyrokohlensäure $\text{C}^3\text{O}^8\text{H}^4$ abgeleitet werden.

§ 252. •

Prüfung. Bei der Pottasche mehr als bei vielen andern Waaren ist es nothwendig, eine Probe herzustellen, welche den Durchschnittsgehalt derselben ergibt. Für den pharmaceutischen Gebrauch muss eine Rohpottasche gefordert werden, die bei Glühen höchstens 18 pC Wasser verliert und einen Rückstand liefert, welcher über 80 pC Kaliumcarbonat enthält, dessen Menge wie bei Dikaliumcarbonat § 254 zu bestimmen ist. Die Pottasche muss bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löslich sein und darf nicht erhebliche Mengen von *Natriumcarbonat* enthalten. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, übergießt man 10 g Pottasche mit 10 g heissem Wasser, filtrirt, spült mit 5 g Wasser nach und übersättigt die Flüssigkeit mit Essigsäure. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 40 cc Weingeist von 0,830 sp. Gew. erwärmt, wodurch die Acetate des Kaliums und Natriums, nicht aber Sulfate, Chlorüre, Phosphate, Silicate in Lösung gehen. Zwischen dieser letztern tropft man soviel von einer Lösung von 21 Th. Weinsäure in 20 Th. heissem Wasser, bis selbst nach einigen Stunden kein weiterer Niederschlag von Weinstein mehr entsteht. Alsdann filtrirt man und wäscht den gesammten Niederschlag mit Weingeist aus, bis einige Tropfen des Filtrates nach heftigem Schütteln mit ein wenig Kaliumacetat klar bleiben. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und schwach geglüht; vollständige Einäscherung erfolgt bald, wenn man die verkohlte Masse mit wenig Wasser aufweicht, im Wasserbade wieder trocknet und aufs neue glüht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung wird die Salzmasse in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure gesättigt und eingedampft. Das so erhaltene Chlornatrium löst man in wenig Wasser, setzt kohlensaures Ammonium zu, dampft wieder zur Trockne ein, so dass beim Erwärmen mit Wasser nunmehr Eisenoxyd, Thonerde, Spuren von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat zurückbleiben. Das gereinigte Chlornatrium wird zur Trockne gebracht, im bedeckten Platintiegel geglüht und gewogen. Sein Gewicht verhält sich zu dem Gewichte des in der Pottasche vorhandenen Natriumcarbonates, wie die betreffenden Moleculargewichte, nämlich wie 58,5 : 106. Nicht leicht wird eine roh

che weniger als 5 pC Natriumcarbonat enthalten, bei obiger Probe also wenigstens $0,276$ g Chlornatrium liefern. Wird diese Zahl beträchtlich überschritten, so ist Verfälschung mit Soda anzunehmen. Soll die Bestimmung des Natriumgehaltes mit voller Schärfe geschehen, so muss das Chlornatrium im dreifachen Gewichte Wasser gelöst und durch concentrirte Platinchloridlösung von Kalium befreit werden. Man filtrirt von dem Niederschlage $\text{Pt Cl}_6 \text{K}^2$ ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Platin, dampft ein, glüht und wägt das Chlornatrium nochmals. Der Fehler, welcher bei Unterlassung dieser letztern Operation entsteht, kann nur gering sein; aus gesättigter Weinsteinlösung, welche man mit dem doppelten Volum Weingeist von $0,830$ verdünnt, scheidet sich in einem Tage der Weinstein so vollständig ab, dass Platinchlorid im Filtrate nach einigen Stunden nur noch eine sehr geringe Krystallisation von Kaliumplatinchlorid liefert.

Schliesslich muss man sich überzeugen, dass das aus der Pottasche erhaltene Chlornatrium wirklich diese Verbindung ist. Dieser Zweck wird erreicht, wenn man das Chlornatrium wiederholt mit Salpetersäure von ungefähr $1,3$ sp. G. zur Trockne abdampft. Zuletzt übergiesst man den Rückstand, der nunmehr aus Nitrat besteht, mit Wasser, dampft nochmals im Wasserbade zur Trockne ein, löst den Rückstand im doppelten Gewichte warmen Wassers und lässt krystallisiren. Bei richtiger Uebung sind Krystalle des Natriumnitrates mit aller Sicherheit von denen des Kaliumnitrates zu unterscheiden und auch nicht mit Chlornatrium oder Chlorkalium zu verwechseln. Sind die ersten Krystalle des Natriumnitrates nicht deutlich ausgebildet, so löst man sie nochmals in verdünntem warmem Weingeist auf und vergleicht damit eine gleiche Menge Kaliumnitrat, welches man unter denselben Umständen krystallisiren lässt, um den Unterschied bestimmt hervortreten zu lassen. Man muss sich hierbei erinnern, dass auch Kaliumnitrat in Rhomboëdern auftreten kann, aber doch immer vorherrschend Prismen bildet.

Durch obiges Verfahren wird das als Carbonat (und Silicat) in der Pottasche enthaltene Natrium bestimmt. Ob dasselbe ausserdem noch in Form anderer Verbindungen vorhanden ist, kommt in sofern weniger in Betracht, als überhaupt eine Pottaschesorte zu verwerfen ist, welche z. B. grössere Mengen von Chlorüren, Sulfaten, Phosphaten, Silicaten des Kaliums oder Natriums enthält.

Der Nachweis des Natriums in Kaliumcarbonat kann auch in folgender Art geführt werden. Man kocht die Probe mit

reinem Aetzkalk in der bei Liquor kalii hydrici § 171 angeführten Weise, bis sie caustisch geworden ist. In dem Filtrate löst man in der Wärme allmählich soviel Brom auf, dass endlich nach weiterem Zusatz desselben die abgekühlte Flüssigkeit gelb bleibt. Das Gemenge von Bromür und Bromat wird zu Trockne gebracht und wiederholt mit kleinen Mengen Weingeist von 0,830 sp. G. ausgekocht. Das Bromür und Bromat des Kaliums sind nur sehr wenig in Weingeist löslich, so dass ganz vorzugsweise die entsprechenden Salze des Natriums von Weingeist weggeführt werden. Aus dem Filtrate fällt man mit Weinsäure das Kalium aus und verfährt weiter wie oben, und schliesslich Natriumnitrat darzustellen.

In der Pottasche, besonders in der aus Wollschweigen gewonnenen, kann *Cyankalium*, in der aus Sulfat bereiteten *Schwefelkalium* vorhanden sein. Digerirt man die Auflösung einer solchen Pottasche mit etwas Eisenvitriol, dem man eine geringe Menge Eisenchlorid zusetzt, so erhält man schwarzes oder schwarzgrünes Schwefeleisen, wenn Schwefelkalium zugegen war. Fügt man dann Salzsäure bei, so verschwindet das Schwefeleisen und es entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau, wenn Cyan vorhanden war.

In manchen Pottaschesorten trifft man *Aetzkali*; reibt man Kaliumcarbonat mit dem doppelten Gewichte Chlorbaryum und heissem Wasser zusammen, so erhält man Baryumcarbonat und Chlorkalium, zwei neutrale Salze, so dass das Filtrat nicht alkalisch reagirt: $\text{CO}_3\text{K}^2 \cdot \text{Ba Cl}^2 = \text{CO}_3\text{Ba} \cdot 2 \text{K Cl}$. In Gegenwart von Kaliumhydroxyd hingegen entsteht ausserdem Baryumhydroxyd, welches ein stark alkalisch reagirendes Filtrat liefert: $2 \text{K O H} \cdot \text{Ba Cl}^2 = 2 \text{K Cl} \cdot \text{Ba (O H)}^2$

Wenn man Pottasche mit dem dreifachen Gewichte kaltem Wassers unter Umrühren, nicht Schütteln, auszieht und das Filtrat kocht, so darf sich keine Kohlensäure entwickeln. Würde die Gegenwart derselben z. B. durch Trübung von Kalkwasser angezeigt, so müsste sie von beigemengtem *Monokaliumcarbonat* oder dem entsprechenden Natriumsalze her rühren.

Geschichte. Die Reinigung der Holzasche und die Gewinnung von Kaliumcarbonat durch Glühen des Weinssteins war schon im Alterthum bekannt. Im Mittelalter gelangte Pottasche, bereitet durch Verbrennen von Bambuhalmen unter dem Namen *Spodium* aus Indien nach Europa; erst später wurde dieser Name auch der Knochenasche beigelegt. Lang

Zeit hielt man die Asche verschiedener Pflanzen in den Apotheken vorräthig, wie z. B. Sal Absinthii und glaubte sie wesentlich verschieden zusammengesetzt, was 1676 schon von KUNCKEL bestimmt wurde. BOHN unterschied 1696 bestimmt das von Pflanzen gelieferte Laugensalz (Kaliumcarbonat) von der Soda und stellte krystallisirtes Kaliumcarbonat, ohne Zweifel das Salz $(\text{CO}^3\text{K}^2)^2 + 3\text{OH}^2$, dar. Nach der genauern Beschaffenheit mit dem Natron, ungefähr seit 1736, nannte man das Kaliumcarbonat ausschliesslich vegetabilisches Laugensalz, auch Nitrum fixum oder Nitrum alcalisatum, wenn man es durch Verpflüchtung von Weinstein mit Salpeter darstellte.

Nachdem KLAPROTH jedoch 1797 Kali im Leucit aufgefunden hatte, führte er den Namen Kali ein (vgl. auch p. 462 und 37).

§ 253. GEREINIGTE POTTASCHE. — KALIUM CARBONICUM DEPURATUM.

Die gewöhnlichsten und in reichlichster Menge vorkommenden Verunreinigungen der Pottasche sind Sulfat, Chlorür, Silicium des Kaliums, Natriumcarbonat und in geringerer Menge auch wohl Kaliummanganat.

Kaliumsulfat löst sich bei 17° in 9, bei 100° in 4 Th. Wasser auf und wird von Kaliumcarbonatlösung weit weniger aufgenommen. Chlorkalium bedarf bei jenen Temperaturen nahezu 1,7 Th. Wasser zur Lösung, Kaliumcarbonat 0,9 Th. bei 17° und nur die Hälfte seines Gewichtes bei 70° .

Die Kaliumsilicate sind in concentrirter Lösung des Carbonats schwer löslich und werden durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, was vermittelt eines geringen Zusatzes von Ammoniumcarbonat ebenfalls erreicht werden kann.

Auf diese Thatsachen gestützt, kann man die Reinigung der Pottasche in verschiedener Weise vornehmen, welche sich nach der Art der Verunreinigungen im gegebenen Falle zu richten hat. Wenn man z. B. die Pottasche mit ungefähr $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes heissem Wasser auszieht, so wird vorzugsweise Kaliumcarbonat in Lösung gehen.

Die colirte und filtrirte Flüssigkeit gibt bei zweckmässigem Eindampfen monoklinische Pyramiden des Salzes $(\text{CO}^3\text{K}^2)^2 + 3\text{OH}^2$, während Chlorkalium fast ganz in Lösung bleibt.

Umgekehrt kann man auch die Pottasche in der möglich geringen Menge heissen Wassers lösen, so dass beim Erkalten vorzugsweise das Sulfat und Chlorür, auch wohl Natriumcarbonat auskrystallisiren. Weiterhin kann die abgessene Auflösung wie eben erwähnt concentrirt werden, um daraus reine Krystalle des Salzes $(\text{CO}^3\text{K}^2)^2 3 \text{OH}^2$ zu erhalten.

Fabrikmässig wird gereinigtes Kaliumcarbonat aus Kaliumsulfat nach dem Verfahren von LEBLANC § 228 dargestellt, in dem gerade das Sulfat sich durch vorheriges Umkrystallisiren sehr gut reinigen lässt. Der Wollschweiss der Schafe enthält je nach der Lebensweise der Thiere keine oder nur wenig Natriumsalze, daher das Sulfat aus dieser Quelle sich sehr gut zur Darstellung von gereinigtem Kaliumcarbonat eignet, so dass die Pottaschen von eben genannter Herkunft schon mehr als gereinigte Sorten zu bezeichnen sind.

Das oben erwähnte krystallisirte Salz besteht in Procenten aus CO^3K^2 83,65 und OH^2 16,35. Es ist ziemlich luftbeständig und kann ohne weiteres aufgehoben oder besser durch Glühen entwässert werden. Das in dieser Weise oder auf andere Art erhaltene Präparat ist ein weisses körniges Pulver oder eine feste Masse, zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer dicklichen Flüssigkeit, dem *Oleum tartari per deliquium* der ältern Pharmacie.

Von der gereinigten Pottasche ist zu verlangen, dass sie vollkommen weiss sei; ist sie durch Manganat oder Permanganat gefärbt, so muss sie mit ein wenig Holzkohlenpulver und etwas Wasser angerührt, getrocknet und schwach geglüht werden, wodurch das Manganat in Hyperoxyd oder Oxyde des Mangans und das Kalium in Carbonat übergeführt wird, so dass bei der Wiederauflösung in Wasser das Mangan zurück bleibt.

Prüfung. Die gereinigte Pottasche muss im gleichem Gewichte warmen Wassers rasch und vollkommen klar löslich sein; ihr Wassergehalt darf 16 bis 20 pC nicht übersteigen. Um auf Chlor und Schwefelsäure zu prüfen, übersättigt man eine bei 17° gesättigte Auflösung mit Salpetersäure von 1, spec. G. und schüttelt, um einen grossen Theil des Kaliums in kleinen Salpeterkrystallen abzuscheiden. Die abgessene Salzlösung darf durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur schwach getrübt werden.

Die geglühte Waare soll nach den unter § 254 angeführten Methoden untersucht, über 92 pC Kaliumcarbonat darbieten.

Die übrige Prüfung hat die in den unmittelbar vorhergehenden und den folgenden Abschnitten genannten Verunreinigungen und Verfälschungen zu berücksichtigen.

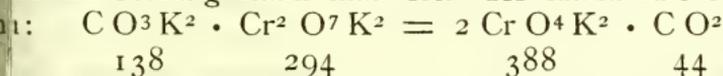
§ 254.

Bestimmung des Gehaltes an Dikaliumcarbonat (neutrales Carbonat). Die mit aller erforderlichen Sorgfalt gewählte Probe wird durch Glühen entwässert, wobei etwa vorhandenes Bicarbonat in neutrales Salz umgewandelt würde. Enthielte die Probe freie Hydroxyd (Aetzkali), so müsste dieses durch Einleiten der Probe mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat und mildes Glühen in neutrales Carbonat übergeführt werden. Carbonate des Calciums und der übrigen Erdmetalle, auch Thonerde und andere unlösliche Beimengungen beseitigt man durch Aufkochen der Probe in gleich viel heissem Wasser, Filtriren, Eindampfen und Glühen.

Die Ausmittelung des Dikaliumcarbonates kann sich auf die Abgabung der Kohlensäure stützen, welche durch Mineralsäuren ausgetrieben wird;

14 Th. CO_2	werden geliefert von	138 Th. CO_3K^2
31,9 " " "	" " "	100 " "
100 " " "	" " "	313,6 " "

Für Zersetzung kann man sich des Kaliumdichromates bedienen:



Man wiegt von der geglühten Probe aus einer geschlossenen Röhre unmittelbar in einem geräumigen Platintiegel etwa 1 g Kaliumcarbonat ab, schüttet darauf ungefähr die fünffache Menge geglühtes Dichromat und bestimmt das Gewicht des Tiegels sammt Deckel und dem vermittelt eines Glasstäbchens sorgfältig gemischten Inhalte. Hierauf erhitzt man sehr langsam zum Schmelzen, erhält die Masse nach völliger Austreibung der Kohlensäure noch kurze Zeit im Fluss, wiegt nach dem Erkalten und überzeugt sich, dass bei nochmaliger Schmelzung kein Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der Gewichtsverlust drückt die in der Probe enthaltene Menge Kohlensäure aus, welcher der Gehalt an neutralem Carbonat entspricht. Diese Methode ist genau unter der Voraussetzung, dass man die Temperatur nicht bis zur Weissglühhitze steigert, wodurch eine Zersetzung des Chromates selbst (siehe Kaliumdichromat § 256)

herbeigeführt würde; da letzteres schon über der einfachen Weingeistlampe schmilzt, so lässt sich diese Bedingung leicht einhalten.

Ferner muss das zu prüfende Kaliumcarbonat frei von Salpetersäure (und von Bicarbonat) sein; Salpetersäure wird durch das schmelzende Chromat ebenfalls ausgetrieben und Kohlensäure gerechnet werden. Sulfate und Chlorüre erleiden durch Schmelzen mit Dichromat keine Veränderung.

Die Zersetzung des Kaliumcarbonates kann auch in einer Röhre vorgenommen werden, welche so eingerichtet ist, dass die ausgetriebene Kohlensäure in einem mit Kaliumhydroxyd beschickten Apparate aufgefangen und gewogen wird. Zu diesem Ende leitet man trockene, kohlenstofffreie Luft über das schmelzende Gemenge von Chromat und Kaliumcarbonat, und die letzten Spuren Kohlensäure wegzuführen.

Die Bestimmung der Kohlensäure durch den Gewichtsvorlust lässt sich auch auf nassem Wege ausführen, indem das Carbonat durch Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt wird. Die kleinen hierzu geeigneten Apparate sind in vielfacher zweckmässiger Abänderung zugleich auch zum Trocknen der Kohlensäure eingerichtet. Auch dieses Verfahren kann so ausgeführt werden, dass man die Kohlensäure auffängt und sogleich das Gewicht nach bestimmt oder man kann auch die Kohlensäure durch Ammoniak aufnehmen lassen, mit Chlorcalcium als Calciumcarbonat fällen und das Gewicht dieses letztern ermitteln oder es der volumetrischen Analyse unterwerfen, indem man die zur Zersetzung desselben erforderliche Menge Säure misst.

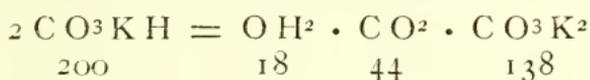
Wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit eine Anzahl Bestimmungen des Kaliumcarbonates auszuführen, so genügen die obigen Methoden nicht. Die schnellsten und zugleich auch die genauesten Resultate liefert das zu ausserordentlicher Vollkommenheit ausgebildete alkalimetrische Verfahren des Titrierens. Man löst eine genau gewogene Menge (am besten 6,9 g) des gegläuterten Carbonates im gleichen Gewichte warmen Wassers, filtrirt in eine Kochflasche, spült das Filtrum nach, erhitzt zum Kochen, färbt die Flüssigkeit mit Lakmustinctur, übersättigt sie mit titrirter Salpetersäure oder Oxalsäure und lässt dann titrirte Natronlauge bis zur Neutralisation zufließen. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure, weniger die der Natronlauge entsprechende Zahl gibt das Mass des in der Probe vorhandenen Alkalis.

Reines Kaliumcarbonat. — Kalium carbonicum purum.

Durch Verkohlungs des möglichst reinen Weinstens und

Aus den Rückständen erhält man reines Kaliumcarbonat. 188 Th. Weinstein geben im günstigsten Falle nur 69 Th. Carbon, welches sich also ziemlich hoch im Preise stellt, davon abgehen, dass die Verkohlung des Weinstein ein lästiges Geschäft ist und dabei die Weinsäure verloren geht. Erleichtert man die Verbrennung des Weinstein durch Zusatz von Salpeter, so entsteht unvermeidlich etwas Cyankalium, welches kaum mehr aus dem Carbonat entfernt werden kann.

Vortheilhafter ist die Darstellung des reinen Dikaliumcarbonates aus dem sauren Carbonate oder Monokaliumcarbonat, welches leicht in vollkommener Reinheit zu beschaffen ist. 145 Th. desselben geben bei gelindem Glühen 100 Th. des neutralen Salzes oder Dikaliumcarbonates:



Zusammensetzung:

	C	12					
			8,7				
	O	48	34,8	oder	C O ²	44	31,9
	K	78	56,5		K ² O	94	68,1
CC K ²		138	100,0			138	100,0

Eigenschaften. Das Dikaliumcarbonat ist ein amorphes Pulver von 2,26 spec. Gew., welches in starker Glühhitze zum Schmelzen und in der Gasflamme am Platindraht zum Verdampfen gebracht werden kann. In der Weissglühhitze zerfällt es durch Wasserdampf in Kaliumhydroxyd und Kohlensäure. Mit 19 Th. Wasser von 15° gibt das Dikaliumcarbonat unter Wärmeentwicklung eine sehr stark alkalische Flüssigkeit; auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser wird nach der Abkühlung auf neue Wärme frei. 2 Th. des Salzes lösen sich bei 135° in 1 Th. Wasser auf. Das spec. Gew. einer Auflösung von 1 Th. Dikaliumcarbonat in 1 Th. Wasser von 15° beträgt 1,544, die Auflösung von 1 Th. in 2 Th. zeigt 1,336 sp. G.

Prüfung. Die Abwesenheit hauptsächlich folgender Substanzen ist, vorzüglich nach den in § 231, 252 etc. erwähnten Methoden, festzustellen: Hydroxyde des Kaliums und Natriums, Bicarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Sulfate, Silicate, Chlorüre, Cyanüre, Sulfide beider Metalle; auf Calcium, Aluminium, Magnesium, Eisen ist zu prüfen, wenn sich auch das Präparat vollkommen löslich in Wasser erwiesen hatte. Man muss zu diesem Zwecke die wässerige Auflösung mit

Essigsäure übersättigen, eindampfen, den Rückstand theils a Eisen und Thonerde untersuchen, theils mit Weingeist aufnemen und die Lösung wie in § 252 angegeben mit Weinsäure fällen. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, gelinde geglüht, mit Salzsäure aufgenommen und auf Thonerde, Calcium Magnesium geprüft, wovon geringe Mengen in den meisten Proben des Dikaliumcarbonates nachweisbar sind.

§ 255. KALIUMBICHROMAT. — KALIUM BICHROMICUM

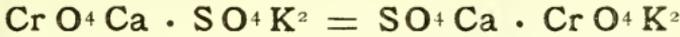
Darstellung. Den Ausgangspunct zur Gewinnung der Chromverbindungen bildet der Chromeisenstein, Chromit, der allerdings in reiner Form in schwarzen regulären Octaëdern von 4,4 spec. C und der Zusammensetzung $\text{Cr}^2 \text{O}^3$, Fe O z. B. im Ural, auf der Insel La Vache bei Haïti, in Lamia in Nordgriechenland auftritt. Dieses 68 pC Chromoxyd enthaltende Mineral jedoch kommt nur sehr selten und in geringen Mengen vor, dagegen sind Gesteine mit sehr wechselndem Chromitgehalte ziemlich verbreitet und stellenweise massenhaft abgelagert. Erreicht auch ihr Gehalt an $\text{Cr}^2 \text{O}^3$ bisweilen 60 pC, so liefern doch Chromeisensteine mit 42 bis 55 pC Oxyd das Hauptmaterial zu dieser Industrie. Dem gleichen finden sich ziemlich reichlich in Pennsylvania, Norwegen, bei Jekaterinenburg im Ural, Alt-Orsowa im Banat, auf Neu-Caledonia.

Die Verarbeitung des Chromeisensteins ist auf wenige Fabriken beschränkt und wird am grossartigsten von WHITE & CO in Glasgow betrieben. Ausserdem gibt es noch eine Fabrik in Håvne, zwei in Grossbritannien, ferner je eine in Norwegen, in Pennsylvania, in Steiermark, in Jelabuga im russischen Gouvernement Wjätka.

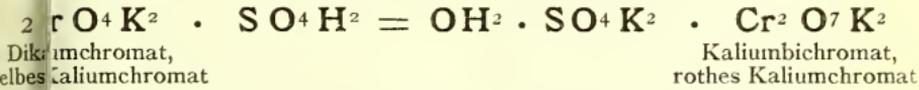
Man erhitzt im Oxydationsfeuer eines Flammenofens ein äusserst sorgfältigt gemischtes Pulver aus 2 Th. Erz, 3 Th. Kalk und 1 Th. Kaliumcarbonat, beide letztere Zusätze von möglicher Reinheit. Die Masse nimmt nach und nach eine braune Beschaffenheit an, so dass sie bei fleissigem Umrühren leicht durch und durch oxydirt werden kann. Nach dem Erkalten stellt sie im wesentlichen ein grünlichgelb gefärbtes Gemenge von Eisenoxyd, Kaliumsilicat, Aluminiumsilicat, Kalk, Kaliumchromat und Calciumchromat dar.

Weit öconomischer verwendet man statt des Kaliumcarbonates Glaubersalz, welchem alsdann mehr Kalk beigegeben werden muss, um die Masse nicht in dünnen Fluss gerathen zu lassen. Nach dem einen oder andern Verfahren dargestellt

Die Schmelze mit einer heiss gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat ausgelaugt, welches auch das Calciumsalz in lösliche Kaliumchromat überführt:



Der Gyps wird durch Absetzen beseitigt und die klare Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure, die bis zu 1,27 spec. Gew. zugegeben worden, in Kaliumbichromat übergeführt:



Das Dikaliumchromat, neutrale Chromat, erfordert bei 17° nur die Lösung nur das doppelte Gewicht Wasser, das sogenannte chromsaure Kalium (Kaliumbichromat) hingegen 10 Theile. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der obigen Lauge muss sich ein Theil der grösste Theil des letztern Salzes niederschlagen. Dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt, diese wieder zur Verarbeitung neuer Portionen des geglühten Rohmaterials benutzt, das Salz hingegen in eisernen Gefässen umkrystallisirt.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 Cr	104	35,14
	7 O	112	38,17
	2 K	78	26,15
	Cr² O⁷ K²	294	100,10

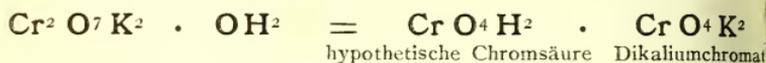
§ 256.

Eigenschaften. Die oft sehr ansehnlichen, schön morgenrothen Krystalle dieses Chromates gehören dem triklinischen System an. Spec. Gew. bei 4° = 2,692. Sie werden unter schwacher Temperaturerniedrigung gelöst von 20 Th. Wasser bei 0°, 10 Th. bei 18°, 1 1/2 bei 100°, nicht von Alcohol. Die gleiche giftig wirkende Auflösung schmeckt bitter, widerlich schrumpfend und röthet Lakmus; beim Kochen nimmt sie lebhaft rothe Farbe an.

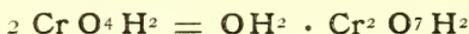
Das Spectrum wird durch dieselbe der grüne, blaue und violette Theil ausgelöscht. Die verdünnte Lösung, welche z. B. 1 Th. Salz auf 1000 Wasser enthält, sieht rein gelb aus, wie die Auflösung des neutralen Dikaliumchromates Cr O⁴ K², zeigt dennoch einen Geschmack und röthet Lakmus nur schwach. Wenn in 20 000 Th. nur noch 1 Th. des Bichromates gelöst ist, lässt sich die Farbe in Schichten von mehreren Centimetern Dicke eben noch erkennen.

Eine einprocentige Auflösung des Salzes schützt thierische und vegetabilische Stoffe in hohem Grade vor Fäulniss.

Durch Wasser wird es ohne Zweifel in Chromsäure $\text{Cr O}_4 \text{H}^2$ oder wohl richtiger Anhydrid Cr O_3 (siehe § 205) und Dikaliumchromat zerlegt:

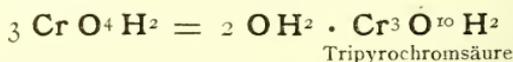


Das eigentliche saure, primäre oder Monokaliumchromat $\text{Cr O}_4 \text{KH}$, welchem nach gewöhnlichem Sprachgebrauche die Bezeichnung Bichromat zukäme, ist eben so wenig darstellbar, wie irgend ein anderes Salz von entsprechender Zusammensetzung. Das Salz, welches hier in Rede steht, ist daher seitens nicht als „saurer Salz“ aufzufassen, sondern von einseitig allerdings nicht für sich bestehenden Dichromsäure oder Pyrochromsäure abzuleiten, welche der Pyroschwefelsäure (§ 19) und Pyrokohlensäure (§ 204) entsprechend als Pyrochromsäure bezeichnet werden mag. Sie kann als durch Vereinigung von 2 Mol. Chromsäure unter Wasseraustritt entstehend gedacht werden:

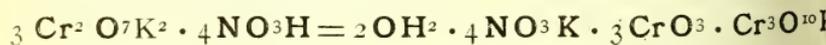


Dieser Vorstellung gemäss erscheint das hier besprochene Salz als neutrales oder secundäres Pyrochromsäuresalz, müsste also genau genommen *Dikaliumdipyrochromat* heissen.

Denkt man sich in gleicher Weise 3 Mol. Chromsäure zusammentretend, so entsteht Tripyrochromsäure:



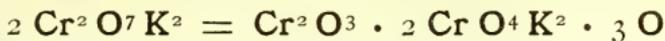
Auch diese ist nicht darstellbar; wenn man aber das gewöhnliche Chromat $\text{Cr}^2 \text{O}_7 \text{K}^2$ bei 60° bis zur Sättigung Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. einträgt, so krystallisirt bei Erkalten Dikaliumtripyrochromat heraus:



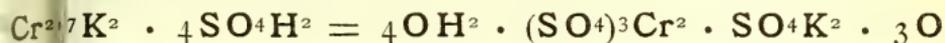
Wird dieses wieder mit Salpetersäure oder Chromsäure anhydridlösung in derselben Art behandelt, so entsteht das Kaliumsalz der Tetrapyrochromsäure $\text{Cr}^4 \text{O}^{13} \text{K}^2$, das aus heisser Salpetersäure umkrystallisirt werden kann.

Das gewöhnliche rothe Chromat verknistert beim Erhitzen, schmilzt sehr leicht ohne Gewichtsverlust schon im Glasrohr über dem einfachen Weingeistlämpchen zu einer sehr dunkelbraunen, beweglichen Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch

erstarrt. In heftiger Weissglühhitze verliert es Sauerstoff und hinterlässt Oxyd und gelbes Chromat:



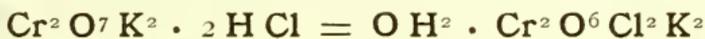
Die Entwicklung von Sauerstoff erfolgt weit leichter und doppelt so reichlich, wenn das Chromat mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird:



Aus der Flüssigkeit ist $(\text{SO}^4)^3 \text{Cr}^2 \cdot \text{SO}^4 \text{K}^2 + 24 \text{OH}^2$, Chromalaun, zu erhalten.

Dem in Wasser gelösten Chromat vermögen sehr viele Substanzen Sauerstoff zu entziehen, besonders bei Gegenwart von Säuren, welche sich alsdann mit dem Chromoxyd zu verbinden im Stande sind.

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das Chromat; wenn concentrirte Säure damit sehr gelinde erwärmt wird, so entstehen grosse Krystalle, worin O durch 2 Cl ersetzt ist:

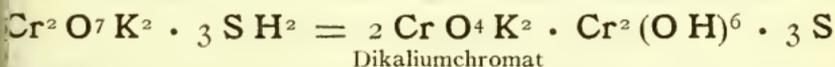


Bei stärkerem Erwärmen, besonders des gepulverten Salzes mit concentrirter Salzsäure, entweicht Chlor:



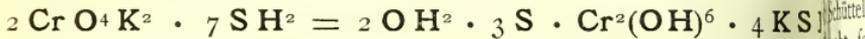
Indoch lässt sich diese Zersetzung nur äusserst langsam vollständig durchführen, aber auf Zusatz organischer Stoffe, am besten Weingeist, nimmt die Auflösung des Chromates bei Gegenwart von Salzsäure sofort die grüne Farbe des Chromchlorids an, welche weit blasser erscheint, als das ursprüngliche Gelb. Man kann durch Kochen mit Ammoniak nunmehr alles Chrom abscheiden.

Schwefelwasserstoff verdrängt und reducirt die Säure des Kaliumchromates. Lässt man wenig Schwefelwasserstoff zu der Auflösung des Salzes treten, so wird Schwefel und die Hälfte der Chromsäure in Form von missfarbig erscheinendem Hydroxyd ausgeschieden:



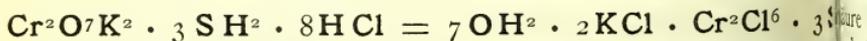
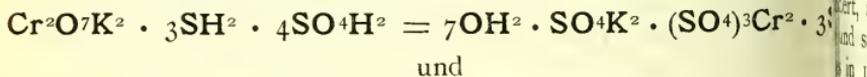
Verwendete man zu diesem Versuche rothes Kaliumchromat in 10 Th. Wasser, welche Auflösung deutlich sauer reagirt,

so zeigt nunmehr das vom Schwefel und dem grünen Chromhydroxyd abfliessende gelbe Filtrat alkalische Reaction, die der That dem (neutralen) Dikaliumchromat zukommt. Dahin nimmt dasselbe mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff auf, welcher auch das zweite Molecül Chromsäure reducirt und zwar zunächst zu dem bei Chromsäure § 205 erwähnten braunen Oxyd CrO^+Cr oder, bei noch grösserer Menge von Schwefelwasserstoff zu Hydroxyd, welches zum Theil niederfällt, zum Theil durch Kaliumhydrosulfid in Lösung gehalten wird:



Von der Gegenwart des letztern überzeugt man sich vermittelst eines Körnchens Nitroprussidnatrium, welches im Filtrate eine rasch vorübergehende violette Färbung hervorruft.

Das Kaliumhydrosulfid bewirkt allmählich die Zerlegung des Oxydes CrO^+Cr und geht in unterschwefeligsaurer Kalium (Kaliumthiosulfat) SO^3SK^2 über, dessen Gegenwart man an den § 220 angegebenen Reactionen erkennt; es unterliegt weiterhin ebenfalls der Zersetzung, in Folge welcher nach einigem Stehen Schwefel in auffallend blaugelben Krystallen anschießt und sämtliches Chrom als Hydroxyd niederfällt. Man erreicht dieses viel rascher, wenn man die Auflösung des rothen (oder gelben) Kaliumchromates mit Schwefelwasserstoff sättigt, den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffes abdunstet, lässt und das Filtrat anhaltend kocht. Bei etwas längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, besonders in der Wärme, entsteht Schwefelsäure, welche dann etwas Chrom in Form von Sulfat in Lösung behält, wie ja überhaupt bei genügendem Zutritte einer Säure zu dem Chromat durch Schwefelwasserstoff nur Schwefel, kein Chromhydroxyd, abgeschieden wird. Man erhält eine grüne Lösung von Chromoxydsalz, z. B.:



Aus den oben angedeuteten Gründen erfolgt auch, besonders beim Aufkochen, völlige Abscheidung des Chroms aus Chromsäuresalzen, wenn man sie mit Schwefelammonium versetzt; selbst eine Lösung mit nur $\frac{1}{1000}$ Chromat trübt sich schon in der Kälte nach einigen Minuten.

Durch Schwefeligsäure-Anhydrid wird die Auflösung des Chromates grün und nach Uebersättigung mit Ammoniak fällt

Kochen alles Chrom als Hydroxyd nieder. Erwärmt man Säure mit der Chromatlösung, so bildet sich, unter Kohlen-Entwickelung, violettes Salz, woraus selbst durch Kochen Ammoniak oder Natron Chromhydroxyd nicht gefällt werden kann.

Gegen wirkt Chloralhydrat selbst beim Kochen und Zusatz von Salzsäure nicht auf die Chromatlösung, färbt sie jedoch bei Kälte vorübergehend grünlich, wenn Ammoniak zugegeben wird.

Schüttelt man die erwärmte Chromatlösung mit Magnesia, fein zertheiltem Eisen, Zinn oder Zink, so tritt erst auf Zusatz einer Säure, welche Wasserstoff zu entwickeln und Oxydsalz zu bilden vermag, grüne Färbung ein. Wenn man Quecksilber mit der Chromatlösung schüttelt, so scheidet sich Quecksilberoxydul als schwarzes Pulver ab und verwandelt sich, beim Abgiessen der gelben Flüssigkeit, auf Zusatz von Salzsäure in Calomel. Das abgegossene neutrale Kaliumchromat wird selbst durch längere Erwärmung mit Quecksilber verändert. Während auf diese Art nur die Hälfte der Säure reducirt wird, erfolgt die Reduction der ganzen Säure derselben zu grünem Oxyd, wenn man Salzsäure beizugeben; durch Kochen mit Ammoniak wird dann alles Chrom als Hydroxyd abgeschieden und das Filtrat ist frei von Quecksilber.

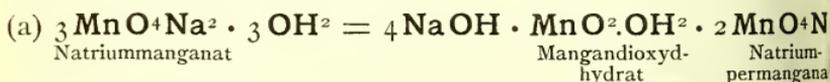
Stützt man die Wirkung des Quecksilbers durch Schwefelsäure so schlägt sich rothes Quecksilberoxydulchromat nieder; Salzsäure führt die Reduction der Chromsäure bei Gegenwart von Quecksilber selbst in der Wärme nur langsam herbei.

Prüfung. 1 Th. Kaliumbichromat muss mit 2 Th. Oxalure und 40 Th. Wasser gekocht eine dunkel violettrothe Flüssigkeit liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, auf Zusatz von Ammoniak oder Natron grün gefärbt wird und selbst beim Kochen klar bleibt. Die Auflösung des Salzes in 100 Th. Wasser darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum nicht getrübt werden oder höchstens unbedeutende Spuren von Schwefelsäure verrathen. Um zu prüfen auf andere Säuren zu prüfen, bedient man sich des Filtrates von einer mit Schwefelwasserstoff gefällten Probe des Salzes. Ueber der einfachen Gaslampe bis zum Schmelzen erhitzt, darf das Kaliumchromat keinen Gewichtsverlust erleiden. Auf Natriumchromat zu prüfen, ist wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit dieses letztern Salzes schwierig.

Geschichte. In dem sibirischen Rothbleierz $\text{Cr O}_4 \text{ Pb}$, dessen schöne monoklinische Krystalle schon seit 1766 entdeckt waren, erkannte 1797 VAUQUELIN und, unabhängig von ihm, um dieselbe Zeit auch KLAPROTH, das Bleisalz einer neuen Säure. VAUQUELIN benannte die metallische Grundlage derselben nach dem griechischen Worte Chroma, die Farbe, und fand auch einige Jahre später das Chrom im Chromeisenstein auf.

§ 257. KALIUMPERMANGANAT. — KALIUM HYPERMANGANICUM.

Bildung von Permanganat. Wenn die niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans bei Gegenwart von Natron oder Kali an der Luft oder besser in Sauerstoff oder mit Substanzen geglüht werden, welche reichlich Sauerstoff abgeben, wie Salpeter oder Kaliumchlorat, so entsteht Mangansäuresalz. Dieses wird schon durch Wasser in Uebermangansäuresalz (Permanganat) und Mangansuperoxydhydrat zersetzt, z. B.:



Die Bildung von Permanganat erfolgt noch leichter, wenn dem Wasser Säuren zugesetzt werden. Am zweckmässigsten verwendet man jedoch Brom oder Chlor, um die Abscheidung des weniger werthvollen Mangansuperoxydhydrates zu verhindern: $\text{Mn O}_4 \text{ Na}^2 \cdot \text{Br} = \text{Na Br} \cdot \text{Mn O}_4 \text{ Na}$. Doch mischt sich hierbei leicht Chlorüre und Chlorate oder entsprechend Bromverbindungen des Natriums oder Kaliums bei.

Darstellung. Man dampft 500 Th. kohlenstofffreie Kalilauge von 1,454 sp. G. mit 105 Th. Kaliumchlorat rasch ein, indem man allmählich 182 Th. fein gemahlene, mindestens 80procentigen Braunstein beifügt und nach dem Eintrocknen bis zu beginnender Erweichung erhitzt. Die erkaltete dunkel graulich grüne Masse wird gehörig zerkleinert, gemischt und nochmal geschmolzen, dann mit warmem Wasser ausgelaugt und zur Krystallisation befördert, nachdem sie noch mit Chlor oder Brom behandelt worden.

Die Kalilauge kann durch das billigere Aetznatron und da

chlorat durch Kaliumsalpeter ersetzt werden. Natrium-
gibt den Sauerstoff bei einer so niedrigen Temperatur
ab, dass die Oxydation des Braunsteins nicht vollständig
erfolgt. An Stelle des letzteren können auch Abfälle von Man-
ganat dienen, welche bei der Chlorkalkbereitung (siehe
Chlorkalk § 260) erhalten werden. In dieser Weise verarbeitet
man 70 Th. Natronlauge von 1,19 spec. Gew. und 1 Th.
Kaliumsalpeter mit 6 Th. Braunstein. Das sehr zerfliessliche
übermangansaure Natrium kann nicht gut in Krystallform er-
halten werden; man stellt aus seiner Auflösung das Kaliumsalz
durch Umsetzung mit Kaliumsulfat her.

Die Auflösungen des übermangansauren Kaliums müssen
durch eine nicht oxydationsfähige Substanz, z. B. Schiessbaum-
wolle, Amiant oder Glaswolle filtrirt werden; durch Papier er-
scheint die Zersetzung.

Zusammensetzung.

Mn	55	34,8
4 O	64	40,5
K	39	24,7
Mn O + K	<u>158</u>	<u>100,0</u>

§ 258.

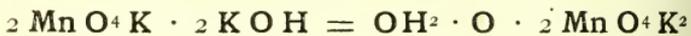
Eigenschaften. Das Permanganat wird in ansehnlichen
Mengen des rhombischen Systems, von 2,71 sp. Gew. erhalten,
mit frischer, fast schwarze Oberfläche im auffallenden Lichte
metallisch glänzend grün, später stahlblau erscheint. Sie
reibe auf Porzellan zerrieben ein in dünnster Schicht schön
gelbes Pulver. Mit wenig Wasser übergossen, liefert das
Salz eine violette Lösung, das ungelöste Salz erscheint dabei
dunkelgrün. Es schmeckt süß, dann unangenehm und anhal-
tend bitter; 1 ccm der Lösung in 1000 Th. Wasser bietet eben-
falls deutlich den Geschmack dar. Das Salz löst sich in 16 Th.
Wasser bei 15°, in 3 bei 100°.

Die concentrirte Lösung ist blauroth, bei der Verdünnung
mit Wasser mehr und mehr rein roth. Die Farben dieser
Flüssigkeiten sind so reich, dass eine Schicht von 4 cm Dicke
bei nur $\frac{1}{1000}$ Salzgehalt kaum durchsichtig zu nennen ist.
Wenn 1 Th. Kaliumpermanganat in 500 000 Th. Wasser auf-
gelöst ist, so bemerkt man die schwach röthliche Färbung
schon noch, wenn man von oben in eine 2 dm hohe Flüssig-
keitschicht blickt. Verdünnte Lösungen werden allmählich braun,
wenn sich Hyperoxydhydrat bildet, aber nur sehr langsam
ausscheidet.

Betrachtet man durch das Spectroscop eine Auflösung des Kaliumpermanganates in 5000 Wasser in einer 1 cm dicken Schicht, so findet man gelb und grün ausgelöscht; nimmt man eine Auflösung mit nur $\frac{1}{50\,000}$ Permanganat, so erblickt man im gelb und grün fünf ungleich dunkle, schwarze Streifen; ein gewöhnliches Taschenspectroscop genügt zu dieser Beobachtung. Die Streifen verschwinden, sobald man die Permanganatlösung z. B. durch Aetzlauge, in Manganat überführt. Die frische Auflösung des Permanganates in 50 000 Wasser sieht so aus, wie eine angemessen verdünnte Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff; diese letztere zeigt aber nicht jene schwarzen Absorptionsbänder im Spectrum.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumpermanganat in 1000 Th. Wasser mit Aetzlauge, so färbt sie sich anfangs auf tiefste blaviolett und nimmt nach und nach erst grüne Farbe an, welche intensiver ist als die ursprüngliche violette; gleichzeitig fällt auch Hyperoxyd nieder.

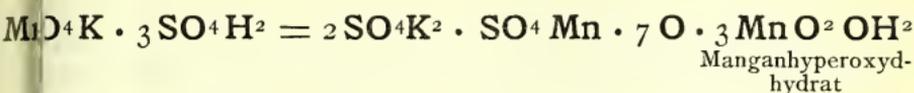
Die Auflösung nimmt, selbst bei nur $\frac{1}{50\,000}$ Gehalt, grüne Farbe an, indem sich Manganat bildet:



Die Reduction der Uebermangansäure ist jedoch bei diesen Versuche durch die Gegenwart organischer Stoffe bedingt und findet nicht statt, wenn man die Aetzlauge mit frisch gegläutetem Kali oder Natron herstellt; ebenso wenig wird das Hypermanganat grün, wenn man Ammoniak zusetzt.

Mit concentrirter Phosphorsäure von $1,824$ specifischem Gewicht entwickelt das Kaliumpermanganat Ozon und löst sich in der Kälte sehr langsam zu einer braungrünen, bei Wasserezusatz rothen Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure gibt sofort eine tief grüne Lösung; tröpfelt man vorsichtig Wasser darauf, so werden prächtig violette Streifen, vermuthlich Uebermangansäure $\text{Mn O}^4 \text{H}$ oder ihr in Schwefelsäure gelöstes Anhydrid $\text{Mn}^2 \text{O}^7$, an die Wandungen des Kölbchens heraufgespritzt und gleichzeitig entwickelt sich ein widerwärtiger zum Husten reizender süßlicher Geruch. Bei etwas grössern Mengen treten leicht gefährliche Verpuffungen ein, namentlich wirken Gemenge von Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure auf die meisten organischen Substanzen mit äusserster Heftigkeit und entzünden viele derselben. Wahrscheinlich besitzt das reine, bis jetzt noch nicht isolirte Anhydrid $\text{Mn}^2 \text{O}^7$ braungrüne Farbe; concentrirte Phosphorsäure wird auch in der Wärme durch Kaliumpermanganat nicht roth.

Bei Verdünnung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser entsteht unter Sauerstoffentwicklung Manganulfat und schwarzes zu Boden sinkendes Manganhyperoxyhydrat:

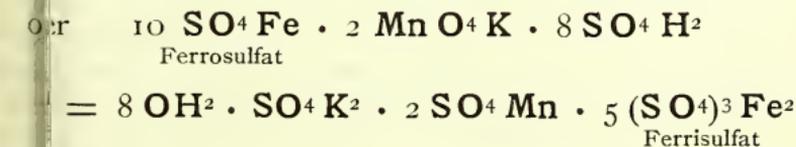
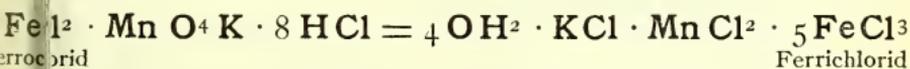


Auf nassem wie auf trockenem Wege tritt das Kaliumpermanganat sehr leicht, oft unter lebhafter Wärmeentwicklung Sauerstoff an oxydirbare organische und anorganische Substanzen ab. Sogar Quecksilber wird beim Schütteln mit concentrirter Lösung des Salzes oxydirt; schon in der Kälte scheidet sich Hyperoxydhydrat und Manganat, schliesslich wird alles Mangan in Form des erstern abgeschieden und das farblose Filtrat enthält ausser Kali nur äusserst geringe Spuren Quecksilber. Zink vermag merkwürdigerweise diese Reduction des Permanganates nicht zu bewirken, sofern nicht Schwefelsäure zugegeben wird.

Durch Schwefelwasserstoff wird alles Mangan als Hyperoxydhydrat, gemengt mit Schwefel, abgeschieden.

Auf den oxydirenden Wirkungen beruht der Werth des Permanganates, da, wo es darauf ankommt, schädliche Organismen rasch zu zerstören und mancherlei üble Gerüche zu beseitigen; in vielen Fällen ist es wegen seiner Geruchlosigkeit dem Chlor vorzuziehen, sogar durch dasselbe nicht zu ersetzen.

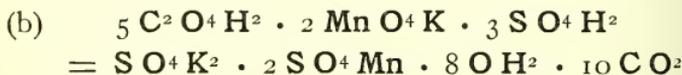
Diejenigen Dienste, welche das Kaliumpermanganat in der Massanalyse leistet, beruhen ebenfalls auf seiner oxydirenden Wirkung. Ferrosalze werden z. B. augenblicklich in Ferrisalze übergeführt:



Weder Schwefelsäure noch Salzsäure greifen in solcher Ordnung, wie sie bei volumetrischen Analysen vorkommt, die Upermangansäure sofort an; concentrirte Salzsäure allerdings gibt zu Chlorentwicklung Anlass:



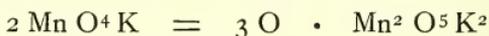
Der so sehr leicht zu beobachtende Punct, wo die Entfärbung der Permanganatlösung (*Chamäleonlösung*) aufhört, gibt daher das Mass des Ferrosalzes, welches in Wirksamkeit getreten war. Hierbei ist die gänzliche Abwesenheit organischer Körper Bedingung; auch lässt sich die Permanganatlösung nur in diesem Falle aufbewahren. Andererseits wird auch gerade die Wirkung des Permanganates auf organische Stoffe zu analytischen Zwecken verwendet, so z. B. der Oxalsäure gegenüber, welche durch die Uebermangansäure zu Wasser und Kohlenensäure oxydirt wird:



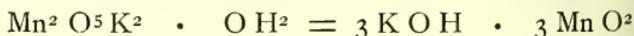
Hiernach sind 5 Mol. *krystallisirter* Oxalsäure ($\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4 + 2 \text{O H}^2$), d. h. $5 \times 126 = 630$ Th. erforderlich, um $2 \times 15 = 316$ Th. Kaliumpermanganat zu entfärben.

Bei gelindem Glühen des Kaliumpermanganates liefert es ohne zu schmelzen, schwarze Flocken von Manganat, welche durch die gleichzeitige Sauerstoffentwicklung weit herum geschleudert werden. Mit äusserst wenig Wasser befeuchtet geben sie eine grüne, mit etwas mehr eine blaue Lösung und mit viel Wasser tritt die oben pag. 706 in Gleichung (a) vorgeführte Bildung von Permanganat ein.

Glüht man das letztere im bedeckten Tiegel stärker, so bleibt ein dunkelbrauner, pulveriger Rückstand, $84,8$ pC betragend, welcher als Salz einer nicht für sich bestehenden Säure $\text{Mn}^2 \text{O}^5 \text{H}^2$ aufgefasst werden mag:



Mit Wasser übergossen zerfällt er zum Theil in Kaliumhydroxyd und Manganhyperoxyd:



Ein Theil des Kaliums bleibt jedoch hartnäckig ungelöst.

Prüfung. Gut ausgebildete, trockene Krystalle des Salzes können nicht leicht fremde Substanzen enthalten; ihre Lösung in 1000 Th. Wasser darf befeuchtetes Lakmuspapier nicht verändern. Die beste Bürgschaft für richtige Beschaffenheit gibt die Prüfung mittelst Oxalsäure nach der Gleichung (b).

Man löst $0,63$ g krystallisirter Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure zu 1 Liter und andererseits $0,316$ g Kaliumpermanganat in Wasser, gleichfalls zu 1 Liter. 1 Cubikcentimeter der letztern Auflösung darf nicht weniger als 1 cc Oxalsäurelösung erfordern, um entfärbt zu werden. Diese Flüssigkeit dient weiter zur Prüfung auf Salzsäure und Salpetersäure. Eine an

erprobe der Permanganatlösung kocht man mit Ammoniak, welches Mangan als Hyperoxydhydrat abgeschieden ist; das Filtrat, nunmehr Salpetersäure enthaltende Filtrat kann auf Phosphorsäure geprüft werden.

Geschichte. Braunstein wurde schon 1659 von GLAUBER, 1740 von POTT, mit Salpeter geschmolzen; SCHEELE hob 1774 bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser aufgetretene Farbenveränderungen noch bestimmter hervor als sein Vorgänger und bezeichnete dieselbe, d. h. das Manganat, als *lamaeleon minerale*, welche Benennung man damals auch den anorganischen Substanzen beilegte, die auffallendes Farbenspiel darboten. Jetzt versteht man darunter gewöhnlich das Kaliumpermanganat. CHEVILLOT & EDWARDS schlossen 1818 dass der Vorgang beim Schmelzen auf Sauerstoffaufnahme beruhe, FORCHHAMMER unterschied 1820 Mangansäure und Lebermangansäure. MITSCHERLICH stellte 1830 die Zusammensetzung beider und auch des Kaliumpermanganates fest. Der Londoner Techniker CONDY bereitete letzteres zuerst, ungefähr seit 1861, fabrikmässig, nachdem A. W. HOFMANN es 1850 als Desinfectionsmittel empfohlen hatte.

XX. CALCIUMSALZE.

§ 59. CHLORKALK. — CALCIUM HYPOCHLOROSUM.

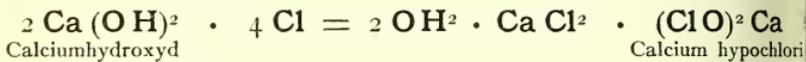
Darstellung. Man löscht 10 Th. guten Aetzkalk mit 3 Th. Wasser, breitet das Calciumhydroxyd in lockern, ungefähr 10 cm mächtigen Schichten aus und leitet Chlor dazu. Zur Entwicklung desselben können geringere Braunsteinsorten verwendet werden, selbst solche, die wenig mehr als die Hälfte MnO₂ enthalten und eben so gut der in unten angegebener Weise künstlich dargestellte Niederschlag MnO₃Ca.

Die Zersetzung wird in Trögen vorgenommen, welche aus Sandsteinplatten zusammengefügt sind, die man vorher mit Weissem Theer tränkt, oder in Krügen aus gebranntem Thon. Directe Feuerung ist nicht erforderlich, da die Einwirkung des Chlors ohne weiteres rasch genug verläuft und allmählich erst

durch Einleitung von Dampf beschleunigt werden muss. Da Chlor gelangt durch Röhren aus Blei oder Thon in Kammer aus Sandstein oder Backstein, welche ganz einfach oder mehr fächerig angelegt sind und eine Schicht Kalkhydrat enthalten.

Die Wärmeentwicklung muss durch entsprechend bemessene Zufuhr des Chlors so eingeschränkt werden, dass die Temperatur der Kammer nicht über 55° steigt; der Winter ist daher für diese Industrie günstiger.

Da sich die Zusammensetzung des Chlorkalks am besten durch die Formel $\text{Ca O Cl}^2 + \text{O H}^2$ ausdrücken lässt, so kann der Vorgang durch die folgende Gleichung dargestellt werden



Diese drei Gruppen würden 2 Mol. Chlorkalk darstellen es bleibt noch unentschieden, ob sie als eine Verbindung $\text{Ca} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{array} \right. + \text{OH}^2$ aufzufassen sind oder ob im Chlorkalk in der That unterchlorigsaures Calcium $(\text{ClO})^2 \text{Ca}$ vorhanden ist. Letztere Verbindung lässt sich darstellen, indem man Chlorkalklösung äusserst vorsichtig concentrirt oder Chlor in Kalkmilch leitet.

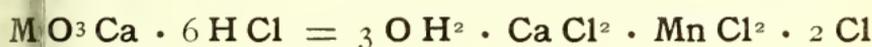
Ist obige Formel der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Chlorkalks, so folgen daraus nachstehende Zahlen

2 Cl	71	48,9
O	16	11,0
Ca	40	27,6
OH ²	18	12,5
	145	100,0

In vorzüglichstem frischem Chlorkalk findet man: *Actives* Chlor, welches durch Säuren frei gemacht werden kann, 39 pC; nahezu 4 pC in anderer Weise gebundenes Chlor, welches zu den Zwecken, denen der Chlorkalk dienen soll, nicht freigegeben werden kann; ferner 43 pC Calciumoxyd (den 27,6 pC Calcium der obigen Formel würden 38,6 pC des Oxydes entsprechen) und 11,5 pC Wasser.

Im Chlorkalk muss daher ein Theil des Chlors in besonderer Weise gebunden sein, da die Analysen etwas mehr desselben ergeben als die Bestimmungen des „activen“ Chlors, oder es tritt eine Theilung desselben erst durch Zersetzung ein. Chlorcalcium, das im Weingeist leicht löslich ist, kann aus frischem Chlorkalk durch denselben nicht ausgezogen werden. Wasser scheint wesentlicher Bestandtheil des Chlorkalkes zu sein, auch gibt Chlor mit Calciumoxyd allein keinen Chlorkalk.

Die grösste Menge Chlorkalk, nämlich etwa 10 Millionen Kilogramm jährlich, wird in England erzeugt. Das hierbei erhaltene Manganchlorür wird seit 1870 nach dem *Regenerationsverfahren* WELDON'S immer wieder zu gute gemacht, indem man aus der Flüssigkeit zunächst mittelst Kreide das Eisenhydroxyd abscheidet und hernach durch Kalkmilch Manganhydroxyd $Mn(OH)_2$ fällt, welches schon freiwillig Sauerstoff aufnimmt und in der Wärme bei Ueberschuss von Kalk einem kräftigen Luftstrome ausgesetzt, den schwarzen Niederschlag MnO liefert. Derselbe entwickelt mit Salzsäure wieder genau so viel Chlor, wie das seinem Manganhalte entsprechende Hydroxyd:



dadurch wird es möglich, stetsfort im wesentlichen diese Menge Mangan zur Uebertragung des Sauerstoffes an den Wasserstoff der Salzsäure zu verwenden.

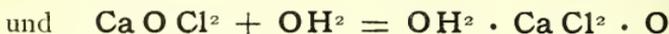
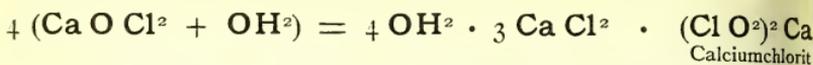
Selbst die nach obiger Gleichung durch Calcium gebundene Menge Chlor lässt sich nach einem andern Verfahren zum Theil wieder gewinnen, wenn man Magnesia statt Kalk anwendet, indem das Chlormagnesium mit Wasserdampf Salzsäure liefert.

In einzelnen Fabriken ist es vortheilhaft, aus der mit Kreide neutralisirten Manganlösung durch die eben hinreichende Menge Kalk Manganhydroxyd zu fällen, dasselbe durch Glühen in Mn_2O_3 überzuführen und an Eisenwerke zur Herstellung von Spiegeleisen und Stahl zu verkaufen.

§ 260.

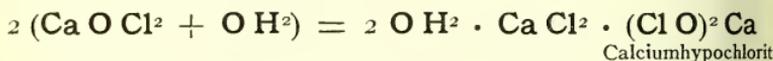
Eigenschaften. Guter Chlorkalk ist ein weisses, amorphes, trocknes Pulver von alkalischer Reaction und schrumpfendem Geschmacke; sein Geruch erinnert mehr an unterchlorige Säure als an Chlor. Mit Wasser angerieben erwärmt er sich und schwillt zu microscopischen Nadeln an. Chlorkalk ist unter allen Umständen sehr zu Veränderungen geneigt und nicht lange haltbar. An der Luft wird er feucht und zerfliesst unter Bildung von Chlorcalcium und Carbonat und Abgabe von Sauerstoff. Im Sommer, und zwar meist bei Gewittern, können öfters explosive Zersetzungen des Chlorkalks vor.

Im Sonnenschein geht ein Theil desselben in chlorigsaure Calcium und Chlorid über und zugleich wird Sauerstoff frei:



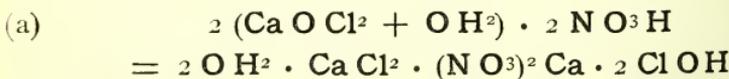
Bis gegen 90° erwärmt liefert der Chlorkalk je nach seinem Gehalte und je nach der Temperatur Calciumchlorat (Cl O³)² Ca Chlorcalcium, in höherer Temperatur durch Zersetzung des Chlorates Sauerstoff, auch wohl etwas Chlor. Auch in Berührung mit gewissen Oxyden, z. B. Cobaltoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganhyperoxyd, wird wässrige erwärmte Chlorkalklösung vollständig zersetzt und gibt reichlich Sauerstoff aus.

Wasser nimmt aus dem Chlorkalk zunächst Chlorcalcium dann Unterchlorigsäuresalz auf:

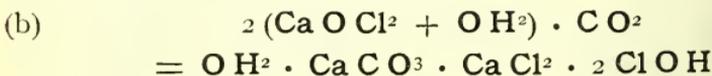


Selbst wenn man sehr viel Wasser anwendet, so bleibt auch beim besten Chlorkalk immer sehr viel Calciumhydroxyd zurück. Führt man bei der Darstellung des Chlorkalkes, nach dem derselbe seine richtige Beschaffenheit angenommen hat mit der Zufuhr von Chlor fort, so gelingt es nicht, das Calciumhydroxyd weiter in Hypochlorit oder in Ca O Cl² zu verwandeln, im Gegentheil zeigt sich bald eine Abnahme des Gehaltes an activem Chlor im Präparate, selbst wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wird.

Wenn man solche Säuren, welche nicht auf das Chlor wirken, unter Vermeidung eines Ueberschusses in verdünnter kalter Lösung mit trockenem oder aufgelöstem Chlorkalk zusammenbringt, so wird unterchlorige Säure frei, z. B.:



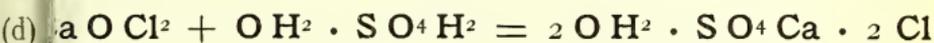
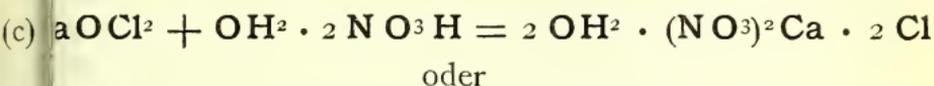
Dieselbe Zersetzung wird auch allmählich schon durch die Kohlensäure der Luft herbeigeführt:



Nur die Hälfte des im Chlorkalk enthaltenen Chlors wird zur Bildung von unterchloriger Säure verwendet. Sie dunstet ab und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem

wohl etwas Chlorsäure ClO^3H auftritt, welche weit bestärker ist.

Lässt man statt der in den beiden obigen Gleichungen ausgedrückten Menge Säure doppelt soviel einwirken, so erhält man nicht unterchlorige Säure, sondern Chlor:



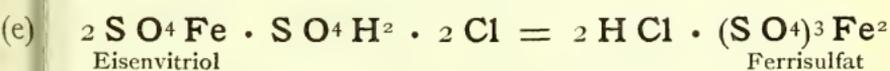
Die Anwendung des Chlorkalkes beruht auf der Leichtigkeit mit welcher er zur Entwicklung von Chlor gebracht werden kann; er stellt die transportfähige Form desselben dar, deren Haltbarkeit allerdings nur beschränkt, aber doch grösser ist, als z. B. die des Chlorwassers.

Seine wässrige Lösung zeigt, vom Calciumgehalte abgesehen, die bei Natriumhypochlorit (§ 218) angegebenen Reactionen.

Prüfung. Wenn auch der Chlorkalk in reinsten Form vielleicht der Formel $\text{CaOCl}^2 + \text{OH}^2$ entspricht, so stellt doch die Handelswaare ein wechselndes Gemenge jener Verbindung mit Calciumhydroxyd dar, welches fortwährend weitere Veränderungen unterliegt. Der Werth des Präparates beruht nur auf der Menge Chlor, welche es bei der Zersetzung mit Säuren nach den zwei Gleichungen (c) und (d) auszugeben im Stande ist. Es ist daher bei den Processen, zu denen Chlorkalk herbeigezogen werden muss, nothwendig, seinen Wirkungswerth festzustellen; im Handel findet man alle Abstufungen von 10 bis 33 pC activen Chlors.

Die Bestimmung desselben kann in manigfaltiger Weise durch massanalytische Methoden geschehen; alle gründen sich auf die oxydirende Wirkung des Chlors, das durch Säure freigelegt wird.

Eisenvitriol wird z. B. durch Chlor bei Gegenwart von Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt:

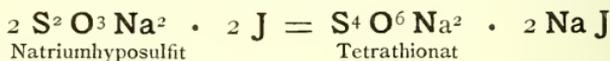


2 Mol. Eisenvitriol (mit Berücksichtigung des Krystallwassers) = 556 Gewichtstheile setzen also 71 Gewichtstheile Chlor voraus. Würde eine Sorte Chlorkalk z. B. 25 pC Chlor ausgeben im Stande sein, so genügen $4 \times 71 = 284$ Th. der Waare, um alles Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Man

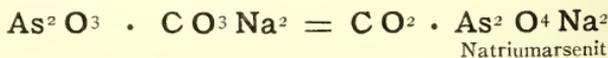
reibt diese Menge des zu prüfenden Chlorkalkes mit Wasser an, bringt verdünnte Schwefelsäure mit 556 Th. oxydfreien Eisenvitriols in eine Flasche, giesst den Chlorkalkbrei dazu, verschliesst und schüttelt. Nach einiger Zeit öffnet man und findet zunächst schon die Mischung nach Chlor riechend, wenn der Chlorkalk etwas mehr als 25 pC Chlor abgegeben hatte. Dann zeigt sich auch das Filtrat, aus welchem man das Chlor zuers verjagt, frei von Ferrosalz, wird also durch Ferridcyankalium nicht gefällt und durch Chamäleonlösung bleibend roth gefärbt. War die zu prüfende Chlorkalksorte geringhaltiger, so ist noch Ferrosalz (Vitriol) unverändert übrig geblieben und dessen Bestimmung vermittelt Chamäleonlösung (siehe Kaliumpermananganat) nach den Regeln der volumetrischen Analyse leicht ausführbar.

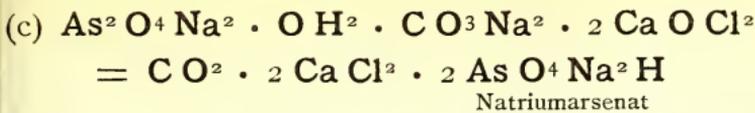
Da es für pharmaceutische Zwecke meistens darauf ankommt, einen Chlorkalk zu haben, der nicht weniger als 25 oder doch 20 pC Chlor enthält, so kann die obige Prüfung ohne weiteres genügen. Man beginnt damit, eine gute Durchschnittsprobe der Waare herzustellen und wiegt von derselben z. B. 5,68 g ab, welche 11,12 g Eisenvitriol entsprechen und ferner 1,96 g Schwefelsäure SO_4H^2 erfordern, welche letztere in 12 g officineller verdünnter Schwefelsäure von 1,115 sp. G. enthalten sind. Erweist sich das Filtrat nach der Zersetzung frei von Ferrosalz, so ist der Chlorkalk in obigem Sinne zulässig, weil mindestens 25 pC Chlor gebend. Für alle pharmaceutische Zwecke dürfte aber auch ein Chlorkalk von nur 20 pC vollkommen ausreichen. 5,68 g eines solchen würden dann nur 8,897 g Vitriol in Ferrisulfat überführen.

Ein anderes Verfahren gründet sich darauf, dass man den Chlorkalk mit Wasser anreibt, überschüssige Jodkaliumlösung zusetzt und durch Salzsäure das Chlor frei macht, wodurch sofort eine entsprechende Menge Jod abgeschieden wird. Diese wird durch titrirte Auflösung von Natriumhyposulfit (§ 220) gemessen, indem man von derselben so lange zusetzt, als sie noch entfärbt wird. Das Natriumsalz zersetzt sich nämlich mit Jod in folgender Art:



Die genaueste Methode beruht auf der Oxydation des in Soda gelösten Arsenigsäure-Anhydrids zu Arsensäure mittelst des Chlorkalkes:





nach diesem als PENOT's Methode bekannten Verfahren wird die arsenige Säure in Form einer Normallösung hergestellt, indem man 4,95 g des Anhydrids $\text{As}^2 \text{O}^3$ mit 24 g Soda und 200 g Wasser kocht und die klare Auflösung nach dem Erkalten auf 1 Liter bringt. Dieselbe wird nach der obigen Gleichung (c) durch Chlorkalk zu Arsenat oxydirt. Man setzt einer gewogenen Menge der Waare die Arsenitlösung zu, bis diese einen einigem Ueberschusse vorhanden ist, was mittelst eines Papierstreifens erkannt wird, der mit Jodkalium und Stärkekleister getränkt ist. Lässt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung auf das Papier fallen, so entsteht ein blauer Flecken von Jodstärke, so lange noch Chlorkalk vorhanden ist. Nachdem derselbe vollständig in Chlorcalcium übergegangen, wird durch die Flüssigkeit kein Jodkalium mehr versetzt, also kein blauer Flecken mehr hervorgerufen. Es kommt nun noch darauf an, den Ueberschuss an Arsenit, der vom Chlorkalk nicht mehr oxydirt wurde, zu messen.

Man gibt etwas Stärkelösung zu, hierauf eine titrirte Auflösung von Jod in Jodkalium. Die arsenige Säure geht in Arseniure über, indem Jodnatrium entsteht, also keine Jodstärke gebildet wird. Diese tritt erst ein, wenn alle arsenige Säure oxydirt ist. Die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung, welche hierzu verbraucht wird, entspricht der überschüssigen Arsenigen Säure. Abgezogen von der im ganzen verwendeten Arsenlösung ergibt also diese letztere Zahl die Menge des Natriumarsenites, welches zur Reaction c. erforderlich war, und damit den Chlorgehalt des Chlorkalkes.

Geschichte. Die bleichende Wirkung des Chlors, 1774 zuerst von SCHEELE hervorgehoben, wurde 1785 von BERTHOLLET im grossen verwerthet und seit 1789 werden in Paris Unterchlorsäure-Salze der Alkalien zum Bleichen verwendet (siehe Chlor tron § 218). In England ersetzte man das Kali und Natrium durch Kalk und Baryt; 1799 errichtete TENNANT zu Darnley bei Glasgow die erste Chlorkalkfabrik. 1817 fand das Papier die Aufnahme in der schwedischen Pharmacopöe.

§ 261. GYPS. — CALCIUM SULFURICUM.

Vorkommen. Calciumsulfat findet sich sowohl als Gyps wie auch wasserfrei als *Anhydrit* sehr häufig in grossen, dichten, faserigen oder krystallinischen Massen in den verschiedensten geologischen Formationen und tritt auch in isolirte gut ausgebildeten Krystallen auf. Da das wasserfreie Sulfat sehr geneigt ist, Wasser aufzunehmen, so sind im ganzen die Ablagerungen von Gyps weit häufiger, viel umfangreicher und bieten sehr verschiedene Stufen der Reinheit desselben dar. Feinkörniger, schön durchscheinender Gyps wird als *Alabaster* zu Kunstwerken verwendet, grossblättrig und vollkommen durchsichtig heisst er *Frauenstein* oder *Marienglas*. Die Krystalle des Gypses gehören in grosser Abwechslung der Formen dem monoklinischen System an; reinste Krystalle zeigen ein sp. G. von 2,32 bei 0°. In Betreff der Härte hält der Gyps die Mitte zwischen Talk und Steinsalz.

Der Anhydrit, auch *Karstenit* genannt, findet sich weniger häufig in gut ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems von nahezu 3 sp. G. und einer Härte, welche der des Flußspates nahe kommt; dagegen werden viele Salzlager von sehr dünnen „Schnüren“ krystallinischen Anhydrits durchsetzt oder mächtige Stöcke und Schichten desselben wechseln mit Steinsalz ab. An andern Stellen, z. B. in den Stassfurter Albersraumsalzen, ist Calciumsulfat im *Polyhalit* $(\text{SO}_4\text{Ca})_2 + \text{SO}_4\text{Mg} + \text{SO}_4\text{K}^2 + 2\text{OH}^2$ und im *Glauberit* $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{SO}_4\text{Na}^2$ abgelagert. In den höhern Regionen der Salzlager pflegt nicht mehr Anhydrit, sondern Gyps vorhanden zu sein.

Sehr viele Gewässer enthalten Gyps und sind dadurch befähigt, auf Gesteine, besonders auf verwitternde Silicate und Alkalimetalle, weit stärker zersetzend einzuwirken, als rein Wasser.

Aus angemessen verdünnten Calciumsalzen werden durch Sulfate oder freie Schwefelsäure Gypskryställchen niederschlagen, aus concentrirteren Lösungen amorpher Gyps.

Darstellung. Für pharmaceutische Zwecke kommt hauptsächlich der entwässerte Gyps in Betracht. Die Technik stellt an denselben sehr verschiedene Anforderungen, welchen die wechselnde Beschaffenheit des in grossem Masstabe gebrannten Gypses entspricht.

Ein namentlich zu chirurgischer Verwendung dienliches Calciumsulfat wird daher besser erhalten, indem man möglichst reinen und fein gesiebten Gyps nur eben bis zu Temperature

erhitzt, bei denen er das Wasser bis auf einen geringen Rest abgibt. In ruhender Luft genügt dazu eine Temperatur von 150° während die Entwässerung in einem Strome trockener Luft schon bei 90° bis 100° erfolgt. Das Brennen des Gypses lässt sich in einem offenen Kessel unter Umrühren ausführen; überhitzt man nicht wesentlich 150° bis 160°, so bleiben noch 4 bis 5 pC Wasser gebunden, aber das Product entspricht schon allen Anforderungen und büsst bei stärkerem Brennen sehr bald die Fähigkeit ein, mit Wasser rasch zu erstarren.

Zusammensetzung.

	wasserfrei			
S O ⁴	96	S O ³	80	58,8
Ca	40	oder Ca O	56	41,2
S O⁴ Ca	<u>136</u>		<u>136</u>	<u>100,0</u>

wasserhaltig	S O ⁴ Ca	136		79,1
	2 O H ²	36		20,9
	S O⁴ Ca + 2 O H²	<u>172</u>		<u>100,0</u>

Eigenschaften. Gebrannter gesiebter Gyps ist ein leicht bewegendes, amorphes Pulver von 2,7 bis 2,8 sp. G., welches von 100° ab das möglicherweise noch vorhandene Wasser verliert. Vor dem Löthrohre, nicht leicht in der einfachen Gasflamme, lässt sich das Calciumsulfat zu einer leuchtenden, nach dem Erkalten undurchsichtigen Masse von alkalischer Reaction schmelzen. Bei Luftabschluss mit Kohle, Kohlenoxydgas oder organischen Stoffen geglüht, liefert es Schwefelcalcium.

Das Verhalten des gebrannten Gypses zu Wasser ist sehr verschieden je nach dem Grade der Erhitzung, welcher er ausgesetzt worden war. Hatte diese 150° nicht überstiegen, so nimmt er unter nicht sehr starker Wärmeentwicklung rasch die fehlende Menge Wasser auf und erstarrt zu festem Hydrat von der ursprünglichen Zusammensetzung, welches eine durchschnittlich 1 pC betragende Linear-Ausdehnung, das sogenannte „Troden“, erkennen lässt. Wird der gebrannte Gyps mit mehr als seines Gewichtes Wasser angerieben, so vermag er in sehr auffallender Weise, je nach der Art des Brennens, wechselnde Mengen desselben zu binden. Das Wasser bildet anfangs mit dem zunächst entstehenden amorphen Hydrate einen Brei, welcher nach und nach von Kryställchen durchsetzt wird, die mit der noch übrigen Gypslösung, sofern nicht allzu viel Wasser entnommen wurde, endlich eine feste Masse liefern. Dieselbe zeigt mit grosser Schärfe die Umriss der Räume, in

welchen die Erstarrung vor sich geht, und dient daher in der Kunst und Technik zum Abformen oder Abgiessen der verschiedensten Gegenstände. Weniger feine, oft Carbonat enthaltende Gypssorten werden mit Zusatz von Sand als Mörtel und Verputz gebraucht, mit Leimwasser angerührter feiner Gyps zu Stuccatur-Arbeiten, stark gebrannter Gyps auch als Zusatz zu Cementen.

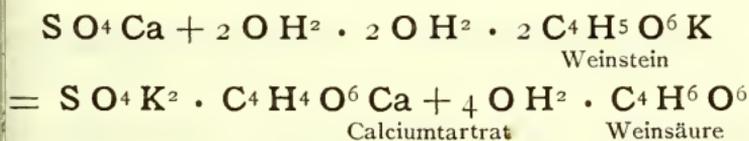
Die oben angedeuteten Eigenschaften des Gypses, welche ihn zu manchen Verwendungen geschickt machen, werden nicht entwickelt oder doch vermindert, wenn man ihn bei Temperaturen über 250° brennt. Alsdann verhält er sich dem Anhydrit ähnlich, nimmt nur äusserst langsam Wasser auf und erstarrt erst nach Wochen zu einer etwas glänzenden Masse von deutlich krystallinischer Beschaffenheit, grösserer Härte und Dichtigkeit als der Gypsguss, welcher mit schwach gebrannter Gypse erhalten wird. Man kann also je nach Bedarf das Erstarrungsvermögen des Gypses abändern, indem man ihn bei geeigneten Temperaturen entwässert. Ausserdem lässt sich die Erhärtung noch durch bestimmte Zusätze ebenfalls verlangsamen oder beschleunigen und die Härte erhöhen; in ersterer Sinne wirken z. B. Leim, Glycerin, Schleim der Eibischwurzel oder des Carrageens, Alaun, während sogar ungebrannter Gyps mit 3 bis 5 Th. gesättigter Auflösung von Kaliumsulfat sehr rasch erstarrt, indem sich das Doppelsalz $\text{SO}^+\text{Ca} + \text{SO}^+\text{K}^2 + \text{OH}$ bildet. Dieses entsteht bei Anwendung von gebranntem Gypsaugenblicklich; ähnlich wirkt Magnesiumsulfat. Andere Sulfate verlangsamen oder verhindern das Erstarren des Gypsbreies. Aus der Luft zieht der gebrannte Gyps ebenfalls allmählich das Krystallwasser an, zerfällt aber dabei vielmehr pulverig, als dass er Erhärtung zeigt.

Das wasserhaltige Calciumsulfat bedarf bei Temperaturen zwischen 30 und 40° zur Auflösung 360 bis 370 Th. Wasser. Von kälterem sowohl als von heissem Wasser wird es in etwas geringerer Menge aufgenommen; bei 0° sind 415, bei 99° ungefähr 450 Th. Wasser nöthig, um 1 Th. $\text{SO}^+\text{Ca} + 2\text{OH}$ aufzulösen. Eine Lösung mit dem höchsten Gehalte bildet sich nur bei anhaltendem Schütteln und längerer Digestion des Gypses mit Wasser; bei kürzerem Zusammenschütteln desselben mit wenig Wasser entstehen übersättigte Lösungen, welche nach dem Filtriren etwas Gyps auskrystallisiren lassen. Beim Eindampfen von Gypslösungen scheiden sich Kryställchen des gewöhnlichen Salzes ab; nur unter höherem Drucke ist die Verbindung $(\text{SO}^+\text{Ca})^2\text{OH}^2$ zu erhalten. Durch die Gegenwart von Salzen, welche unter Umtausch leichter lösliche Verbindungen liefern können, wird die Löslichkeit des Gypses erhöht,

3. durch Chlorüre und Nitrate der Alkalimetalle und des Magnesiums, nicht so sehr durch Sulfate. In gesättigter Kaliumsulfatlösung ist Gyps weniger löslich, als in Wasser, weil sich das oben erwähnte Doppelsalz bildet, dem allerdings durch Auswaschen allmählich das Kaliumsulfat entzogen werden kann. Auffallend leicht löst sich der Gyps in schwach erwärmter, gesättigter Auflösung des Natriumhyposulfits (§ 220), indem das Salz $\text{S O}_3 \text{S Ca} + 6 \text{O H}^2$ sich schon im gleichen Gewichte Wasser aufzulösen vermag; das entsprechende Strontiumsalz löst sich in 6 Th. Wasser, aber das Baryumthiosulfat (Hyposulfit) ist nur wenig löslich, daher Baryumsulfat von Natriumhyposulfat sehr spärlich aufgenommen wird.

Sowohl Gyps als Strontiumsulfat, nicht Baryumsulfat, in Carbonate umgewandelt, wenn man sie mit Alkalicarbonaten, am besten Ammoniumcarbonat und Wasser digerirt; namentlich bei Siedhitze erfolgt die Umsetzung der ersteren vollständig.

Von practischer Wichtigkeit sind die Vorgänge, welche bei der Berührung des Gypses mit Tartraten eintreten. Die Hälfte der Weinsäure des Weinsteines z. B. wird gegen Schwefelsäure ausgetauscht, wenn man Gyps in den Wein einrührt, ein Verfahren („Plâtrage“), welches in Frankreich üblich ist:



Sowohl hierbei Weinsäure in Form des schwer löslichen Calciumsalzes beseitigt wird, bleibt doch die Acidität des Weines dieselbe; nach wie vor wird dieselbe durch 1 Mol. Weinsäure oder durch die entsprechende Menge der von ihr aus dem Kaliumsulfat wieder verdrängten Schwefelsäure dargestellt. Theilweise Abstumpfung der Säure kann eintreten, wenn der Gyps wie es häufig der Fall ist, Carbonat enthält. (Vergl. weitere Darstellung der Weinsäure § 49.)

Auch die Anwendung des Gypses zur Düngung, besonders des Kalkes, beruht auf der zwischen demselben und Alkalisalzen der Erkerkrume eintretenden Wechselwirkung, wodurch die Verbreitung der Alkalien sehr erleichtert wird.

Lösung. Wo es nur auf die Erhärtungsfähigkeit des Gypses ankommt, werden 2 Raumtheile des gebrannten Gypses mit 1 Raumtheil Wasser angerührt, worauf die Erhärtung in einigen Minuten erfolgen muss. Zu manchen andern Zwecken ist es erforderlich, dass der Gyps frei von Carbonat

und Schwefelcalcium sei; letzteres entsteht sehr leicht, wenn d. Gyps beim Brennen mit dem Brennmaterial oder mit Kohleoxyd in Berührung kommt oder von vornherein unrein war.

Geschichte. Der Name Gypsos ($\eta\ \gamma\upsilon\phi\omicron\varsigma$) findet sich schon offenbar für Calciumsulfat, aber auch wohl für Kreide, im 7. Jahrhundert vor Chr. bei THEOPHRAST. Die Veränderungen welche der Gyps durch das Brennen erleidet, waren schon im Alterthum aufgefallen und wurden mit denen verglichen, welche der Kalkstein erfährt, so dass man die Verwandtschaft beider Minerale schon damals ahnte. Doch wurde genauere Erkenntniss erst 1746 durch POTT angebahnt und MARGGRAF bewies 1750, dass der Gyps aus Schwefelsäure und Kalk besteht was schon 1711 beiläufig von ALLEN erkannt worden war. Das Erhärten des Gypses mit Wasser erklärte erst LAVOISIER befriedigend.

Die von den Alten für Gyps und andere glänzende Minerale gebrauchte Bezeichnung *Selenit* war bis zu Anfang unseres Jahrhunderts für Gyps gebräuchlich.

§ 262. CALCIUMPHOSPHAT. — CALCIUM PHOSPHORICUM

Vorkommen. Calciumphosphat ist im Mineralreiche und in der organischen Natur sehr verbreitet. Es findet sich der mehr oder weniger rein als *Phosphorit* in manchen Gegenden in so grosser Menge, dass es als Düngemittel ausgebeutet wird. Der oft sehr gut in Formen des hexagonalen Systems kristallisirte *Apatit* ist Calciumphosphat, verbunden mit Fluorcalcium, worin das Fluor auch zum Theil durch Chlor vertreten wird.

Das Knochengerüste der Wirbelthiere ist aus unorganischen Stoffen aufgebaut, welche von 30 bis 40 pC organischer Substanz, hauptsächlich Knorpel, begleitet sind. Die ersteren phosphorhaltigen Knochen 80 bis 90 pC Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}^3$ neben geringen Mengen von Magnesiumphosphat, Calciumcarbonat und Fluorcalcium zu enthalten, so dass durchschnittlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der unveränderten Knochen auf phosphorsaures Calcium fällt.

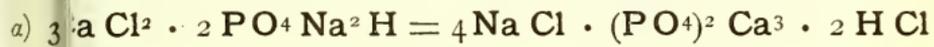
In manchen der wichtigsten Nährpflanzen sind Phosphat reichlich vorhanden, ganz vorwiegend z. B. in der Asche der Getreidekörner und der Hülsenfrüchte; allerdings tritt hier das Calciumphosphat meistens neben dem Kaliumphosphat sehr zu

Das Phosphat $\text{P O}^4 \text{Ca H} + 2 \text{O H}^2$ findet sich auskrystallirt in der Marke der gewaltigen Stämme der *Tectona grandis* L. (Verbanaceae), dem indischen Tekholze.

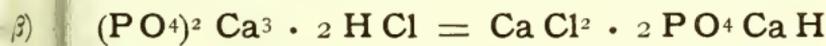
Die Organe mancher Thiere liefern phosphatreiche Asche und manche thierische Abscheidungen bestehen aus Calciumphosphat. Im Guano der Antillen, wie auch in Phosphoritomnen Krusten und monoklinische Krystalle des hiernach beschriebenen Salzes B. vor, der *Brushit* der Mineralogen, von G.

Herstellung. Durch Umsetzung löslicher Calciumsalze mit Phosphaten können folgende Verbindungen entstehen: A. das Salz als amorpher Niederschlag zu erhaltende Salz $(\text{P O}^4)^2 \text{Ca}^3$, B. die in Säuren, nicht in Wasser löslichen Krystalle $\text{P O}^4 \text{Ca H} + 2 \text{H}^2$, und C. zerfliessliche auch in Wasser lösliche Blättchen $(\text{P O}^4)^2 \text{Ca H}^4$.

Wird neutrale Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat (§ 22) vermischt, so verschwindet, besonders bei Ueberschuss der Natriumester, die alkalische Reaction des Natriumsalzes und die Flüssigkeit wird sauer:



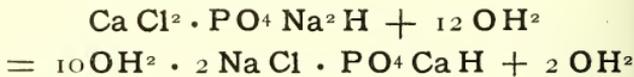
Das Salz A wird alsbald durch die Säure grösstentheils in Salz B übergeführt:



Die Flüssigkeit bleibt jedoch sauer, sei es, dass ein Theil der Säure sich der Reaction (β) entzieht, sei es, dass Phosphorsäure frei wird. Der Niederschlag ist gallertartig und lässt sich nicht gut auswaschen und trocknen. Man erhält aber das Salz B in glänzenden, rasch zu Boden sinkenden Flittern, wenn man die Chlorcalciumlösung mit etwas Essigsäure ansäuert und allmählich Natriumphosphat zusetzt. Der zuerst entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Umrühren wieder auf; nach wiederholtem Zusatze von Phosphat bleibt die Flüssigkeit endlich trübe und lässt nun sehr bald die Krystalle fallen. Erneuter Zusatz von Natriumphosphat zu der klar abgegossenen Flüssigkeit liefert wieder einen zunächst amorphen, bald jedoch krystallisirenden Niederschlag. Uebersättigt man das letzte Filtrat mit Ammoniak, so fällt das Salz A heraus, welches durch Digestion mit wenig Essigsäure grösstentheils in B verwandelt werden kann.

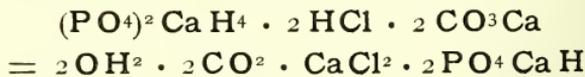
Das krystallisirte Calciumphosphat B am leichtesten rein zu erhalten ist und auch am besten aussieht, so hat dieses

vorzugsweise in den Pharmacopöen Aufnahme gefunden. U dasselbe darzustellen, kann man z. B. 20 Th. Kreide oder besser reinen Kalkstein in einer nicht völlig hinreichende Menge Salzsäure, z. B. in 50 Th. officineller Säure auflösen welche 25 pC HCl enthält. Das in der Lösung selten fehlende Eisen führt man durch Digestion mit ein wenig Chlorkalk Ferrichlorid über und fällt es als $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$. 50 Th. Salzsäure entsprechen 19 Th. Chlorcalcium, und diesen 61 Th. Natriumphosphat, sofern man die Gleichung



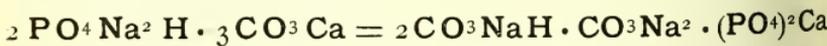
zu Grunde legt. Man versetzt die in angegebener Weise mit wenig Essigsäure angesäuerte Chlorcalciumlösung allmählich mit dem in 300 Th. warmen Wassers gelösten Natriumsalzsammelt die Krystalle des Calciumphosphates, sobald jede Portion krystallinisch geworden, lässt sie rasch abtropfen und wäscht sie nach und nach mit wenig kaltem Wasser ab, bis dasselbe sich frei von Chlornatrium erweist und lässt die Krystalle sofort in gelinder Wärme in dünner Schicht trocknen.

Durch Auflösen von Knochenasche in Salzsäure und Fällung mit überschüssigem Ammoniak erhält man ein Hydrat des Salzes A, welches von einzelnen Pharmacopöen aufgenommen worden ist. Nach dem Trocknen bei 100° ist es wasserfrei. — Verwendet man Salzsäure von ungefähr $1,14$ sp. Gew. und sättigt dann in der Wärme mit Kreide, so krystallisirt beim Erkalten das Monocalciumphosphat heraus:



Die abtropfende Mutterlauge liefert bei weiterem Eindampfen noch mehr Krystalle; dieselben werden mit wenig Wasser abgewaschen und die abfließende Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, wodurch aufs neue Phosphat abgeschieden wird.

Natriumphosphat wirkt auf fein gepulverte Kreide einiger Massen schon in der Kälte:



Zusammensetzung des Salzes B.

	PO ⁴	95		P ² O ⁵	142	}	73,8
	Ca	40		2 Ca O	112		
	H	1	oder				
	2 OH ²	36		5 OH ²	90		26,2
POCaH + 2 OH ²	172		2 (PO ⁴ CaH + 2 OH ²)	344			100,0

Dieser Formel entspricht das Salz nur wenn es in angegebener Weise gewonnen wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Fällung mit Weingeist wird es verändert. Auch das Salz A erleidet durch kochendes Wasser Zersetzung.

Eigenschaften. Das Phosphat B bildet rhombische Tafeln von saurer Reaction, welche schon nach einem Tage bei weiterem Schütteln mit kaltem Wasser trübe werden und phosphorsäurereicherer Salz an dieses abgeben, während ein calciumreicherer Rückstand bleibt. Noch rascher erfolgt die Zersetzung durch kochendes Wasser. In anorganischen Säuren, auch in schwefeliger Säure löst es sich, sofern dieselben lösliche Calciumsalze bilden; organische Säuren, selbst Eisessig, sind nur von geringer Wirkung. Alkalien und Alkalisalze entziehen dem Phosphate Phosphorsäure. Bei sehr anhaltendem Kochen mit gesättigter Salmiaklösung geht es allmählich in Lösung. In gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehend oder tagelang bei 100° im Luftbade verweilend verliert es kein Wasser; vor dem Löthrohre, nicht in der einfachen Gaslampe, schmelzen die Krystalle ruhig zu einer sehr zähflüssigen, nach dem Erkalten trüben, grösstentheils aus Pyrophosphat P² O⁷ Ca² bestehenden, nicht auf befeuchtetes Lakmuspapier reagirenden Masse. Dieses Pyrophosphat lässt sich mit OH² krystallisirt erhalten, wenn Chlorcalcium durch Natriumpyrophosphat gefällt und der Niederschlag in schwefeliger Säure gelöst wird. — Das Salz C bläht sich schon in der einfachen Glasflamme auf, schmilzt zu einer beweglichen Flüssigkeit und bleibt nach dem Erkalten und Erstarren durchsichtig.

Prüfung. Das Calciumphosphat B muss mit Salpetersäure ohne Brausen eine Lösung geben, welche frei von Chlor, Schwefelsäure, Magnesia und Eisen sein soll. Der Glühverlust darf sich nicht weit von 26 pC entfernen. Mit Silberlösung befeuchtet färbt sich das Präparat gelb; nach dem Glühen müsste durch Silber keine Gelbfärbung mehr eintreten, doch gelingt es nicht leicht die Umwandlung in Pyrophosphat so vollständig zu erreichen, dass das geschmolzene Salz mit Silberlösung unge-

färbt bleibt. In Essigsäure löst sich das Calciumphosphat zwar nicht erheblich auf, gibt aber doch schon in der Kälte so viel ab, dass im Filtrate durch Oxalsäure und Ammoniak reichliche Niederschläge entstehen. Beim Schütteln mit Schwefelwasserstoff darf das Salz sich auch nach Zusatz von Ammoniak nicht verändern. — Das amorphe Salz A ist nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei und färbt sich vor und nach dem Glühen gelb, wenn es mit Silbernitrat übergossen wird.

Geschichte. Gebrannte Knochen, besonders Elfenbeinasche (Spodium), Hirschhornasche, auch Excremente des Hundes „Album graecum s. Magnesia animalis“, waren in der älteren Pharmacie gebräuchliche Formen des phosphorsauren Calciums. künstlich dargestelltes Phosphat A und B erst seit ungefähr 1820 (vergl. Geschichte der Phosphorsäure).

§ 263. CALCIUMCARBONAT. — CALCIUM CARBONICUM.

Vorkommen. Kohlensaurer Kalk ist im Mineralreiche, wie in der organischen Natur sehr verbreitet. Die Kalkgebirge bieten denselben in den verschiedensten Stufen der Reinheit an, amorph oder krystallisirt, dar, und die Gewässer lösen in ihrem Kohlensäuregehalte entsprechend erhöhte Menge Calciumcarbonat auf. Derartiges Wasser gibt microscopische Rhomboëder des Carbonates, wenn man einige Tropfen davon auf dem Objectträger langsam verdunsten lässt. Der reinste *isländische Doppelspat* bildet grosse, völlig klare, leicht spaltbare Rhomboëder von 2,172 spec. Gew., auch die anderen zahllosen Formen des Kalkspates gehören der hemiedrischen Reihe des hexagonalen Systems an. Während das rhomboëdrische Calciumcarbonat mit Natriumnitrat isomorph ist, findet es sich ausserdem als nicht eben häufiges Mineral, *Aragonit*, sowie auch als Product thierischer Thätigkeit, in Prismen des rhombischen Systems von 2,95 sp. G., welche mit denen des Kaliumnitrates übereinstimmen. Krystallinisches, nicht durchsichtiges Calciumcarbonat von grösserer oder geringerer Reinheit stellen die verschiedenen *Marmorarten* vor. *Kreide* und *Corallen* sind unter Mitwirkung von Meeresthieren geformte Abscheidungen von nicht krystallisiertem Calciumcarbonat. Die Schalen der Vögeleier, Schildkröten und Schalenhäute der Crustaceen und Mollusken bestehen vorwiegend aus Calciumcarbonat, welches hingegen im Knochengewebe der Wirbelthiere neben dem Phosphat sehr zurücktritt.

Manche Pflanzen bieten Ausscheidungen von Calciumcarbonat besonders an der Oberfläche der Blätter dar; im Pflanzengewebe selbst kommen sehr häufig Krystalle von Calciumoxalat vor aber nicht Carbonat.

Darstellung. In früheren Zeiten waren als Calciumcarbonat gebräuchlich die Knochenschuppe der *Sepia officinalis* L., *Ossesepiae*, die *Austerschalen*, die Polypenstöcke von *Madrepore oculata* L., *Corallium rubrum* L und anderen *Corallen*, die Concretionen, welche sich neben dem Magen des Flusskrebes bilden, die sogenannten *Krebsaugen* oder Krebssteine, die Kalkconcretionen des Badeschwammes unter dem Namen *Lapis spongiarum*.

Heutzutage fällt man zu pharmaceutischen Zwecken reines Calciumcarbonat durch Soda oder Ammoniumcarbonat aus Chlorcalcium. Wenn das letztere Eisen und Phosphate in Lösung hält so oxydirt man das Eisen durch etwas Chlorkalk zu Ferrisalz und schlägt so zugleich Eisenoxydhydrat und Calciumphosphat nieder. Das Filtrat gibt nach Zusatz alkalischer Carbonate bei gewöhnlicher Temperatur einen flockigen oder gallertartigen Niederschlag, welcher, in der Flüssigkeit eine Zeit verweilend, sich in microscopische Kalkspatkryställchen verwandelt. Fällt man sehr verdünnte Kalklösungen in der Kälte, oder concentrirtere in der Wärme, so bilden sich Aragonitkrystalle, welche sich gut absetzen und leicht ausgewaschen werden können. Auch mancherlei Beimengungen veranlassen den kohlen-sauren Kalk in Aragonitform aufzutreten, doch geht er leicht, besonders in feuchtem Zustande, in die Rhozoederform über, welche sich als die weit beständigere erwist.

Es ist nicht ganz leicht, auf diese Art vollkommen reines, alkalifreies Calciumcarbonat zu erhalten; besser gelingt es, indem man gelöschten Kalk mit nicht überschüssigem Ammoniumnitrat digerirt:



Leitet man Kohlensäure in das ammoniakalische Calciumnitrat, so fällt körniges Calciumcarbonat nieder und Ammoniumnitrat wird wieder hergestellt.

Zusammensetzung.

C O ²	44
Ca O	56
C O³ Ca	100

	C	12
oder	3 O	48
	Ca	40
	100	

Eigenschaften. Das auf die letztere Art gefällte Calciumcarbonat ist ein amorphes oder undeutlich krystallinisches Pulver von 2,71 sp. G. Vollkommen ausgewaschenes Calciumcarbonat ertheilt sorgfältig bereiteter Lakmustinctur blaue Färbung; der Glühhitze verliert es leicht Kohlensäure, besonders wenn zugleich Luft oder ein Dampfstrom darüber geführt wird. In geschlossenem eisernen Rohre oder auch nur dicht im Tiegel eingestampft lässt sich der kohlensaure Kalk ohne oder ohne Verlust von Kohlensäure schmelzen und erstarrt bei Erkalten marmorartig. Bei Gegenwart von Kohle liefert das Calciumcarbonat in starker Glühhitze Kohlenoxyd und Kohlenensäure.

Durch Wasser wird selbst bei anhaltendem Kochen keine Kohlensäure ausgetrieben; das Wasser vermag nur so wenig Calciumcarbonat aufzulösen, dass 1 Liter bei der Verdampfung höchstens 36 mg zurücklässt. Die Gegenwart von Ammonialsalzen erhöht das Lösungsvermögen des Wassers infolge Umsetzung, namentlich wenn frisch gefälltes amorphes Calciumcarbonat mit Ammoniaksalzen digerirt wird, deren Säuren mit dem Calcium leichter lösliche Salze liefern.

Wenn man Kalkwasser der langsamen Verdunstung aussetzt, so verwandeln sich in niedriger Temperatur die anfangs (vergl. bei Calciumoxyd § 173) ausgeschiedenen Krystalle $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in wasserhaltiges Salz $\text{C O}_3 \text{Ca} + 5 \text{OH}_2$ oder vielleicht $\text{C O}_3 \text{Ca} + 6 \text{OH}_2$, welches ebenfalls in Rhomboëder krystallisirt. Dieselben bilden sich auch beim Einleiten von Kohlensäure in Auflösungen von Zuckerkalk oder wenn ein Gemenge von 1 Mol. frisch gefälltem amorphen Calciumcarbonat und 1 Mol. Magnesiumcarbonat in Chlorcalcium aufgelöst wird. Bei ungefähr 20° verliert dieses Hydrat sein Krystallwasser und zerfällt zu mattem Pulver.

Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst Calciumcarbonat auf, doch nur eine höchstens 3 pro Mille betragende Menge wohl in Form von Monocalciumcarbonat (primäres oder saures Carbonat), welches in festem Zustande nicht dargestellt werden kann; bei Gegenwart mancher Salze löst sich dasselbe reichlicher in Wasser auf. Dieser Umstand, sowie der Einfluss der unter höherem Drucke im Erdinnern wirkenden Kohlensäure bedingt den für die organische und anorganische Natur gleich wichtigen Gehalt des Quellwassers an Calciumcarbonat, welches beim Stehen an der Luft in dem Masse als Kalksinter, Kalktuff, Stalaktiten, zum Theil krystallinisch niederfällt, als Kohlensäure abdunstet. Die Auflösung des Calciumbicarbonates (Monocalciumcarbonates) ist nicht alkalisch, sondern röthet we

nigst bei Ueberschuss von Kohlensäure Lakmus; die letztere ist so wenig fest gebunden, dass sie nicht nur durch Erwärmung sondern auch schon in der Kälte durch einen Luftstrom ausgetrieben wird, indem CO_3Ca niederfällt. Durch Abscheidung von Calciumcarbonat aus derartigen Bicarbonat-Auflösungen scheinen besonders in früheren geologischen Zeiträumen ganz Gebirgsbildungen, z. B. die Oolithe, entstanden zu sein. Auch die Bildung der Kesselsteine ist grösstentheils auf dieses Verhalten des Calciumcarbonates und Absatz von Gyps zurückzuführen.

Aus den Auflösungen mancher Salze der Schwermetalle vermag das Calciumcarbonat, besonders wenn es noch amorph und feucht ist, Metalloxyde oder Hydroxyde abzuscheiden, so unter anderem aus den Ferrisalzen und denen des Chromoxydes, auch aus den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, nicht aus Sublimat oder Cyanid, auch nicht aus Silbernitrat.

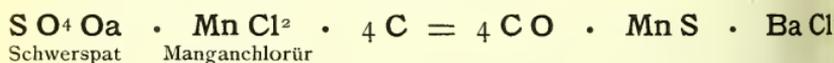
Prüfung. Mit dem Calciumcarbonat geschütteltes Wasser soll Lakmuspapier nicht verändern, überhaupt daraus von den äusserst geringen Spuren des Carbonates selbst abgesehen, nichts aufnehmen. Mit Essigsäure muss es ohne Rückstand eine klare farblose Lösung geben, welche auf Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Phosphorsäure zu prüfen ist. Beim Glühen des Carbonates soll ohne Entwicklung empyreumatischen Geruches ein rein weisser Rückstand bleiben, der befeuchtetes Lakmuspapier stark blau färbt. Die Bestimmung der Kohlensäure lässt sich in der bei Kaliumcarbonat angegebenen Art ausführen.

Geschichte. BLACK erkannte 1755 die Zusammensetzung des kohlensäuren Kalkes, WERNER unterschied 1788 den Aragonit vom Kalkspat. Dass beide Minerale trotz der Formverschiedenheit gleich zusammengesetzt sind, wurde erst 1839 durch G. ROSE über alle Zweifel erhoben. Die geologisch so höchst bedeutungsvolle Thatsache, dass sich das Calciumcarbonat in einiger Menge in kohlensäurehaltigem Wasser löst, wurde schon 1767 durch CAVENDISH ermittelt.

XXI. BARYUMSALZE.

§ 264. CHLORBARYUM. — BARYUM CHLORATUM.

Darstellung. Am bequemsten erhält man Chlorbaryum durch Zersetzung des natürlichen Carbonates CO_3Ba , des *Witherites*, vermittelst Salzsäure, aber dieses Mineral kommt nur in geringer Menge vor. Der *Schwerspat* hingegen ist in genügender Reinheit hinlänglich verbreitet, um fabrikmässige Gewinnung von Chlorbaryum und andern Baryumverbindungen zu ermöglichen, besonders in Verbindung mit der Darstellung von Chlorkalk. Die bei dieser Arbeit (§ 259 p. 713) abfallenden Manganchlorürückstände werden mit Kreide oder besser mit Witherit gesättigt, mit einem Gemenge von fein gemahlten Schwerspat und Kohle zur Trockne eingedampft und bis zur Erweichung im Flammenofen geglüht:



Der erkalteten Masse entzieht man das Chlorbaryum durch heisses Wasser und dampft zur Krystallisation ein.

Statt des Manganchlorürs kann auch wasserfreies Chlorcalcium dienen, welchem man noch Aetzkalk zusetzt, um unlösliches Calciumoxysulfuret statt des Schwefelcalciums zu erzeugen, welches letztere zum Theil mit dem Chlorbaryum ausgezogen werden würde.

Auch der Stassfurter Tachhydrit $\text{Ca Cl}^2 (\text{Mg Cl}^2)^2 + 12 \text{OH}^2$ eignet sich zur Verarbeitung des Schwerspates; das Magnesium verbindet sich hierbei nicht mit Schwefel, sondern bleibt als Oxyd zurück.

<i>Zusammensetzung.</i>	Ba	137	56,1
	2 Cl	71	29,1
	2 OH ²	36	14,8
	Ba Cl² + 2 OH²	244	100,0

Das Chlorür des Lithiums krystallisirt ebenfalls mit 2OH^2 , die Chlorüre des Calciums, Strontiums und Magnesiums mit 6OH^2 .

Eigenschaften. Das Chlorbaryum krystallisirt in grossen Tafeln des rhombischen Systems von $3,05$ sp. G. bei 4° , welche

nicht in gewöhnlicher Temperatur, sondern erst über 50° die Hälfte des Wassers abzugeben beginnen, das zweite Mol. OH^2 erst bei 120° entlassen. Rasch erhitzt verknistern die Krystalle nur wenig und schmelzen am Platindraht in der einfachen Gaslampe bald zu einer klaren, nach dem Erkalten in eine dichte Masse von alkalischer Reaction. Entwässertes Chlorbaryum nimmt aus der Luft in wenigen Tagen wieder 2OH^2 auf und erhitzt sich, wenn es mit der entsprechenden Menge Wasser zusammengebracht wird. Im Wasserdampfe geglüht zerfällt es leicht Salzsäure.

Das krystallisirte Salz wird bei 0° von 2,6, bei 15° von 1,3, bei 100° von 1,3 Theilen Wasser gelöst, nicht von Alkohol. Die wässrige Auflösung ist neutral, von bitterlichem Kalteschmacke; bei grössern Gaben giftig. Aus concentrirter Auflösung wird das Salz durch starke Salzsäure gefällt, Salpetersäure schlägt daraus Baryumnitrat nieder. Der Gasflamme verleiht das Chlorbaryum eine grüne Färbung, welche durch Kalkglas nicht ausgelöscht wird.

Prüfung. Nachdem die Abwesenheit von Schwermetallen festgestellt ist, versetzt man die Auflösung so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Baryum entfernt ist.

Die durch längeres Stehen geklärte, dann filtrirte Flüssigkeit wird nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Ammoniumoxalat getrübt, wenn Calcium zugegen ist. Bei Abwesenheit von Strontium und Calcium dampft man das schwefelsäurehaltige Filtrat ein und prüft es auf Magnesium, Kalium und Natrium.

Chlorstrontium $\text{SrCl}^2 + 6 \text{OH}^2$ löst sich bei 15° im zwanzigfachen Gewichte Weingeist von $0,832$ sp. G. auf, so dass man mittelst desselben dem Chlorbaryum entziehen kann; zündet man diese Auflösung an, so brennt sie mit rother Flamme.

Baryumnitrat, in regulären Octaëdern oder Combinationen derselben mit dem Würfel krystallisirend, wird sich nicht leicht mit Chlorbaryum beigemengt finden.

Geschichte. In der Nähe von Bologna vorkommender Schwefelspat, Bologneserspat, wurde dort seit Anfang des XVII. Jahrhunderts durch Glühen mit organischen Substanzen in Schwefelbaryum verwandelt und dieses seiner phosphorescirenden Eigenschaften wegen als Bologneser Leuchtstein (siehe Geschichte des Phosphors) beschrieben. Im Schwerspat entdeckte MARGGRAF 1750 die Schwefelsäure und GAHN 1775 das Jahr zuvor von SCHEELE entdeckten Baryt. Dieses entdeckte BERGMAN zuerst als Terra ponderosa bezeichnete Oxyd

empfang 1790 von GUYTON DE MORVEAU den Namen *Barote* ersterer führte Baryumsalze als Reagens auf Schwefelsäure ein. Als Heilmittel wurde das Chlorbaryum 1787 von CRAWFORD zuerst benutzt.

XXII. MAGNESIUMSALZE.

§ 265. MAGNESIUMCITRAT. — MAGNESIUM CITRICUM.

Darstellung. Man rührt 17 Th. Magnesia alba mit 70 Th. heissem Wasser an, trägt nach und nach 25 Th. gepulvert Citronensäure ein, erwärmt im Wasserbade bis Lösung erfolgt ist und filtrirt durch ein Filtrum, welches etwas Magnesium carbonat enthält, doch muss die ablaufende Flüssigkeit noch eben säuerlich schmecken, sonst wäre dieses mit Hülfe von Citronensäure zu erreichen.

Die Salzlösung erstarrt nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, zu einem Brei, den man auf einem Filtrum abtropfen und nachher auf Löschpapier an der Luft, zuletzt bei 60° bis 80° trocknen lässt. Die so erhaltene harte undeutlich krystallinische Masse enthält des Wohlgeschmackes wegen eine geringe Menge frei Säure (oder saures Salz).

Will man dieses vermeiden, so lässt man das Filtrat in Weingeist fallen, worauf sich das Magnesiumcitrat als schmieriger Absatz ausscheidet, der im Laufe einiger Tage, körnig krystallinisch wird.

Zusammensetzung.

12 C	144	}	64,1	oder	Säure	47,0
10 H	10				Mg O	17,1
14 O	224				Wasser	35,9
3 Mg	72					
14 OH ²	<u>252</u>		<u>35,9</u>			
(C ⁶ H ⁵ O ⁷) ² Mg ³ + 14 OH ²	702		100,0			100,0

Eigenschaften. Das lufttrockene Salz bildet harte aus microscopischen Krystalldrüsen bestehende Rinden, welche bei längerem Verweilen in der Wärme bis zu 150° nur 13 Mol.

verlieren und das letzte erst bei 200° entlassen; in der Hitze verkohlen sie schwach und geben einen an Caramel mahnenden Geruch aus.

Das Magnesiumcitrat löst sich in 4 Th. heissen Wassers rasch zu einer neutralen, vollkommen geschmacklosen Flüssigkeit; durch Verwendung einer angemessenen Menge Citronensäure wie z. B. in der obigen Vorschrift, hat man es in der That der Auflösung angenehm säuerlichen Geschmack zu geben und erhält auch sicherer ein lösliches Salz.

Bei starker Concentration des Magnesiumcitrates entstehen schwerere wenig lösliche, basische Salze, welche sich beim Abdampfen oder auch beim Stehen aus den Auflösungen absetzen. Ihre Bildung lässt sich verhindern, indem man das Magnesium mit Citraten der Alkalimetalle zusammenbringt; solche Doppelverbindungen bleiben löslich und sind auch gut krystallisirbar. Man mischt zu diesem Zwecke z. B. Magnesiumcarbonat mit dem dreifachen Gewichte Citronensäure und möglichst wenig Wasser zu einem steifen Brei, den man bei 30° auskocht, worauf 15 Th. dieser Masse, 7 Th. Citronensäure, 1 Th. Natriumbicarbonat (§ 227) und 3 Th. Zucker unter Umrührung mit Weingeist gekörnt werden. Das getrocknete Pulver ist in verschlossenen Gefässen haltbar, löst sich in Wasser klar unter Aufbrausen und entspricht den Anforderungen der Pharmaxis besser als das reine Magnesiumcitrat.

Prüfung. Eine Auflösung von Kaliumdichromat in 10 Th. Wasser wird beim Schütteln mit dem Salze bald dunkelbraun, indem die Chromsäure Sauerstoff an die Citronensäure abgibt; in verdünnter Schwefelsäure lösen sich kleine Proben des Salzes, welche selbst bei Wasserbadtemperatur eine erhebliche Trübung eintritt. Die Citronensäure ist mit Hülfe der in § 51 und 52 angegebenen Reactionen genauer nachzuweisen und die Abwesenheit der Weinsäure darzuthun. Zu letzterem Zwecke wird eine concentrirte Auflösung des Präparates nöthigenfalls mit Salzsäure angesäuert und Kaliumacetat beigelegt. Bei Gegenwart von Weinsäure entsteht eine Trübung oder ein Niederlag von Weinstein. Die mit Ammoniak neutralisirte Auflösung ist durch Gypslösung auf Oxalsäure und durch Ammoniumcarbonat auf Kalk zu prüfen; ferner ist die Abwesenheit der Schwefelsäure und von Ammoniak in dem Präparate zu ermitteln.

Endelt es sich um das reine Magnesiumcitrat, so wäre die Probe desselben einzuäschern und mit Wasser auszuziehen,

um auf Alkalien zu prüfen; eine zweite Probe dient zur Bestimmung des Wassergehaltes.

Geschichte. Nachdem schon andere Pharmaceuten bemerkt hatten, dass der bittere Geschmack der Magnesiumsal dem Citrate nicht zukommt, wurde dasselbe in fester Form zuerst 1847 durch den Apotheker ROGÉ DELABARRE in Anézule-Château (Aisne) dargestellt und in die Praxis eingeführt, doch scheint er nicht ein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten zu haben.

§ 266. MAGNESIUMLACTAT. — MAGNESIUM LACTICUM

Vorkommen. Das gelegentlich in Pflanzensäften beobachtete Magnesiumlactat verdankt seine Entstehung vermuthlich immer nachträglicher Milchsäuregährung.

Darstellung. 6 Th. milchsaures Calcium (siehe bei Eiselactat § 311) gelöst in 30 Th. kochenden Wassers, vermischt man mit 5 Magnesiumsulfat in 30 Th. heissen Wassers, fügt etwas Magnesiumcarbonat bei, dampft auf 25 Th. ein und steuert das Filtrat zur Krystallisation hin, welche nur langsam vor sich zu gehen pflegt. Aus der abgossenen Mutterlauge lässt sich durch Weingeist noch mehr Salz abscheiden, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Zusammensetzung.

6 C	72	} 78,9	oder	Säure	63,3		
10 H	10			} 21,7	Mg O	15,6	
6 O	96						
Mg	24						
3 O H ²	54						} 21,1
(C ³ H ⁵ O ³) ² Mg + 3 OH ²	256	100,0					

Eigenschaften. Das milchsaure Magnesium bildet leicht meist nur microscopische Prismen, welche bei 100° allmählich das Krystallwasser verlieren. In höherer Temperatur bräunt sich das Salz ohne zu schmelzen, verkohlt und verglimmt endlich, indem Magnesiumoxyd zurückbleibt. Das Lactat löst sich in 30 Th. Wasser von 17° zu einer neutralen Flüssigkeit von sehr schwach süßlichem Geschmacke. Bei Siedhitze genügen 4 Th. Wasser zur Auflösung des Magnesiumlactates; die erkaltete Flüssigkeit wird durch Weingeist nicht sogleich getrübt, obwohl das S.

ch in letzterem nicht löslich ist, aber nach kurzem legen
h Krystalschüppchen des Salzes an die Gefässwandungen.

Von diesem hier allein in Frage kommenden Salze der
wunlichen, bei der Zuckergärung (vergl. Milchsäure § 53)
ts henden Milchsäure weichen die Magnesiumsalze der andern
e säuren nur wenig, besonders durch grössere Löslichkeit
d verschiedenen Wassergehalt ab.

Prüfung. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure ange-
be muss sich das Salz ohne Brausen und ohne Färbung
e er- geruchlosen Flüssigkeit auflösen, welche selbst im
aserbade nur langsam, unter geringer Gasentwicklung,
at wird; bei lebhafterer Erhitzung tritt Schwärzung ein.
e eiss gesättigte wässerige Auflösung prüft man auf Schwefel-
r und Zink und mit Ammoniumcarbonat auf Calcium; sie
r durch Bleiessig nicht getrübt werden. Eine geglühte Probe
rd mit Wasser ausgezogen, um in dem jedenfalls schwach
a sch reagirenden Filtrate Alkalien nachzuweisen, man über-
ug sich, dass der Rückstand Magnesia ist.

Geschichte. Das Magnesiumlactat ist seit 1862 in arznei-
he Verwendung.

267. **MAGNESIUMSULFAT. — MAGNESIUM SULFURICUM.**

Bittersalz, Epsomsalz, Sedlitzer Salz, Sal anglicum.

Vorkommen. Durch Verwitterung von Schwefelkiesen und
g siumhaltigen Gesteinen, so wie durch Einwirkung gelöster
lfe auf letztere entsteht Magnesiumsulfat und sammelt sich
te günstigen Umständen in krystallinischer Form mit wech-
nem Wassergehalte an, bleibt aber grösstentheils gelöst.

Wie zu Heilzwecken dienenden bittersalzhaltigen Mineral-
ella pflegen ungefähr 1 pC Sulfat SO_4Mg neben Chlor-
g sium, Chlornatrium und Sulfaten des Natriums und Kam-
mezu enthalten. Solche Bitterwasser sind z. B. die Quellen
n psom in Surrey unweit London, Saldschitz, Sedlitz, Püllna
Satzter Kreise im nordwestlichen Böhmen, Friedrichshall in
chen-Meinigen, Kissingen in Baiern, Hunyadi-Janos in Ofen,
msdorf in der Schweiz und viele andere.

Das Meereswasser enthält ungefähr 0,1 bis 0,3 pC wasser-
ie Magnesiumsulfat, weit grössere Mengen finden sich im
oda Meer und Caspimeer.

In vielen der grossen Salzablagerungen ist Magnesiumsulfat so wie auch Chlormagnesium in ungeheuren Massen vorhanden so namentlich auch in Stassfurt und Kalusz im südöstlichen Galizien. In Betreff der Zusammensetzung mit dem Bittersalze übereinstimmendes Sulfat findet sich in Leopoldshall und Stassfurt als *Reichardt* in durchsichtigen, blätterigen Massen vor muscheligen Bruche oder körnig-krystallinisch. Weit beträchtlichere Bänke bildet dort jedoch der *Kieserit* $\text{SO}^4\text{Mg} + \text{OH}$. Dieses monoklinische, meistens körnige Sulfat von 2,5 sp. G. zieht, der Atmosphäre dargeboten, allmählich Wasser an, löst sich nur langsam in $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser auf und gibt dann Krystalle des gewöhnlichen Bittersalzes. In andern Schichten ist das Magnesiumsulfat mit verschiedenen andern Salzen verbunden und bildet so den *Astrakanit* $\text{SO}^4\text{Mg} + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 4\text{OH}$ (in 100 Th. 35,9 SO^4Mg enthaltend), *Schönit* $\text{SO}^4\text{Mg} + \text{SO}^4\text{K}^2 + 6\text{OH}^2$ (29,8 pC wasserfreies Magnesiumsulfat), *Polyhalit* $\text{SO}^4\text{Mg} (\text{SO}^4\text{Ca})^2 \text{SO}^4\text{K}^2 + 2\text{OH}^2$ (19,9 pC SO^4Mg), *Kainit* $\text{SO}^4\text{Mg} + \text{SO}^4\text{K}^2 + \text{MgCl}^2 + 6\text{OH}^2$ (24,1 pC SO^4Mg).

Darstellung. Die grössten Mengen Bittersalz, über $\frac{1}{2}$ Mill. Kilogr. jährlich, werden in Stassfurt aus dem Kieserit gewonnen. Man lässt denselben längere Zeit offen liegen, so dass die ihn begleitenden, leichter löslichen Salze durch das Wasser grossentheils weggeführt werden und der Kieserit selbst durch Wasseraufnahme grössere Löslichkeit erlangt. Dieses erfolgt nur langsam; ist man zu rascher Arbeit genöthigt, wird der rohe ausgewaschene Kieserit durch Glühen angelockert, worauf er sich leicht lösen lässt. Die bis zum sp. G. von 1,26 bis 1,27 concentrirte Lauge bringt man in hölzerne Bottiche, in welche man mit Blei beschwerte Fäden hängt; durch gelegentliches Rühren erzielt man die Bildung der vorzugsweise begehrten kleinern Krystalle. Dieselben werden von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser abgespritzt und bei 20 bis 27° unter fleissigem Umharken getrocknet.

Für die Appretur von Baumwollgeweben, auch wohl für landwirthschaftliche Zwecke, wird ein grosser Theil des Kieserits ausgelaugt, geschlämmt und mit Wasser zusammengestellt, so dass er unter Aufnahme von 6OH^2 zu Sulfat von der Zusammensetzung des Bittersalzes erhärtet. Dieser „Kieseritstein“ wird dann gegläht und enthält 80 bis 90 pC Magnesiumsulfat.

Geringere Mengen Bittersalz werden bei Gelegenheit der Mineralwasserfabrication gewonnen, wenn man Dolomit oder Magnesit durch Schwefelsäure zersetzt. Das selten fehlende Eisen kann durch etwas Chlorkalk oxydirt und sogleich als Hydroxyd ausgefällt werden.

Zusammensetzung.	S O^4	96	}	48,7
	Mg	24		
	7 O H^2	126		51,3
	$\text{S O}^4 \text{ Mg} + 7 \text{ O H}^2$	246		100,0

Eigenschaften. Ruhiger Krystallisation überlassen, tritt dieses Sulfat in sehr ansehnlichen Säulen des rhombischen Systems von 1,68 sp. G. auf; die pharmaceutische Praxis bevorzugt das klein krystallisirte Salz. Bei ungefähr 30° beginnt es in trockener Luft rasch ein Mol. O H^2 zu verlieren, auf 52° erwärmt, zerfällt es sogleich zu krystallinischem Pulver $\text{S O}^4 \text{ Mg} + 6 \text{ O H}^2$; Krystalle von dieser Formel schiessen auch in der Wärme aus der genügend concentrirten Auflösung an. Ueber 52° erwärmt, gibt das Magnesiumsulfat sehr allmählich noch 4 Mol. O H^2 ab, noch langsamer ein sechstes und bei 100° bleibt endlich $\text{S O}^4 \text{ Mg O H}^2$; zur vollständigen Entwässerung dieses künstlichen „Kieserits“ ist eine Hitze von mindestens 200° erforderlich. Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert das Bittersalz 5 O H^2 . Sein Krystallwasser reicht zur Verflüssigung in der Wärme nicht hin; bei 100° in geschlossener Röhre erhitzt, wird das Bittersalz nicht flüssig; ohne Zweifel entsteht hierbei ein wasserärmeres, schwer lösliches Salz. Das wasserfreie Sulfat schmilzt in starker Glühhitze, nicht in der einfachen Gasamme; nach dem Erkalten erhitzt es sich stark mit Wasser.

Das Bittersalz löst sich in 1,4 Th. Wasser bei 0°, in 0,8 bei 7, in 0,15 bei 100°; die Bitterkeit dieser Auflösungen, welche Lakus nicht verändern, verschwindet, wenn man sie bis zu 1 p. Salzgehalt verdünnt. Salzsäure erhöht das Lösungsvermögen des Wassers für das Bittersalz; von Alcohol wird es nicht aufgenommen.

35 Theile des gepulverten Sulfates in 100 Th. Wasser von 11° eingetragen, bewirken eine Temperaturerniedrigung auf -3°. Gesättigte, unter 0° abgekühlte Bittersalzlösung erstarrt zu einer mit Eis gemengten Krystallmasse, welche durch vorichtiges Aufthauen getrennt werden kann; sie entspricht der Formel $\text{S O}^4 \text{ Mg} + 12 \text{ O H}^2$. Durch allmähliches Eintragen von Bittersalz in kaltes Wasser können übersättigte Lösungen (siehe bei Natriumsulfat § 219) erhalten werden. Aus Lösungen, welche bis zur Ausscheidung von Salz abgedampft und bei 0° bis 40° stehen bleiben, krystallisirt das oben erwähnte monoklinische Salz $\text{S O}^4 \text{ Mg} + 6 \text{ O H}^2$, oft begleitet von Sulfat mit O H^2 , aber im Gegensatze zum gewöhnlichen Bittersalze in eben Tafeln des hexagonalen Systems.

Gesättigt man heisse Schwefelsäure von 1,7 sp. G. mit entwässer-

tem Bittersalz, so bilden sich beim Erkalten hexagonale Krystalle des sauren schwer löslichen Salzes $(\text{SO}_4)_2 \text{MgH}^2$, welches sich weiterhin in die Verbindung $(\text{SO}_4)_4 \text{MgH}^6 = (\text{SO}_4)_2 \text{MgH}^2 + 2\text{SO}_4\text{H}^2$ überführen lässt.

Prüfung. Die Abwesenheit von Schwermetallen, hauptsächlich Zink und Eisen, auch von Ammoniums Salzen und Chloriden ist zunächst zu ermitteln. Um die Sulfate des Natriums und Kaliums aufzufinden, zersetzt man das Präparat mit Kaliumhydrat, welches durch Auswaschen von Alkali zu befreien ist. Man reibt 2 g desselben mit gleich viel Bittersalz zusammen und fügt so viel Wasser bei, dass das Gemenge eben noch ziemlich trocken erscheint, worauf man es mit 5 g Weingeist wiederholt kräftig schüttelt. Nach einer Stunde fügt man 10 absoluten Alkohol bei, mischt gut und giesst den Brei auf ein Filtrum. Hatte das Bittersalz Alkali enthalten, so ist dasselbe als Hydroxyd im Filtrat und darin durch Curcumapapier oder Curcumatinctur zu erkennen. Will man mit rothem Lakmuspapier prüfen, so ist das Filtrat zuvor mit Wasser zu verdünnen und der Alkohol zu verjagen.

Die Zerlegung des Bittersalzes kann auch vermittelst Barytwasser erreicht werden; aus dem erwärmten Filtrate wird das Baryum durch Kohlensäure entfernt, worauf ersteres bei Abwesenheit von Alkali Lakmuspapier nicht verändern darf.

Diese Proben sind geeignet, noch $\frac{1}{2}$ pC Glaubersalz zu verrathen; die Industrie liefert Bittersalz, welches dieselbe aushält.

Glüht man 2 Th. entwässertes Bittersalz mit 1 Th. Kohlenpulver im bedeckten Porzellantiegel und laugt die Masse mit Wasser aus, so färbt sich dasselbe nicht mit Nitroprussidnatrium, weil unter diesen Umständen kein Schwefelmagnesium entsteht. Hatte aber das Bittersalz schwefelsaures Natrium oder Kalium enthalten, so zeigt das Filtrat die Reactionen der löslichen Schwefelmetalle § 244, wird also z. B. auf Zusatz von Nitroprussid violett. Hierbei kann möglicherweise aus den bei Schwefelkalium (§ 243) angedeuteten Gründen ein Theil des Schwefels des alkalischen Sulfates verloren gehen, so dass die Empfindlichkeit dieses Verfahrens zwar nicht sehr gross, aber doch eigentlich ausreichend ist.

Aus den bei Natriumsulfat erwähnten Gründen ist für die Rezeptur ein wasserärmeres Magnesiumsulfat erforderlich. Wenn man das Bittersalz unter Umrühren auf ungefähr 80° erwärmt, so entspricht der Rückstand annähernd folgenden Zahlen:

SO^4Mg	120	77
2OH^2	<u>36</u>	<u>23</u>
	156	100

Der Gewichtsverlust bei dem Uebergange in dieses Hydrat würde also 36,6 pC betragen müssen; er lässt sich bei der Arbeit leicht einhalten, da sich das Bittersalz selbst auf freiem Feuer nicht eigentlich verflüssigt. Die Entwässerung bis zur Bildung des Sulfates SO^4MgOH^2 (Kieserit) zu treiben, ist überflüssig, oder vielmehr unzweckmässig, da sich letzteres nur langsam auflöst.

Das Präparat zieht das verlorene Wasser wieder an, wenn es nicht sorgfältig aufbewahrt wird.

Geschichte. NEHEMIA GREW gab 1695 zuerst Nachricht über das im Mineralwasser von Epsom und andern südenglischen Quellen vorhandene Bittersalz und veranlasste die Gewinnung desselben zum medicinischen Gebrauche. HOFFMANN lehrte es 1717 aus dem Wasser von Sedlitz darstellen, erkannte 1724, dass es übereinstimme mit dem Salze, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das mittlerweile bekannt gewordene Magnesiumcarbonat gebildet wird und fällte andererseits letzteres durch Pottasche aus Bittersalz.

BLACK stellte 1755 sehr eingehend die Eigenthümlichkeit der Magnesia, so wie die Unterschiede zwischen Magnesiumsulfat und Calciumsulfat fest.

§ 268 MAGNESIUMCARBONAT. — MAGNESIUM CARBONICUM

Magnesia alba.

Vorkommen. Basisch kohlensaures Magnesium, Hydro-magesit $(\text{CO}^3\text{Mg} + \text{OH}^2)^3\text{Mg}(\text{OH})^2$ ist in erdiger oder krystallinischer Form ein sehr seltenes Mineral. Neutrales Carbonat CO^3Mg bildet in hexagonalen Krystallen den überall nicht sehr häufigen Talkspat oder Bitterspat. Amorphes oder krystallinisches Carbonat hingegen ist als *Magesit* viel und massenhaft verbreitet und oft, wie z. B. in Rankenstein und Baumgarten in Schlesien oder am Kaiserstuh in Baden fast völlig rein.

Der aus den Carbonaten des Calciums und Magnesiums bestehende *Dolomit*, meist von Carbonaten des Eisens und Mangan begleitet, ist in ganzen Gebirgsstöcken abgelagert.

Bildung. Wenn Magnesia mit Wasser angerührt und in Kohlensäure behandelt wird, so geht das nicht in fester Form darstellbare Carbonat (Bicarbonat) $\text{C}^2\text{O}^6\text{MgH}^2$ in Lösung. Ueber 50° setzt sich daraus das neutrale Carbonat $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{OH}$ ab, oder, in der Kälte, das Salz $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{OH}^2$ ab. Beide verlieren leicht Kohlensäure und gehen in basische Salze über. Letztere bilden sich auch, wenn Magnesiumsalzlösungen bei mittleren Temperaturen oder in der Wärme mit alkalischen Carbonaten zusammentreffen; nur in der Kälte kann auch neutrales Magnesiumcarbonat entstehen.

Darstellung. Die billigste Gewinnung der officinellen Magnesia alba beruht auf der Benutzung bittersalzreicher Mineralquellen, wie z. B. derjenigen von Saldschitz, südlich von Teplim im nordwestlichen Böhmen. Ebenso dienen auch Mutterlaugen von Salzwerken und die bei der Darstellung von künstlichem kohlen säurehaltigem Mineralwasser in grosser Menge entstehenden Auflösungen des Magnesits in Schwefelsäure.

Die Concentration dieser Laugen muss so gewählt werden, dass der Niederschlag von angemessener breiiger Consistenz erhalten wird; je nach der Temperatur fällt er auch in Betreff der Zusammensetzung verschieden aus. In der Hitze entweicht die Kohlensäure mehr und mehr, auch wird das Präparat dichter, aber in der Kälte bleibt zu viel Carbonat in Lösung, aus welcher sich bei längerem Stehen nicht die leichte officinelle Magnesia alba, sondern das harte Carbonat $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{OH}$ in Krystallbüscheln und Warzen, oder in der Winterkälte das monoklinisch krystallisirende Hydrat $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{OH}$ abscheidet, welches schon unter Wasser bei 20° bis 25° wieder in das vorige Salz übergeht. Am zweckmässigsten wird daher die Temperatur von 60° bis 80° eingehalten; zur Fällung dient Soda. Der Niederschlag ist sehr locker und senkt sich langsam; man schöpft ihn alsbald in hölzerne mit Leinwandboden versehene Kästen und wascht ihn aus. Bei tagelangem Verweilen des Niederschlages in der Flüssigkeit, in welcher er entstanden, verwandelt er sich in sehr dichtes Carbonat von ganz anderem Aussehen. Nachdem die Magnesia alba genügend zusammen gesunken, wird sie aus den Kästen herausgenommen, an der Luft getrocknet, dann in viereckige Blöcke geschnitten und endlich im sehr mässig erwärmten Raum vollends ausgetrocknet. Für den pharmaceutischen Gebrauch reibt man die Magnesia alba durch Siebe.

Zusammensetzung. Das Präparat besteht in wechselnden Verhältnissen aus neutralem Carbonat und Hydroxyd; nach

obige Art dargestellt entspricht es durchschnittlich nahezu den folgenden Zahlen, doch ist etwas wasserreichere Waare nicht selten:

	4 CO ²	176	36,4
	5 MgO	200	41,3
	6 OH ²	108	22,3
4 C ³ Mg + Mg (OH) ² + 5 OH ²	484		100,0

Eigenschaften. In niedriger Temperatur gefällt bildet die Magnesia alba leichte, lose zusammenhängende Stücke, zerrieben ein sehr lockeres Pulver; in höherer Temperatur dargestellt ist sie weit dichter, doch nicht eigentlich sandig. Unter dem Microscop erweist sie sich meist nur undeutlich krystallinisch. Weidichter und deutlicher krystallisirt sinkt die Magnesia alba allmählich zu Boden, wenn sie nach der Fällung noch einige Tage in der Flüssigkeit bleibt.

In der Hitze gibt sie Kohlensäure und Wasser ab und hinterlässt Oxyd. Kaltem Wasser ertheilt die Magnesia alba schwach aber deutlich alkalische Reaction; selbst nach längerem Schütteln in der Kälte oder nach anhaltendem Kochen scheidet sich aus der sogleich oder erst nach dem Erkalten filtrirten Flüssigkeit kein Carbonat aus. Die bei Siedhitze dargestellte Flüssigkeit setzt jedoch nach Zusatz von Natriumphosphat und Ammoniak nach einiger Zeit Kryställchen des Doppelposphates $PO^4 Mg NH^4 + 6 OH^2$ ab. Bei tagelangem Kochen mit Wasser verliert die Magnesia alba stetsfort Kohlensäure; im trockenen Raume vermindert sich ihr Gewicht bei 100° nur sehr wenig. Von Salmiaklösung wird das Magnesiumcarbonat aufgenommen, indem sich lösliche Doppelsalze bilden; ein solches ist z. B. die Verbindung $(CO^3)^2 Mg 2 NH^4 + 4 OH^2$, welche weit besser krystallisirt erhalten werden kann, als das entsprechende Doppelchlorür.

Schon beim Zusammenreiben von Salmiak und Magnesia alba wird Ammoniak frei. Auch Boraxlösung nimmt Magnesia auf; die in der Kälte dargestellte Auflösung trübt sich beim Kochen und wird in der Kälte wieder klar.

Prüfung. Das Präparat soll an Wasser, auch bei Siedhitze von der äusserst geringen Menge Magnesiumhydroxyd und Carbonat abgesehen, nichts abgeben. Mit etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure muss es unter Aufbrausen eine klare, von Schwermetallen freie Lösung liefern, welche durch Ammoniumcarbonat nicht getrübt werden darf. Die Lösung der Magnesia alba in Salpetersäure soll durch Chlor-

baryum und Silbernitrat höchstens Spuren von Schwefelsäure und Salzsäure erkennen lassen.

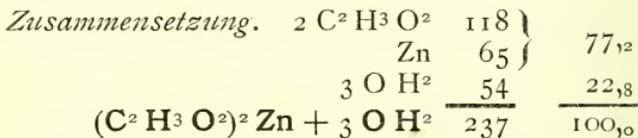
Das bei gelindem Glühen zurückbleibende Oxyd soll mindestens 40 pC betragen; die Erhitzung muss wiederholt werden bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Geschichte. Magnesia alba wurde, wie es scheint, zuers in Rom zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts anfangs als Geheimmittel dargestellt; warum das Präparat Magnesia genannt wurde (vergl. Geschichte des Braunsteins § 183), ist nicht ersichtlich. HOFFMANN lehrte 1722 dasselbe aus Salpetermutterlaugen und Salzsolen darstellen; genauere Kenntniss der Bestandtheile der Magnesia alba wurde von BLACK 1755 angebahnt. MARGGRAF fand 1759 die Magnesia im Serpentin, Amiant und Talk auf.

XXXIII. ZINKSALZE.

§ 269. ZINKACETAT. — ZINCUM ACETICUM.

Darstellung. Essigsäure von ungefähr 1,040 sp. G. wird sehr gelinde erwärmt, mit reinem Zinkoxyd gesättigt, die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt, die Mutterlauge weiterhin, ohne sie zu kochen, concentrirt und die Krystalle bei mittlerer Temperatur getrocknet. Kocht man die Auflösung mit oder ohne Zinkoxyd anhaltend, so bildet sich unkrystallisirtbares, schwer lösliches Acetat.



Eigenschaften. Die weichen, sechsseitigen Tafeln oder Schuppen des Zinkacetates, von 1,72 sp. G., gehören dem monoklinischen System an. An der Luft verlieren sie allmählich etwas Wasser und Säure und geben ersteres über Schwefelsäure vollständig ab. Im offenen Glasrohr in der einfachen Weingeistflamme sintert das Acetat zu einer halbflüssigen, durch Zinkoxyd brei-

artig, retrübten Masse zusammen, indem Wasser und Essigsäure entweichen. In zugeschmolzenem Rohre verflüssigt sich das Zinkacetat bei der Temperatur des Wasserbades nicht, wohl aber in der Gasflamme. Beim Erkalten erstarrt es alsdann zu einer grossblättrigen Masse von porzellanartigem Aussehen. Rasch in offenem Tiegel erhitzt, liefert es die bei Kupferacetat p. 7 erwähnten Zersetzungsproducte der Essigsäure, wobei auch etwas Zink verflüchtigt werden kann. Das essigsäure Zink gibt mit 3 Th. Wasser von 17°, mit 1½ Th. bei Siedhitze Lakmus röthende Lösungen und wird auch bei 17° von 30 Th. Weingeist (0,83 sp. G.) und von 2 Th. kochendem Weingeist aufgenommen; das Zink wird durch Schwefelwasserstoff vollständig aus diesen Lösungen gefällt. Im zehnfachen Gewichte Wasser erleidet das Acetat auch schon Zersetzung, wenn Kohlensäure eingeleitet wird; entwässert man es über Schwefelsäure und erhitzt es mit 3 Th. absolutem Alcohol tagelang auf 100°, so entsteht Essigsäure-Aethylester und fast alles Zink scheidet sich als $Zn(OH)^2$ aus.

Prüfung. Das Salz muss sich im doppelten Gewichte warmen Wassers klar lösen und darf auch bei Verdünnung mit Wasser nicht basisches Salz fallen lassen. Schwefelwasserstoff muss rein weisses Schwefelzink und das Filtrat beim Eindampfen keinen Rückstand liefern. Dasselbe ist namentlich auch auf Magnesium zu prüfen. Mit Mineralsäuren versetzte Auflösung des Zinkacetates darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Warme concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Salz nicht, die mit Eisenchlorid versetzte Auflösung färbt sich roth, bleibt aber in der Kälte klar (vergl. Ferriacetat § 307).

Geschichte. Zinkacetat, durch Zersetzung von Zinksulfat mit Weiacetat dargestellt, daher leicht bleihaltig, ist von RADEMACHER als Heilmittel eingeführt worden.

§ 270. ZINKVALERIANAT. — ZINCUM VALERIANICUM.

Darstellung. Man erwärmt unter Umschütteln 3 Th. Zinkoxyd mit 5 Th. Baldriansäure (§ 46), gelöst in 200 Th. Weingeist (0,83 sp. G.) und 100 Th. Wasser, auf 50° bis 60°, filtrirt und lässt in der Kälte krystallisiren. Die in gelinder Wärme, ohne zu kochen, weiter concentrirte Mutterlauge liefert noch mehr Krystalle. Dieselben werden in dünner Schicht aus-

gebreitet an der Luft getrocknet und in geschlossenem Glas aufgehoben.

<i>Zusammensetzung.</i>	$2 \text{C}^5 \text{H}^9 \text{O}^2$	202	}	$88,2$
	Zn	65		
	$2 \text{O} \text{H}^2$	36		
	$(\text{C}^5 \text{H}^9 \text{O}^2)^2 \text{Zn} + 2 \text{O} \text{H}^2$	303		$111,8$ $100,0$

Aus Wasser und verdünntem Weingeist krystallisiren wasserreichere Salze, aus starkem oder absolutem Alcohol wasserfreies Valerianat.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift erhaltene baldriansaure Zink bildet weiche, leichte, spiessige Krystallschuppen von deutlichem Baldriangeruche und schrumpfendem süsslichem Geschmacke. Sie werden von Wasser nicht leicht durchdrungen und bleiben anfangs hartnäckig an dessen Oberfläche haften; feuchtes Lakmuspapier wird von dem Salze geröthet. Im Wasserbade verliert es das Krystallwasser und nimmt es an der Luft nicht wieder auf.

Mit Wasser von ungefähr 17° geschüttelt, gibt das Zinkvalerianat, eine ungefähr 2 pC des Salzes enthaltende Lösung, welche sich bei 40° trübt und im Wasserbade einen Tag lang erwärmt oder kürzere Zeit gekocht, eine nicht unbeträchtliche Menge basischen Salzes liefert, welches sich zähe an die Glaswand anlegt. Wurde die Lösung nur schwach erwärmt, so löst sich der Niederschlag in der Kälte grossentheils wieder auf, nicht aber der durch anhaltendes Sieden erhaltene, welcher schliesslich der Formel $(\text{C}^5 \text{H}^9 \text{O}^2)^2 \text{Zn} + 2 \text{Zn} (\text{O} \text{H})^2$ entspricht. Dampf man die von dem basischen Salze klar abgegossene Flüssigkeit in gelinder Wärme ein, so trübt sie sich nicht weiter, sondern liefert schöne Krystalle von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die in der Kälte gesättigte Auflösung des Zinkvalerianates kann jedoch ohne Trübung aufgeköcht und eingedampft werden, wenn man sie vorher mit Baldriansäure versetzt.

Ganz ähnlich verhält sich auch das buttersaure Zink. Sättigt man Glycerin in gelinder Wärme mit baldriansaurem Zink, so findet bei der Temperatur des vollen Wasserbades keine Ausscheidung statt.

In Weingeist ($0,815$ sp. G.) wird das Zinkvalerianat bei 17° ziemlich reichlich aufgenommen; die ungelösten Krystalle trüben sich durch Wasserabgabe. Auch die Flüssigkeit klärt sich nur langsam; das klare Filtrat erleidet erst beim Aufkochen eine geringe Trübung. Absoluter Alcohol vermag weit mehr baldriansaures Zink aufzulösen, als verdünnter Weingeist; aus ersterem schießt es am schönsten in Krystallkrusten an, aus

weist in Krystallbüscheln. In Aether ist Zinkvalerianat wenig löslich. Aus wässerigen und alcoholischen Lösungen des Salzes wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen. In kalt gesättigter, wässriger Aufsuspension des Zinkvalerianates ruft verdünntes Eisenchlorid, in geringer Menge zugesetzt, einen gelbröthlichen, im Ueberschusse des Chlorids leicht wieder verschwindenden Niederschlag hervor; die Flüssigkeit selbst färbt sich im erstern Falle nicht. Bei 100°, über Schwefelsäure schon in gewöhnlicher Temperatur, gibt das Salz alles Wasser ab. Im Glasrohr mit dem Weiröhlröhrchen kurze Zeit erwärmt, schmilzt es unter Vertheilung von Säure und Wasser zu einer klaren, dicklichen Flüssigkeit, welche in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt, stärker unter Ausstossung von unangenehmen Dämpfen verkohlt. Mit absolutem Alcohol in derselben Art behandelt, wie bei dem Nitrat § 269 erwähnt, wird das Zinkvalerianat grösstentheils in Zinkhydroxyd verwandelt und liefert reichlich Baldrianurethylester.

Erregt man das Valerianat mit Mineralsäuren, so wird Baldriansäure in öligen Tropfen abgeschieden.

Prüfung. Man bestimmt den Wassergehalt des Salzes, welche manche Pharmacopöen das nicht wesentlich anders auszuweisen. Die Probe des Salzes, welche über Schwefelsäure ausgetrocknet wurde, befeuchtet man mit verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und wägt das nach gelindem Glühen zurückbleibende Zinkhydroxyd, dessen Gewicht 26,7 pC (30,3 bei dem wasserfreien Zinkvalerianat) von dem ursprünglichen Salze beträgt. Im Interesse der möglichststen Gleichmässigkeit des Präparates würde allerdings das bei 100° entwässerte Valerianat zu empfehlen sein; es ist jedoch ohne Zusatz von Baldriansäure kaum mehr in Wasser löslich.

absolutem Alcohol muss das Zinkvalerianat vollständig löslich sein; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung gibt ein Nitrat, das beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen darf. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Zinkvalerianat in der Kälte nicht geschwärzt, wohl aber in der Wärme.

Buttersaures Zink sieht dem Valerianat sehr ähnlich. Um es ferner zu prüfen, müsste man das verdächtige Salz in möglichst warmem absolutem Alcohol gelöst mit Schwefelwasserstoff versetzen und durch freiwillige Abdunstung den Alcohol und Schwefelwasserstoff beseitigen. Die zurückbleibende Säure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wenn gewöhnliche Buttersäure

vorliegt, selbst Isobuttersäure löst sich in 5 Th. Wasser. Baldriansäure dagegen (siehe diese) ist weit weniger löslich. In einem Gemenge von Baldriansäure mit wenig Buttersäure diese zu erkennen, gelingt nicht vermittelst qualitativer Versuche, sondern nur z. B. durch Darstellung und quantitative vergleichende Analyse von gut characterisirten Salzen.

Essigsäures Zink ist so viel reichlicher löslich, dass es vorzugsweise in Lösung gehen wird, wenn man ein damit unreinigtes Zinkvalerianat zerreibt, mit dem doppelten Gewichte Wasser schüttelt und filtrirt. Diese Auflösung nimmt auf Zusatz von verdünntem Eisenchlorid rothe Färbung an, wenn Acetat vorhanden ist, welche man durch Gegenversuche mit reinem Valerianat beurtheilt.

Geschichte. Das Zinkvalerianat ist 1842 durch den Prinzen LOUIS LUCIEN BONAPARTE dargestellt und zur medicinischen Anwendung empfohlen worden.

§ 271. ZINKLACTAT. — ZINCUM LACTICUM.

Darstellung. 3 kg Rohrzucker werden in 15 Liter heissen Wassers gelöst, welchem 15 g Weinsäure zugesetzt waren, um erstern in Invertzucker (siehe p. 235) zu verwandeln. Hierauf fügt man 100 g faulenden Käse, zertheilt in 4 Liter saurer Milch, bei und bringt das Gemenge in eine Temperatur von 30 bis 35°. In dem Masse, als sich darin saure Reaction entwickelt, sättigt man die Milchsäure nach und nach immer wieder mit Zinkoxyd, wozu im Laufe einer Woche 1200 g des letztern erforderlich sein werden. Alsdann kocht man auf, filtrirt, dampft die Flüssigkeit angemessen ein und überlässt sie der Krystallisation.

<i>Zusammensetzung.</i>	$2 \text{ C}^3 \text{ H}^5 \text{ O}^3$	178	}	$81,8$
	Zn	65		
	3 O H^2	54		
	$(\text{C}^3 \text{ H}^5 \text{ O}^3)^2 \text{ Zn} + 3 \text{ O H}^2$	297		$100,0$

Eigenschaften. Das Zinklactat liefert meist nur microscopische, aber sehr wohl ausgebildete, vierseitige Säulen des rhombischen Systems; kein anderes Salz der gewöhnlichen Milchsäure krystallisirt so gut. Es erfordert zur Auflösung ungefähr 60 Th. Wasser von 15° und etwas mehr als 6 Th.

bei 100°; Schwefelwasserstoff schlägt das Zink vollständig nieder. Weingeist vermag nur sehr wenig des Salzes zu lösen; es röthet Lakmus und besitzt nur geringen schrumpfenden Geschmack. Bei 100° geht das Krystallwasser fort; stärker erhitzt verkohlt das Salz, unter Ausstossung brauner, ziemlich eigenümlich rauchartig riechender Dämpfe; es lässt sich auch in geschlossenem Rohre nicht zum Schmelzen bringen.

Prüfung. Das Microscop kann schon Anhaltspuncte zur Beurtheilung des Zinklactates gewähren. Die heiss gesättigte Lösung muss mit Schwefelwasserstoff einen rein weissen Niederschlag geben; im Filtrate sind namentlich auch Magnesium und Calcium aufzusuchen, so wie Schwefelsäure und Phosphorsäure. Mit alter concentrirter Schwefelsäure angerieben, muss das milchsaure Zink ohne Brausen einen geruchlosen Brei liefern, der selbst nach einem Tage höchstens eine bräunliche Färbung, nicht deutliche Schwärzung, darbieten soll, wie es z. B. bei Gegenwart von Zucker der Fall wäre. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure färbt sich das reine Salz alsbald schwarz.

Geschichte. Durch den Arzt TH. HERPIN in Genf 1852 gegen Epilepsie eingeführt.

§ 272.

ZINKSULFOPHENOLAT. — ZINCUM SULFOPHENOLICUM.

Darstellung. Festes Phenol wird von rectificirter Schwefelsäure (1,838 bis 1,840 spec. Gew. bei 17°) leicht und unter geringer Temperaturerhöhung aufgelöst. Die meist dunkelviolett gefärbte Mischung besteht nun grösstentheils aus Orthosulfophensäure; erwärmt man sie während weniger Stunden auf 80°, so geht sie in Parasulfophensäure über, welche beim Erkalten krystallisirt, bei ungefähr 50° schmilzt und bei 20° wieder in schönen concentrisch gruppirten, allmählich zerfliessenden Adeln anschießt. Dieselben lassen sich reinigen, indem man die Säure wieder theilweise zum Schmelzen bringt und den noch flüssigen Theil abgiesst. Die übrig gebliebenen Krystalle löst man hierauf ebenso nur theilweise in kaltem Wasser auf und schmilzt den nicht aufgelösten Theil nochmals um.

Erhitzt man das Phenol mit der Schwefelsäure beträchtlich höher und während längerer Zeit, so entsteht auch, besonders

bei grossem Ueberschuss von Schwefelsäure, *Phenoldisulfosäure* $C^6H^3.OH(SO^2.OH)^2$ (vergl. bei Phenol p. 288).

Von weniger concentrirter Schwefelsäure, z. B. von 1, spec. Gew., wird das Phenol unter höchst geringer Temperaturenniedrigung aufgenommen; die Flüssigkeit krystallisirt der Kälte gleichfalls vollständig, nachdem sie während ein halben Tages im Wasserbade erwärmt war.

Um daher die Bildung der Parasulfophenolsäure möglich zu begünstigen, löst man 10 Th. krystallisirtes Phenol in 11 Th. Schwefelsäure von 1,838 spec. Gew. auf und setzt die Lösung einige Stunden der Wasserbadtemperatur von 80 bis 95° aus. Nach dem Erkalten erstarrt sie vollständig und lässt sich ohne sehr beträchtliche Erhitzung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser verdünnen, worauf man mit Baryumcarbonat sättigt. Man filtrirt alsdann vom Sulfat und überschüssigen Carbonat ab und dampft die Lösung (F) ein und lässt das phenolsulfonsaure Baryum $(C^6H^4.OH.SO^2)^2Ba + 3OH^2$ krystallisiren. Durch Vermischung der Lösung dieses nur in kleinen lockern Krystallnadeln auftretenden Salzes mit der Auflösung der entsprechenden Menge Zinksulfat erhält man Baryumsulfat als Niederschlag und phenolsulfonsaures Zink in Lösung, woraus letzteres nach gehöriger Eindampfung krystallisirt.

Da jedoch das Baryumsulfophenolat eine ansehnliche Menge Wasser zur Wiederauflösung erfordert, so ist es bequemer sofort das Filtrat F mit Zinkvitriol zu zersetzen und das Eindampfen zunächst zu vermeiden, indem man das warme Filtrat durch Abkühlung zur Krystallisation bringt. Die Krystalle nehmen leicht rothe Färbung an, was sich vermeiden lässt, wenn man der Lösung ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Auch das trockene Salz wird in offener Schale nach einiger Zeit röthlich, lässt sich aber durch Kohle wieder entfärben.

<i>Zusammensetzung.</i>	$(C^6H^4.OH)^2$	186	}	62,3
	$(SO^2.O)^2$	160		
	Zn	65		11,7
	8 OH ²	144		26,0
	<hr/>	<hr/>		<hr/>
$(C^6H^3.OH.SO^2.O)^2 Zn + 8 OH^2$		555		100,0

Eigenschaften. Dieses Salz bildet farblose, geruchlose, oder sehr ansehnliche, leicht verwitternde Prismen und Tafeln, welche im Wasserbade 6 OH² und den Rest des Krystallwassers, ohne zu schmelzen, bei 125° abgeben. Stärker erhitzt entwickelt das Salz schwefelige Säure und Phenol und lässt nach mässigem Glühen mit Kohle gemengtes Zinksulfat zurück. Im geschlossenen Rohre erhitzt, färben sich die Krystalle roth ohne zu

schmelzen. Sie geben mit dem doppelten Gewichte Wasser, wie mit 5 Th. Weingeist von 0,830 bei 17° sauer reagirende, leicht nach Phenol schmeckende Lösungen, die auf Zusatz von Ferrisalzen violette Farbe annehmen.

Aus der Auflösung des Zinksulfophenolates in 20 Theile Wasser oder Weingeist wird das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, selbst wenn etwas (in Weingeist leicht lösliches) Zinksulfat beigemischt ist; aus concentrirten Lösungen fällt nicht alles Zink.

Die wässerige Auflösung des Sulfophenolates nimmt reichlich Brom auf, indem sich anfangs ohne Trübung hauptsächlich farbloses Dibromsulfophenolsäuresalz bildet. Bei noch reichlicherem Zusatz von Brom trübt sich die zuletzt gelbe Flüssigkeit unter Ausscheidung weicher Krystallnadelchen von Tribromphenol (siehe bei Phenol p. 287).

Wird die durch Schwefelwasserstoff von Zink befreite Auflösung des Sulfophenolates im Wasserbade concentrirt und zuletzt über Schwefelsäure gestellt, so krystallisirt die Parafophenolsäure; auch das Bleisalz eignet sich, in weingeistiger Lösung, zur Darstellung derselben.

Prüfung. Das Salz muss in Weingeist bis auf einen sehr geringen Rückstand (Zinksulfat, Gyps) löslich sein und verdünnter Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt weisses Schwefelzink liefern. Dasselbe wird anfangs mit Wasser abgewaschen, welchem etwas Schwefelammonium und Chlorammonium beigefügt ist, zuletzt mit reinem Wasser, hierauf getrocknet und im bedeckten Tiegel sehr schwach geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das so zu erhaltende Schwefelzink beträgt 17,5 pC von dem Zinksulfophenolate. Das Filtrat vom Schwefelzink ist besonders auf Baryum und Calcium zu prüfen. Andererseits lässt sich die quantitative Bestimmung des Phenols auf die Abscheidung des in Wasser unlöslichen Tribromphenols gründen.

Geschichte. Sulfophenolsaures Zink ist zuerst 1867 von MENZNER in KOLBE'S Laboratorium zu Leipzig dargestellt worden; 1869 fand es Eingang in die medicinische Praxis.

§ 273. CHLORZINK. — ZINCUM CHLORATUM.

Darstellung. Wo Zinkvitriol zur Verfügung steht, kann derselbe, bei 0° mit Chlornatriumlösung gemischt, Krystalle von

Natriumsulfat liefern, während Zn Cl^2 in Lösung bleibt. Sonst wird letzteres erhalten durch Auflösung von Blende (Zn S) oder Zinkmetall in Salzsäure. Die Lösung wird mit Chlor gesättigt um das nie fehlende Eisenchlorür in Ferrichlorid zu verwandeln, welches durch Digestion mit Zinkoxyd als Hydroxyd Fe^2 (OH) niedergeschlagen wird. Von Blei lässt sich die Zinklösung befreien, indem man sie mit Zinkblech erwärmt. Im Wasserbad kann die Auflösung nur so weit gebracht werden, dass sich an der Oberfläche Kryställchen von $\text{Zn Cl}^2 + \text{OH}^2$ als Salzhäutchen ausscheiden. Lässt man die Flüssigkeit nunmehr über concentrirter Schwefelsäure stehen, so krystallisirt jene Verbindung in ansehnlichen sehr zerfliesslichen Octaëdern.

Bei weiterem raschen Eindampfen des Chlorzinks über freiem Feuer kann es sich durch Ausscheidung basischen Salzes trüben, was durch gelegentlichen Zusatz von Salzsäure zu vermeiden oder doch zu beschränken ist. In der Platinschale oder Porzellanschale im Sandbade unter fortwährendem Rühren zu Trockne gebracht, ist das wasserfreie Zinkchlorid ein weissliches oder doch weissliches, nicht deutlich krystallinisches Pulver. Es ist zweckmässig, dasselbe in gelinder Glühhitze zu schmelzen in erwärmte Höllensteinformen auszugiessen, die Stangen so gleich herauszunehmen und in sehr gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren.

<i>Zusammensetzung.</i>	Zn	65	47,8
	2 Cl	71	52,2
	Zn Cl^2	136	100,0

Eigenschaften. Das geschmolzene Chlorzink ist eine amorphe porzellanartige harte Masse von 2,75 sp. G., welche äusserst begierig Wasser anzieht und zerfliesst. Dieses geschieht nicht über concentrirter Schwefelsäure, wohl aber wenn das Chlorzink über getrocknetem (nicht geschmolzenem) Chlorcalcium verweilt. In der einfachen Weingeistflamme schmilzt das Chlorzink sehr leicht und sublimirt in einem Strom trocknen Chlorwasserstoffes in weissen Nadeln. In offener Platinschale längere Zeit in glühendem Flusse erhalten, verwandelt es sich grösstentheils in Oxychlorid und verdampft nur in geringe Menge. Mit Wasser erhitzt es sich stark und löst sich zu einer nicht immer völlig klaren Flüssigkeit, welche bei mässiger Concentration die Papierfaser, wie übrigens auch das Stärkemehl, zum Quellen bringt. Grössere Mengen Chlorzinklösungen müssen daher durch längeres Stehen oder Filtration durch Schiessbaumwolle geklärt werden. In Alcohol und in Weingeist ist das Chlorzink reichlich löslich, etwas weniger in Aether, die Lösungen schmecken eckelhaft brennend.

Mit concentrirter Chlorzinklösung lässt sich Zinkoxyd zu einer anfangs plastischen, alsbald erhärtenden Masse vereinigen welche als Kitt, z. B. in der Zahnheilkunst, verwendbar ist und von kaltem Wasser nicht angegriffen wird. Aus der durch schnelles Eindampfen des Chlorzinks ohne Salzsäurezusatz erhaltenen Lösung scheidet sich bei Verdünnung mit Wasser dasorphe Pulver $Zn Cl^2 + 9 Zn O + 3 OH^2$ aus. Andere ähnliche Oxychloride erhält man bei der Verdünnung der mit Zinkoxyd gekochten Chlorzinklösung. Mit Salmiak und den Chlorüren der Alkalimetalle geht das Zinkchlorid manigfaltige gut krystallisirende Verbindungen ein. Das mit Chlorzink getränkte Holz widersteht der Fäulniss lange Zeit; auch zur Erhaltung anatomischer Präparate ist das Chlorzink geeignet.

Prüfung. Das Chlorzink muss in Wasser und Weingeist sich auf einen geringen flockigen Rückstand löslich sein und nach dieser soll auf Zusatz von Salzsäure verschwinden. Scheidet man das Zink aus der Auflösung des Chlorzinks mittelst Schwefelammonium ab, so muss der Niederschlag (Zn S) rein weiss ausfallen und das Filtrat sich frei von Aluminium, Magnesium, und Alkali erweisen.

Geschichte. GLAUBER erhielt 1648 durch Abdampfen der Auflösung von Galmei, Lapis calaminaris, ($CO^3 Zn$) in Salzsäure „Oleum lapidis calaminaris“, welches er bei der Behrührung so fett fand wie Baumöl; in offener Schale werde diese *Zinkbutter* in wenigen Tagen zu Wasser. WESTRUMB erhielt 1790 Chlorzink durch Verbrennung von fein zertheiltem Zink in Chlorgas.

§ 274. ZINKSULFAT. — ZINCUM SULFURICUM.

Darstellung. Durch Rösten von Erzen, welche entsprechende Mengen von Blende, Zn S, enthalten; das Sulfat wird ausgelaugt, abgedampft und durch fortwährendes Rühren mit hölzernen Spateln als dichte krystallinische Masse, roher Vitriol, erhalten. Derselbe wird auch durch Auflösen von Kupferabfällen in verdünnter Schwefelsäure bereitet. Zu pharmaceutischen Zwecken muss der rohe Vitriol umkrystallisirt und zugleich mit Zink gekocht werden, um Antimon, Arsen, Kupfer, Cadmium, Kupfer, Zinn auszufällen, was auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die angesäuerte Lösung geschehen kann. Eisen, Mangan, Cobalt werden durch

Zusatz von Chlor oder Brom zu Oxydsulfaten oxydirt und durch Digestion mit einer kleinen Menge Zinkoxyd als Hydroxyd abgeschieden. Magnesium wäre in so einfacher Weise nicht zu beseitigen; statt den Zinkvitriol einer bezüglichen Reinigung zu unterwerfen, ist es einfacher, reines Zinkoxyd oder das Metall selbst in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Je nach der äussern Beschaffenheit und der chemischen Reinheit des Zink erfolgt letzteres bald mehr bald weniger rasch, am langsamsten bei reinem Metall. Man wendet nur so viel Säure an, dass noch etwas Zink übrig bleibt, um die Auflösung der durch metallisches Zink fällbaren Elemente zu hindern und befreit den Vitriol in angegebener Weise von Eisen; er muss bei Temperaturen unter 30° zur Krystallisation befördert werden, um das officinelle Salz zu liefern.

<i>Zusammensetzung.</i>	SO^4	96	}	
	Zn	65	}	56,1
	7OH^2	126		43,9
	$\text{SO}^4 \text{Zn} + 7 \text{OH}^2$	287		100,0

Eigenschaften. Die oft sehr grossen Krystalle des Zinkvitriols, deren spec. Gew. sehr nahe $= 2$, sind etwas härter als Gyps, gehören dem rhombischen System an und stimmen mit denen des Bittersalzes genau überein. An trockener Luft verwitern sie schwach, verlieren bei 50° bald 5OH^2 , bei 100° ein sechstes Molecül Wasser, im ganzen $37,6 \text{ pC}$ und werden endlich bei 110° im Luftstrome sehr langsam völlig wasserfrei. Rascher, doch nicht ohne geringe Einbusse von Schwefelsäure, erfolgt völlige Entwässerung, bei 230° bis 240° . In zugeschmolzener Röhre verflüssigt sich der Zinkvitriol bei 100° nicht, sondern verwandelt sich grösstentheils in wasserärmeres amorphes Salz. Aus der über demselben erkaltende Lösung krystallisirt in der Kälte etwas Vitriol heraus, die übrige Flüssigkeit wird auch nach langer Berührung mit dem amorphen Salze von demselben nicht wieder aufgenommen.

In offenem Rohre verwandelt sich der Vitriol bei 52° in kleine monoklinische Krystalle $\text{SO}^4 \text{Zn} + 6 \text{OH}^2$, welche sich auch sofort in der Auflösung des erstern bilden, wenn man sie beim Eindampfen in Temperaturen zwischen 50 und 55° erhält. Bei 50° bis 35° entsteht das krystallinische Salz $\text{SO}^4 \text{Zn} + 5 \text{OH}^2$, welches auch durch Erwärmen des Vitriols mit Weingeist von $0,85 \text{ sp. G.}$ zu erhalten ist. Aus kochender Lösung des Vitriols scheiden sich Körner von $\text{SO}^4 \text{Zn} + \text{OH}^2$ ab; die gleiche Zusammensetzung kommt schliesslich dem bei ungefähr 20° über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Vitriole zu. Durch

usatz von Schwefelsäure wird der Wassergehalt des Zinksulfates ebenfalls geändert; bei 0° z. B. liefert eine saure Lösung neben Vitriolkrystallen auch Rhomboëder $(\text{SO}^4\text{Zn})^2 + 7\text{OH}^2$, bei 100° oder beim Kochen mit Alcohol $\text{SO}^4\text{Zn} + 2\text{OH}^2$ als Krystallpulver. Bei grössern Säuremengen bilden sich monoklinische Prismen $(\text{SO}^4\text{H})^2\text{Zn} + 8\text{OH}^2$, welche mehr Wasser zur Auflösung erfordern als der Vitriol.

Basische Zinksulfate lassen sich darstellen durch Kochen concentrirter Vitriollösungen mit Zink oder Zinkoxyd, so wie auch durch Auslaugen des geglühten Vitriols. Mit Magnesiumsulfat krystallisirt das Zinksulfat leicht zusammen und liefert auch mit den Sulfaten der Alkalimetalle krystallisirbare Doppelzelle, doch zerfällt z. B. die Verbindung $\text{SO}^4\text{Zn} + \text{SO}^4\text{Na}^2 + 4\text{OH}^2$ mit Wasser.

Bei 17° lösen sich 10 Th. Zinkvitriol in 7 Th., bei 100° schon in 2 Th. Wasser; er bildet leicht übersättigte Lösungen (219 p. 599). Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung einen nach der Concentration wechselnden Antheil Zink, sofern nicht eine stärkere freie Säure zugegen ist. In letzterem Fall erfolgt keine Abscheidung von Schwefelzink; dieselbe wird aber vollständig erreicht, wenn man essigsäures Ammonium, Kalium oder Natrium im Überschusse zugibt.

Der durch Ammoniumcarbonat in Zinklösung entstandene Niederschlag verschwindet durch reichlicheren Zusatz des erstern: ist dieser ammoniakalischen Lösung, nicht aus der des reinen Zinksulfates, wird Zinktannat durch Gerbesäure niedergeschlagen.

Prüfung. Die Auflösung des Zinkvitriols muss mit Ammoniak einen weissen Niederschlag geben, welcher mit einem kleinen Überschusse des letztern eine farblose klare und klar bleibende Lösung liefert. Schlägt man die Schwefelsäure aus der Zinkvitriollösung mittelst Bleiacetat vollständig nieder, so schlägt das Zink und den geringen Überschuss des Bleis durch Schwefelwasserstoff, so muss das Filtrat ohne Rückstand verpuffen. Eine Probe des Vitriols ist auch auf Ammoniak und auf Chlor zu prüfen; endlich muss sich bei Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen des gepulverten Vitriols in Wasserbade die richtige Zahl für die Abgabe von 6 Mol. H^2 herausstellen.

An den rohen zu technischen Zwecken bestimmten, kleinsten krystallinischen Zinkvitriol sind entsprechend geringere Anforderungen zu stellen.

Geschichte. Durch Auslaugen oder Auswittern gerösteter Zinkerze zu Goslar entstandener weisser Vitriol wurde von

BASILIUS VALENTINUS erwähnt und findet sich auch um 14 als Vitriolum album und „Calcit“ in den Taxen deutscher Apotheken. Die letztere Bezeichnung hat sich in dem Ausdruck *Galizenstein* noch erhalten. AGRICOLA nannte den weissen Vitriol atramentum candidum, im Gegensatze zu den Vitriolen des Kupfers und Eisens. Der letztere wurde auch wohl, entwässertem Zustande, mit dem des Zinks verwechselt. NEUMANN erkannte 1735 Zink „oder Galmei“ als Grundlage desselben, was BRANDT im gleichen Jahre direct durch Auflösung des Metalles in der Säure bestätigte.

XXIV. CADMIUMSALZE.

§ 275. CADMIUMSULFAT. — CADMIUM SULFURICUM.

Die Zinkerze, welche z. B. in Belgien mit Kohle reducirt werden (siehe Zinkoxyd), pflegen von sehr geringen Mengen Cadmium begleitet zu sein. Bevor das Zink sehr reichlich verdampft, geht schon das bei einer um ungefähr 200° niedrigeren Temperatur, nämlich bei etwa 800°, siedende Cadmium über; das bei der Verbrennung der im Anfange auftretenden Metalldämpfe gebildete Zinkoxyd kann leicht 5 bis 6 pC Cadmiumoxyd enthalten. Wird dieses Gemenge auf's neue bei möglichst niedriger Temperatur reducirt und noch einige Male derselben Behandlung unterworfen, so gelingt es, ein annähernd reines Cadmium oder doch zunächst ein cadmiumreiches Zink darzustellen. Die vollständige Reinigung erreicht man durch Fällung des Cadmiums aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, Zersetzung des Schwefelcadmiums mit kochender verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniumcarbonat und endlich Reduction des dadurch zinkfrei erhaltenen Cadmiumcarbonats.

Darstellung des Sulfates. Das Metall löst sich in Schwefelsäure weit langsamer auf, als Zink und Eisen; es ist vortheilhafter, das Cadmium zunächst mit Salpetersäure (1,18 sp. C) zu oxydiren, was sehr leicht erfolgt, und das Nitrat unter Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure, 60 Th. von 1,112 sp. C auf 11 Th. des Metalles, zur Trockne einzudampfen. Das Salz wird erwärmt, bis es keine Schwefelsäure-Nebel mehr ausgibt.

ehrmals wieder befeuchtet und getrocknet, so lange die Wasserdämpfe noch sauer reagiren. Blicke eine ansehnliche Menge überschüssiger Säure zurück, so könnte sich das Salz $\text{O}^+\text{Cd} + \text{OH}^2$, bei Rothglut hingegen das basische Sulfat $\text{O}^+\text{Cd} + \text{CdO}$ bilden. Die richtig getrocknete Salzmasse wird im anderthalbfachen Gewichte heissen Wassers gelöst, der Krystallisation überlassen, was nicht durch rasches Einbochen herbeizuführen ist, weil sich aus heisser Lösung auch wohl das Salz $\text{SO}^+\text{Cd} + \text{OH}^2$ ausscheiden könnte.

<i>Zusammensetzung.</i>	3 Cd O	384	50,0
	3 S O ³	240	31,2
	8 O H ²	144	18,8
	$(\text{S O}^+\text{Cd})^3 + 8 \text{O H}^2$	768	100,0

Eigenschaften. Das officinelle Cadmiumsulfat bildet grosse rhombische Tafeln von nahezu 3 sp. G., welche an der Luft rasch verwittern, bei 100° nur 5 OH², den Rest des Krystallwassers erst in höherer Temperatur abgeben.

Mit dem doppelten Gewichte Wasser bilden sie bei 17° eine Lösung vom Geschmacke des Zinkvitriols; auf das sechste Volum verdünnt, kann dieselbe mit beträchtlichen Mengen Weingeist versetzt werden, bevor sich das Cadmiumsulfat, und zwar zunächst nur in Gestalt dickflüssiger Tropfen, abscheidet. Aus der Auflösung wird durch Kali, Natron und Ammoniak Cadmiumhydroxyd gefällt, aber nur von Ammoniak, nicht von den beiden andern Alkalien wieder aufgelöst. Ebenso wird das Cadmiumcarbonat nicht von überschüssigem Ammoniumcarbonat, und nicht von Kaliumcarbonat noch von Sodalösung aufgenommen. Aus den Lösungen der Cadmiumsalze wird das Metall durch Zink, nicht durch Zinn, niedergeschlagen; Baryumcarbonat, nicht aber Calciumcarbonat, fällt alles Cadmium als Carbonat. Oxalsäure, auch Kaliumdichromat, gibt sogleich einen schön krystallisirten Niederschlag.

Prüfung. Das Cadmiumsulfat verliert im Glasrohr über einer einfachen Gaslampe sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen; die an den Wandungen verdichteten Tropfen dürfen Lakuspapier nicht verändern. Das aus der Lösung des Salzes durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelcadmium soll an Schwefelammonium nichts abgeben, löst sich aber in kochender Schwefelsäure von 1,11 sp. Gew. Die vom Schwefelwasserstoff abfiltrirte Flüssigkeit ist namentlich auf Zink zu prüfen.

Geschichte. Im Herbst 1817 zeigte sich Zinkoxyd, das aus einer Fabrik zu Salzgitter unweit Goslar stammte, (durch

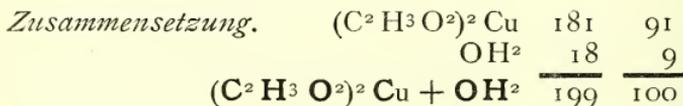
Cadmiumoxyd), bräunlich gelb gefärbt, was STROMEYER in Göttingen zur Auffindung des Metalles führte, welchem er 1833 den Namen Cadmium beilegte, mit Bezug auf Galmei, *Cadmum fornacum*. Mittlerweile hatte auch HERMANN in Schönebeck ähnliche Beobachtungen an Zinkoxyd gemacht, das aus Schottland stammte und als arsenhaltig confiscirt worden war, wofür es ein gelbes Sulfid lieferte.

XXV. KUPFERSALZE.

§ 276.

NEUTRALES KUPFERACETAT. — CUPRUM ACETICUM.

Darstellung. Durch Auflösen basischer Acetate in Essigsäure und Abdampfen der Flüssigkeit in kupfernen Kesseln bis zu beginnender Krystallisation. Seltener wird Kupferoxyd in Essigsäure gelöst oder Kupfervitriol durch essigsäures Baryt, Calcium oder Natrium zersetzt.



Eigenschaften. Dieses Acetat krystallisirt in sehr ansehnlichen kurzen, oft hemitropen Prismen des monoklinischen Systems von 1,914 sp. G. und so gesättigt dunkelgrüner Farbe, dass es selbst an den Kanten nicht durchscheinend sind, doch ein leuchtend grünes Pulver liefern.

Die Krystalle werden aufgelöst bei 15° von 15, bei Siedehitze von 5 Th. Wasser und bei 70° von 14 Th. Weingeist von 0,830 sp. G.; ein geringer Zusatz von Essigsäure genügt nöthigenfalls zur Herstellung einer klaren Lösung. Durch Salzsäure wird ihre schön grünlich blaue Farbe sehr abgeschwächt. Das Kupferacetat schmeckt sehr widerlich schrumpfend und wirkt giftig.

Das Krystallwasser entweicht erst über 100°, begleitet von sehr geringen Mengen Essigsäure; zwischen 240° und 260° geht kupferhaltiger Eisessig (§ 42) über. Hierauf sublimirt

sehr leichte weisse Flocken von Cuproacetat $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu^2$, welche sich krystallinisch an den Retortenhals anlegen, aber nicht grün werden, indem sich hier wieder Cupriacetat bilden kann. Mit Wasser übergossen zerfällt das in trockenem Zustande sehr wohl haltbare Cuproacetat in gelbes Kupferoxydulhydrat und Cupriacetat. Zuletzt folgen Kohlensäure, dann auch Aceton und andere brennbare Dämpfe, während mit Kohle geengtes Kupfer und seine Oxyde in der Retorte zurückbleiben. Auf Platinblech erhitzt, verglimmt das Acetat mit grün gesäuerter Flamme. Die Auflösung desselben kann ohne Veränderung abgekocht und eingedampft werden; bei anhaltendem Kochen beginnt bald Essigsäure zu entweichen, indem sich allmählich das bei Grünspan (§ 277) genannte basische Salz (a) in feinen microscopischen Nadeln abscheidet. Dasselbe bildet sich reichlicher, aber nicht deutlich krystallinisch und von mehr grüner Farbe, wenn neutrales Kupferacetat kurze Zeit mit Weingeist abgekocht wird. Bei längerem Kochen erhält man Kupferhydroxyd und nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit völlig frei von Kupfer, wenn eine grosse Menge Weingeist angewendet wird.

Die bei 60° gesättigte Auflösung des Salzes in verdünnter Essigsäure liefert in der Kälte grosse rhombische Säulen $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + 5 OH^2$; bei 30° zerfallen sie unter Abgabe von Wasser zu feuchtem Krystallpulver des gewöhnlichen Acetates.

Prüfung. Das neutrale sowohl als die basischen Kupferacetate sind auf Alkalimetalle und Erdmetalle zu prüfen, da die Acetate besonders der letztern mit Kupferacetat gut krystallisierende Doppelverbindungen liefern. Auch die Abwesenheit von Ammoniak, Blei, Eisen, Zink ist festzustellen; völlige oder doch fast völlig klare Auflösung in viel Ammoniumcarbonat bürgt für Abwesenheit des Calciums, Baryums, Aluminiums. Um auf diese, ferner Magnesium und Alkalien zugleich zu prüfen, beseitigt man das Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff.

Mehrere als blaue und grüne Farben dienende Kupferverbindungen könnten wohl mit Kupferacetat verwechselt oder vermischt werden. Blau ist das Carbonat; Schweinfurter Grün ist ein Gemenge von Kupferacetat mit Kupferarsenit, CHEELE'S Grün ist Kupferarsenit $As O^3 Cu H$, Braunschweiger Grün heisst das basische Chlorid $Cu Cl^2 + 3 Cu O + 4 OH^2$, CASSELMANN'S Grün ist $2 SO^4 Cu + 6 Cu O + 7 OH^2$. Bei der Prüfung der Kupferacetate ist daher Rücksicht zu nehmen auf Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Arsen. Letzteres wird gefunden, wenn man das Acetat mit Ammoniak wiederholt zur

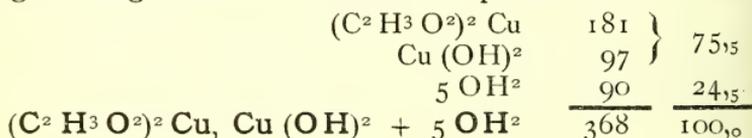
Trockne abdampft und mit kochendem Wasser auszieht, sobald ein farbloses kupferfreies Filtrat entsteht; in demselben ist das Arsen, auf Kosten des Kupferoxyds zu Arsensäure oxydirt enthalten.

Geschichte. Siehe bei Grünspan.

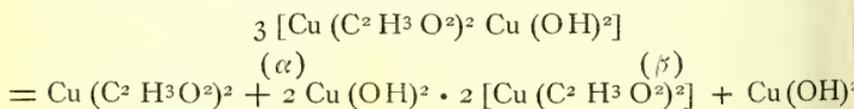
§ 277. **BASISCHES KUPFERACETAT. — CUPRUM ACETICUM BASICUM, AERUGO.**

Darstellung. Man überlässt Weintrester der Essiggärung und bringt damit Kupfer in Berührung, welches schon zum gleichen Zwecke gedient hatte oder doch mit Grünspanlösung befeuchtet wird. Die Kruste, welche sich nach einigen Wochen ansetzt, wird von dem Metalle abgekratzt und mit Wasser in Kugeln oder Würfel geformt, welche nach dem Trocknen an der Luft schwer zerreiblich sind. Statt dieses in der Gegend von Montpellier üblichen Verfahrens werden in Grenoble Kupferplatten geradezu mit heissem Essig besprengt, in Schweden auch wohl mit Zeuglappen geschichtet, welche man mit Essig tränkt. Man erhält dadurch den grünen Grünspan.

Zusammensetzung. Der *blaue Grünspan* besteht der Hauptsache nach aus der folgenden Verbindung, begleitet von geringen Mengen anderer basischer Kupferacetate:



Eigenschaften. Blaue Krystalschuppen oder Nadeln, welche von 60° ab unter Wasserabgabe grüne Farbe annehmen was auch schon durch Verwitterung an der Oberfläche der im Handel vorkommenden dichtern krystallinischen Massen eintritt. Durch Wasser wird der blaue Grünspan in der Kälte allmählich rascher in gelinder Wärme, in (α), ein an Hydroxyd reicheres und ein daran ärmeres Acetat (β) zerlegt, indem er durch Wasseraufnahme zunächst beträchtlich anschwillt



Diese beiden Acetate kommen auch wohl im blauen Grünspan schon vor. Das letztere wird für sich als *grüner Grünspan*

span dargestellt, indem man den mit warmem Wasser erhaltenen Auszug des gewöhnlichen Grünspan der Verdunstung überlässt oder dieselbe nur durch sehr gelinde Erwärmung unterstützt. Bei Siedehitze scheidet sich aus der blauen Auflösung braunes Kupferhydroxyd ab. Die grünlich blauen Schüppchen des Salzes β erweisen sich unter dem Microscop als aus äusserst feinen Krystallnadeln bestehend.

Auch das mehr bläulich graue amorphe Salz α liefert beim Kochen mit Wasser das braune Kupferhydroxyd $(\text{Cu O})^3 \text{OH}^2$ in äusserst feiner Vertheilung, so dass es nur schwer auf dem Filtrum gesammelt werden kann.

Im Glasrohre erhitzt, verliert der blaue Grünspan unter heftiger Dampfentwicklung Wasser und Essigsäure, wohl auch Aceton und andere Zersetzungsproducte der letztern. Gleichzeitig werden Kupferoxyd, Kupferoxydul und metallisches Kupfer äusserst fein zertheilt in Form dichter brauner, dann rother, zuletzt schwarzer Wolken fortgerissen; der Grund des Rohres bedeckt sich mit metallischem Belege.

Von Säuren, auch von Ammoniak wird der Grünspan bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst, welcher nicht mehr als 4 pC betragen darf.

Prüfung. Siehe den nächsten Abschnitt.

Geschichte. Die Bildung von Grünspan bei Berührung von Kupfer mit feuchten Weintrestern war schon THEOPHRAST, PLINIUS, DIOSCORIDES und den Arabern des frühern Mittelalters wohl bekannt. PLINIUS gab sogar an, dass eisenhaltiger Grünspan (*Aerugo*) einem mit Galläpfelaufguss getränkten Papier schwarze Farbe verleihe.

Die in Deutschland im XV. Jahrhundert und vermuthlich schon früher vorkommenden Namen Grünspan und Spangrün scheinen sich auf Spanien zu beziehen. In Montpellier bestand 1411 bedeutende Grünspanfabrikation. Das neutrale Acetat scheint BASILIUS VALENTINUS gekannt zu haben; die Fabrikanten nannten es später *destillirten Grünspan*, vermuthlich in der Absicht, die Bereitungsart desselben zu verheimlichen.

§ 278. KUPFERSULFAT. — CUPRUM SULFURICUM.

Darstellung. Der Kupfervitriol wird, je nach dem zu Gebote stehenden Material, in verschiedener Weise gewonnen, am einfachsten 1) aus dem allerdings in hinlänglicher Reinheit nicht eben häufig vorkommenden Malachit $\text{CO}^3 \text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})^2$.

welcher nur in Schwefelsäure gelöst zu werden braucht. 2) Sehr reinen Kupfervitriol erhält man ferner durch Rösten des freilich auch nicht sehr reichlich zu treffenden Kupferglases oder Kupferglanzes $\text{Cu}^2 \text{S}$. 3) Der weit mehr und massenhaft verbreitete Kupferkies $\text{Cu}^2 \text{Fe}^2 \text{S}^4$ liefert beim Rösten ein Gemenge der Sulfate des Kupfers und Eisens, welches zunächst durch Krystallisation getrennt werden kann, da das Eisensulfat viel leichter löslich ist. Die vollständigere Beseitigung des Eisens erfordert dann weiter die Anwendung mässiger Glühhitze, wodurch das Eisensalz in Oxyd umgewandelt, das Kupfersulfat hingegen nicht verändert wird und sich auslaugen lässt. 4) Indem man Schwefel auf das schwach glühende Metall wirft, erhält man künstliches Schwefelkupfer, welches in gelinder Hitze geröstet in Sulfat und Oxyd übergeht: $\text{Cu}^2 \text{S} \cdot 5 \text{O} = \text{SO}^4 \text{Cu} \cdot \text{CuO}$. Das Gemenge wird mit der angemessenen Menge Schwefelsäure vollständig in Sulfat übergeführt. 5) Endlich wird auch das Metall oder das Oxyd mit Schwefelsäure behandelt, im erstern Falle am besten unter Zusatz der zur Oxydierung erforderlichen Menge Salpetersäure oder nachdem z. B. Kupferabfälle einfach im Flammenofen oxydirt worden sind. Der letztere Zweck ist gleichfalls, obwohl langsamer, dadurch zu erreichen, dass man mit Schwefelsäure benetztes oder auch mit schwefeliger Säure in Berührung zu bringendes Kupfer der Luft aussetzt. 6) In Münzstätten, wo das Silber noch mit Hülfe von Kupfer aus der Sulfatlösung abgeschieden wird, erhält man als Nebenproduct reinen Kupfervitriol (p. 24).

Um den Vitriol von oft sehr geringen Mengen Eisen zu befreien, muss letzteres jedenfalls vollständig in Ferrisalz übergeführt werden. Man erreicht dieses, indem man den gepulverten Vitriol unter öfterem Umrühren einige Zeit in der Wärme mit gleich viel Wasser stehen lässt, welchem eine sehr geringe Menge Salpetersäure zugesetzt wurde. Wenn eine durch mehrmaliges Abdampfen von der Salpetersäure befreite Probe der Auflösung nach angemessener Verdünnung nicht mehr entfärbend auf Kaliumpermanganat wirkt, so ist alles Ferrosalz oxydirt. Man beseitigt nunmehr die Salpetersäure, indem man den Vitriol wiederholt mit viel Wasser zur Trockne abdampft, fällt hierauf aus einer Portion mit Natriumhydroxyd eine kleine Menge Kupferhydroxyd, filtrirt dasselbe, wäscht es aus und bringt es noch feucht in die eisenhaltige Vitriollösung. Nach kurzer Digestion scheidet sich allmählich das Eisen als Ferrihydroxyd aus. Es gelingt auch wohl, sehr kleine Mengen Eisen zu beseitigen, wenn die Kupfervitriollösung unter möglichst reichlichem Luftzutritte mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd geschüttelt wird. In demselben

Masse wie das Ferrosalz sich oxydirt, wird durch das Kupferhydroxyd Ferrihydroxyd gefällt.

<i>Zusammensetzung.</i>	S O^4	96	}	63,9
	Cu	63	}	
	5 O H^2	90		$\underline{36,1}$
	$\text{S O}^4 \text{ Cu} + 5 \text{ O H}^2$	249		$\underline{100,0}$

Von den übrigen Sulfaten der Metalle krystallisirt das des Mangans bei 6° bis 30° mit 5 O H^2 , und zwar in derselben Form wie der Kupfervitriol. Unter 6° jedoch verbindet sich das Mangansulfat mit 7 O H^2 und dieses ist auch der gewöhnliche Wassergehalt der Sulfate des Cobalts, Eisens, Magnesiums, Nickels und Zinks (vergl. ferner Cadmiumsulfat § 275). Ein Eisenvitriolkrystall in eine übersättigte Kupfervitriollösung gebracht, kann die Ausscheidung des Salzes $\text{S O}^4 \text{ Cu} + 7 \text{ O H}^2$ herbeiführen.

Eigenschaften. Die schön blauen, leicht in ansehnliche Grösse anschliessenden Krystalle des Kupfervitriols, von $2,27$ sp. G., gehören dem triklinischen System an. Sie verwittern nur an sehr trockener Luft, und zwar nur oberflächlich, und geben über Schwefelsäure selbst in einer Woche nur 1 Mol. O H^2 ab; bei noch längerem Verweilen über der Säure, besonders in etwas höherer Temperatur, verliert der Vitriol noch 2 Mol. O H^2 mehr. Verweilt er bei 100° oder einige Tage im luftverdünnten Raume, so geht er ebenfalls in $\text{S O}^4 \text{ Cu} + \text{O H}^2$ über. Das letzte Mol. O H^2 wird erst in Temperaturen über 200° losgerissen. Ueber der einfachen Gaslampe wird das Kupfervitriol, ohne dass Verflüssigung eintritt, bald vollständig entwässert und zersetzt sich schliesslich bei Weissglut in $\text{Cu O} \cdot \text{S O}^3 \cdot \text{S O}^2$ und O . Das entwässerte Sulfat ist fast weiss, aus der Luft zieht es sehr rasch wieder 5 O H^2 an; mit Wasser befeuchtet erhitzt es sich beträchtlich. Auf Kupfer, welches in geschlossenen Gefässen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen ist, entstehen allmählich farblose Krystalle des wasserfreien Sulfates.

Mit $2,4$ Th. Wasser von 17° und mit $0,55$ Th. von 100° bildet der Kupfervitriol schön blau gefärbte Lösungen, welche in dünner Schicht im zurückgeworfenen Lichte, besonders bei künstlicher Beleuchtung, grün erscheinen. Durch Zusatz von Salzsäure oder Chlornatrium und anderen Chlorüren wird die Vitriollösung, namentlich in der Wärme, rein grün; viel kaltes Wasser macht die Flüssigkeit wieder blau, aber nochmals erwärmt geht sie wieder in grün über.

Wird der Vitriol in 1000 Wasser gelöst, so ist die blaue Farbe bei Schichten von einigen Centimetern Mächtigkeit kaum noch wahrnehmbar, tritt aber hervor, wenn man etwas Natriumacetat zugibt, da Kupfersalze organischer Säuren stärker gefärbt zu sein pflegen, als die anorganischen Kupfersalze. Doch wird die genannte Vitriollösung durch Soda oder Ammoniak noch viel deutlicher blau; selbst in der Lösung, die nur $\frac{1}{5000}$ Kupfersulfat enthält, eben noch wahrnehmbar. Die Krystallnadeln des Vitriols, welche aus gesättigter Lösung durch Schütteln mit Weingeist erhalten werden, bieten im auffallenden Lichte einen schwach bräunlichen Schimmer dar, welcher auch schon an dem gepulverten Salze wahrzunehmen ist.

Rührt man gepulverten Vitriol mit $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 15° an, so tritt nur eine geringe Temperaturerniedrigung ein.

In concentrirter Salzsäure löst sich der Vitriol unter Erkältung und gibt bei weiterer Abkühlung grüne Nadeln von Kupferchlorid $\text{Cu Cl}_2 + 2 \text{O H}_2$, indem Schwefelsäure verdrängt wird; digerirt man die Flüssigkeit mit metallischem Kupfer, so fällt auf Zusatz von Wasser weisses Chlorür $\text{Cu}^2 \text{Cl}_2$ in microscopischen Tetraëdern heraus.

Prüfung. Der Kupfervitriol krystallisirt leicht mit andern Sulfaten zusammen und ist daher besonders auf Eisen, Zink, Magnesium, Aluminium, Kalium und Natrium zu untersuchen. Man fällt zu diesem Zwecke seine angesäuerte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff und wascht das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat darf keinen Verdampfungsrückstand liefern. An den rohen Kupfervitriol werden in Betreff der Reinheit je nach seiner besondern Verwendung in der Technik geringere Anforderungen gestellt; zu besonderen Zwecken dient geradezu ein aus den Sulfaten des Eisens und des Kupfers bestehender Vitriol, meist von der Krystallform des Eisenvitriols. Nur wenn der letztere weniger als $\frac{1}{10}$ beträgt, zeigt das Salz die Form des Kupfervitriols und auf je 1 Mol. SO_4 die entsprechenden 5 Mol. Wasser.

Geschichte. Der Kupfervitriol, chalcantum der Griechen, atramentum sutorium der Römer, wurde bei den Alten oft mit Grünspan und Eisenvitriol verwechselt. Schon PLINIUS schilderte die Krystallisation des ohne Zweifel stark eisenhaltigen Kupfervitriols, welcher in Spanien aus Grubenwasser erhalten werde, und hob dessen Glasglanz hervor. Der Ausdruck vitreolum oder vitriolum, z. B. bei ALBERTUS MAGNUS, scheint sich in der That auf vitrum zu beziehen. Wie PLINIUS kannte auch GEBER den Vitriol der „Kupferinsel“ Cypem, der daher auch

wohl als Cuperosa bezeichnet wird (vergl. jedoch Geschichte des Eisenvitriols). BASILIUS VALENTINUS nannte den blauen Vitriol aus Ungarn den besten und überzeugte sich, dass das daraus abgeschiedene Metall wieder Vitriol liefern könne. ANGELUS SALA zerlegte 1608 denselben laut seiner „Anatomia vitrioli“ durch Destillation in schwefelige Säure (Aqua vitrioli secunda odorifera), verdünnte Schwefelsäure (Spiritus vitrioli acidus), concentrirte Schwefelsäure (Oleum vitrioli) und Kupferoxyd (Terra vitrioli nigra). HELMONT (1644) und GLAUBER (1648) gaben Vorschriften zur Darstellung des Kupfervitriols.

§ 279. KUPFERAMMONIUMSULFAT. — CUPRUM SULFURICUM AMMONIATUM.

Darstellung. Das Kupfer ist im hohen Grade zur Verbindung mit Ammoniak geneigt; Kupferoxyd oder metallisches Kupfer in Berührung mit lufthaltigem Ammoniak gehen sehr reichlich in Lösung und ebenso das frisch gefällte Kupferhydroxyd. Entwässertes Kupfervitriol erhitzt sich mit trockenem Ammoniak und liefert ein tiefblaues Pulver $\text{SO}^4\text{Cu} + 5\text{NH}_3$, welches an der Luft das Ammoniak gegen eben so viele Mol. Wasser austauscht. Während in dieser Verbindung, welche selbst über Schwefelsäure das Ammoniak festhält, alle 5 Mol. Wasser durch Ammoniak ersetzt sind, entsteht auf nassem Wege die als *Kupfersalmiak* bezeichnete noch wasserhaltige Verbindung. Man erhält sie, indem man 1 Th. gepulverten Kupfervitriol in 3 Th. Ammoniak (0,960 sp. Gew.) auflöst und dem gewöhnlich vorhandenen Eisen Zeit gibt, sich als Hydroxyd abzuscheiden, worauf man die filtrirte Flüssigkeit in der Kälte mit 6 Th. Weingeist von 0,830 spec. Gew. überschichtet. Statt der auf diese Weise allmählich entstehenden grossen Krystalle scheidet sich die Verbindung beim Zusammenschütteln des Weingeistes und der Lösung sofort als Krystallpulver aus. Das Präparat wird in dünner Schicht zum Trocknen ausgebreitet und sogleich in Glas aufgehoben.

<i>Zusammensetzung.</i>	SO^4Cu	159	64,9
	OH^2	18	7,4
	4NH_3	68	27,7
	$\text{SO}^4\text{Cu} + \text{OH}^2 + 4\text{NH}_3$	245	100,0

Eigenschaften. Man erhält leicht sehr lange, mit zahlreichen Flächen versehene Prismen des rhombischen Systems

von prächtiger sattblauer Farbe. Mit 1,5 Th. Wasser gibt die Verbindung eine auch bei künstlicher Beleuchtung unveränderliche blaue Lösung; bei Zusatz von viel Wasser fallen blassblau oder grüne basische Kupfersulfate heraus, während Ammoniumsulfat gelöst bleibt. Aus der gesättigten Lösung wird das Kupfer durch Zink, nur langsam durch Eisen oder Zinn, abgetrennt. Beim Schütteln mit Arsen entsteht Kupferoxyd, in Wasser gelöste arsenige Säure fällt sogleich alles Kupfer als grünelbes Arsenit AsO_3CuH (bei 100° getrocknet). Gekochtes Anhydrid As_2O_3 wirkt ebenso, doch langsamer.

Wenn das Präparat an der Luft liegen bleibt, verliert es alsbald Ammoniak und Wasser und verwandelt sich in ein Gemenge basischer Sulfate. Wird es auf 150° erwärmt, so bleibt die grüne Verbindung $\text{SO}_4\text{Cu} + 2\text{NH}_3$, welche als Ammoniumsulfat $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ aufgefasst werden kann, worin H^2 durch C vertreten ist.

Bei 200° verliert dieses *Cuprammoniumsulfat* ein Molekül NH_3 und bei 260° bleibt wasserfreies Sulfat zurück, welches sich bei raschem Erhitzen oxydulhaltig zeigt.

Prüfung. Man bestimmt durch gelindes Glühen den Gewichtsverlust des Präparates ($= 35,1$), löst den Rückstand in Wasser und untersucht ihn, wie bei Kupfervitriol angegeben. Die monoklinischen hellblauen Krystalle des Salzes $\text{SO}_4\text{Cu} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 6\text{OH}^2$ sind nicht mit dem officinellen Kupferammoniumsulfat zu verwechseln; sie verlieren beim Glühen $60,2$ pC.

Geschichte. Die schon 1597 von LIBAVIUS wahrgenommene Blaufärbung des Messings durch Ammoniak wurde 1671 durch BOYLE zur Nachweisung des Kupfers empfohlen, das officinelle Präparat zuerst 1693 von STISSER dargestellt und als *Arcanum epilepticum* in den Arzneischatz eingeführt.

XXVI. SILBERSALZE.

§ 280. SILBERNITRAT. — ARGENTUM NITRICUM.

Bildung. Das Silber löst sich in Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. je nach der Beschaffenheit des Metalles, der Temperatur und der Menge der Säure in etwas verschiedener Weise. Bei Ueberschüssiger Säure in gelinder Wärme entwickelt sich hauptsächlich Stickoxyd und die an der Luft daraus entstehenden Dämpfe N² O⁴:



Bei mehr Säure und Vermeidung einer 50° übersteigenden Temperatur bleibt die Gasentwicklung beschränkt, indem hauptsächlich N² O⁴ entsteht und von der Salpetersäure einigermassen zurückgehalten wird.

Darstellung. Man übergiesst 324 Th. reines Silber mit 10 Th. reiner Salpetersäure von 1,185 sp. G. (entsprechend etwas mehr als 252 Th. NO³ H) und unterstützt die nach einiger Zeit abnehmende Einwirkung schliesslich durch Erwärmung. Endet man fein zertheiltes lockeres Silber (§ 8) an, so ist es vielmehr nöthig, die Reaction durch Verdünnung etwas zu schwächen.

Die angemessen concentrirte Lösung liefert beim Erkalten Krystalle des reinen Nitrates, welche durch Abspritzen mit möglichst wenig kaltem Wasser und Abtropfen von der Mutterlauge befreit und an warmer staubfreier Stelle im Dunkeln ge- trocknet werden. In der Mutterlauge bleiben etwaige Spuren der noch weit leichter löslichen Nitrate des Zinks und Kupfers zurück. Bei fabrikmässiger Darstellung lässt sich schon die grosse Krystallisationsfähigkeit des Silbernitrates zur Reinigung desselben benutzen.

Um die Krystalle vollkommen neutral zu erhalten, werden sie in möglichst gelinder Hitze geschmolzen und aus der Hälfte ihres Gewichtes warmen Wassers umkrystallisirt.

Zusammensetzung.

NO ³	62	36,5
Ag	108	63,5
NO ³ Ag	170	100,0

Eigenschaften. Die meist tafelförmigen, oft sehr ansehnlichen Krystalle des Silbernitrates, von 4,34 spec. Gew., gehören dem rhombischen System an. Bei sorgfältigster Darstellung verändern sie weder rothes noch blaues Lakmuspapier und sind für sich, auch in wässriger Lösung, selbst monatelang dem Sonnenschein ausgesetzt, vollkommen lichtbeständig nicht aber bei Gegenwart organischer Stoffe. Auf diese wirkt das Silbernitrat in vielen Fällen energisch zerstörend und wird seinerseits reducirt. Die Haut, Papier, Leinwand u. s. werden z. B. dadurch schwarz gefärbt; die Flecken lassen sich beseitigen durch Ueberführung derselben in Jodsilber vermittelst Befuchtung mit weingeistiger Jodlösung. Das Jodsilber wird überschüssige Jod verschwinden beim Waschen mit concentrirter Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefeligsaurer Natrium, § 220); ebenso gelingt die Reinigung durch Befuchtung mit Salzsäure und nachherige Behandlung mit Ammoniak auch vermittelst *des sehr giftigen* (!) Cyankaliums.

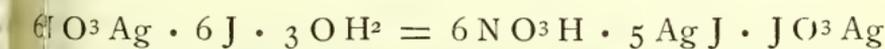
Zur Auflösung bedarf das Silbernitrat nur 0,82 Th. Wasser von 0°, 0,77 bei 20° und 26 Th. Weingeist von 0,817 sp. (95 Vol. Proc.) bei 15° oder 5 Th. kochenden Weingeist. Concentrirte Salpetersäure vermag nur wenig Silbernitrat aufzunehmen. Die gesättigte wässrige Lösung siedet erst bei 125°. Das salpetersaure Silber schmilzt schon in der einfachen Weingeistflamme im Glasrohr bei nahezu 200° ohne Zersetzung zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer rein weissen krystallinischen Masse erstarrt. Längere Zeit in etwas höherer Temperatur in Fluß erhalten, zeigt das nach dem Erkalten in Wasser gelöste Silber eine schwach alkalische Reaction, bedingt durch Silberoxyd Ag^2O , welches hierbei, neben Nitrit NO^2Ag entsteht. In der Glühhitze zerfallen beide Verbindungen unter Entwicklung von Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Stickstoff. Das Nitrit wird auch am Lichte sehr leicht schwarz, indem es sich wenigstens oberflächlich mit Metall bedeckt: $2\text{NO}^2\text{Ag} = \text{NO} \cdot \text{NO}^3\text{Ag}$. Auch noch rascher tritt dieses in Berührung mit organischen Stoffen ein. Das beim Schmelzen des salpetersauren Silbers leicht auftretende Nitrit, wie übrigens auch das Oxyd, vermindert daher ganz wesentlich die Haltbarkeit des Nitrates.

Aus der Auflösung desselben wird durch ätzende Alkalien und alkalische Erden, auch Magnesia und Magnesia alba, all Silber als braunes Ag^2O gefällt; dieses liefert, in Ammoniak gelöst, nach vorsichtigstem (!) Trocknen auf Filtrirpapier schwaches, äusserst gefährlich explodirendes Knallsilber $\text{Ag}^2\text{O} (\text{NH}_3)$. Doch erhält man durch Mischung concentrirter Silbernitratlösung mit starkem Ammoniak im Ueberschuss eine far-

ösung, woraus grosse rhombische Prismen $\text{NO}_3\text{Ag}(\text{NH}_3)^2$ krystallisiren, die sich im Lichte schwärzen und in der Wärme Silberspiegel geben. — Die Carbonate der Alkalimetalle weisliches, in Ammoniak lösliches Silbercarbonat. In metallischem Zustande wird das Silber aus der Nitratlösung durch sehr viele Metalle abgeschieden, z. B. durch Blei, Cadmium, Zink, Kupfer, Quecksilber, auch durch Arsen, Antimon und Wismut. Aus concentrirter Silberlösung fällt langkrystallinisches Metall heraus, wenn stundenlang Wasserstoff hindurchgeführt wird; nach einiger Zeit verwandelt sich Silber in Berührung mit der in Freiheit gesetzten Säure in Nitrit NO_2Ag , welches schwer lösliche Salz schliesslich in gelben Säulen herauskrystallisirt. War die Auflösung des dem Vertheil unterworfenen Silbernitrates verdünnt, so vermag die freie Säure nicht, das anfangs ausgeschiedene Silber in Nitrit überzuführen.

Organische Stoffe wirken sehr ungleich auf die Silberlösung; mit einigen wie z. B. Chinin und Coffein tritt das Salz ohne weiteres zu gut krystallisirenden Verbindungen zusammen. Auch diejenigen, welche die Reduction herbeiführen, zeigen grosse Unterschiede. Sehr rasch reduciren die Aldehyde, besonders Aldehydammoniak und Chloralhydrat, dem eine Spur Ammoniak zugesetzt wird, auch Milchzucker und Traubenzucker. Kochende, mit nur sehr wenig Ammoniak versetzte Lösung dieser Zuckerarten, in welche etwas Silbernitratlösung (1,7 auf 100 Wasser) fällt, wird gelb und fluorescirt; etwas mehr Ammoniak veranlasst die Ausscheidung von sehr lockerem Silber, welches bei angemessener Verdünnung in Form eines schön spielenden Wandbeleges erhalten wird. Anders verhält sich Rohrzucker (vergl. § 82).

Jodtinctur fällt aus Silbernitrat ein Gemisch von Jodür und Jodat:



Das geschmolzene und in Stangen ausgegossene Silbernitrat, *Höllenstein*, *Argentum nitricum fusum*, ist bei mässiger Hitze dargestellt eine glänzend weisse, sehr spröde, auf dem Bruch strahlig krystallinische Masse, welcher die Eigenschaften der krystallisirten Nitrates zukommen. Um den Stangen die für chirurgischen Zwecken erforderliche grössere Festigkeit zu geben, haben manche Pharmacopöen für den Höllenstein einen Zusatz von Kaliumnitrat vorgeschrieben. Unzweckmässiger Weise beträgt dieser Salpeter nach einigen Vorschriften das Doppelte vom Gewichte des Silbernitrates. Wird ein solches Gemenge geschmolzen, so entstehen darin ganz erhebliche

Mengen von Salpetrigsäuresalz, was aus den oben pag 7 angedeuteten Gründen besser vermieden würde. Es grü 98 Th. Silbernitrat mit 1 bis 2 Th. Salpeter zu schmelze einen wenig brüchigen Höllenstein zu erhalten.

Prüfung. Für die Receptur ist neutrales oder doch falls nicht entschieden sauer reagirendes salpetersaures zu verlangen, sei es in krystallisirter, sei es in geschmolzen Form. Es darf nicht durch theilweise Reduction sein kommen weisses Aussehen eingebüsst haben, was unvermeidlich eintritt, wenn das Nitrat in Berührung mit irgend welchen organischer Natur aufbewahrt wird; Amiant oder Glas dienen dazu besser. Fällt man die Silbernitratlösung mit Salpetersäure, so muss das Filtrat im Wasserbade ohne Rückstand verdampfen. Enthielte das Silbernitrat Blei oder Wismuth würde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Mit Schwefelsäure prüft man die Silberlösung auf Blei erst in gehöriger Verdünnung, weil Silbersulfat 80 bis 90 Th. Wasser zur Lösung erheischt.

Handelt es sich um salpeterhaltiges Silbernitrat, das in einigermaßen beträchtlichem Zusatze von Kaliumnitrat noch undeutlich krystallinisch erscheint, so ist dieses aus dem Filtrate vom Chlorsilber durch wiederholtes Abdampfen mit etwas Salpetersäure zu gewinnen und nötigenfalls bei 100° getrocknet dem Gewichte nach zu bestimmen. Anderseits kann das Silber als Chlorsilber oder durch Kaliumdraht metallisch ausgefällt und gewogen oder aber, weit zweckmäßiger, durch titrirte Auflösung von Kaliumsulfocyanat (Kalkalkalium) oder Kochsalz nach Anleitung der volumetrischen Analyse bestimmt werden. — War unreiner Salpeter zur Verwendung gekommen, so enthält das Präparat Chlorsilber.

Geschichte. Auf Leinwand altägyptischer Mumien wurden einmal Silberflecke nachgewiesen und daraus auf die Bekanntheit der Aegypter mit dem Silbernitrat geschlossen. GIBBERIN verstand dasselbe in Krystallen darzustellen und ALBERTUS MAGNUS besprach die schwer von der Haut zu tilgenden Flecken, welche dieses Salz erzeuge. ANGELUS SALA machte um 1500 auf die ätzenden Wirkungen des „Magisterium argenti oder Crystalli Dianae“ aufmerksam und lehrte dieselben schmelzen. Lapis infernalis kommt in deutschen Apothekentaxen zur Zeit des XVII. Jahrhunderts vor; krystallisirt hiess das Salz auch Vitriolum Lunae.

XXVII. GOLDSALZE.

§ 281.

NATRIUMGOLDCHLORID. — AURI-NATRIUM CHLORATUM.

Das Gold löst sich in Königswasser (p. 528) zu einer braunen, in concentrirtem Zustande braunrothen Flüssigkeit, welche bei Ueberschuss von Gold und Salzsäure gelbe, prismatische Prismen und Octaëder $\text{Au Cl}_3 \cdot \text{H Cl} + 4 \text{O H}^2$ erzeugt werden.

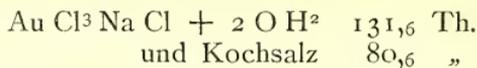
Rein zertheiltes Gold gibt im Chlorstrome Au Cl_2 , welches bei 20° in Metall und Chlorid Au Cl_3 zerfällt; letzteres sublimirt in raschen Chlorstrome bei 300° zu röthlichen Nadeln. Durch heisses Wasser wird das Dichlorid in gleicher Menge zerlegt; aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim sorgfältigem Eindampfen die dunkelrothgelbe Verbindung $\text{Au Cl}_3 + 2 \text{O H}^2$, welche bei 150° das Wasser abgibt, bei 15° in Chlorür Au Cl übergeht und schliesslich in die Elemente zerfällt.

Das Chlorür, Bromüren, Jodüren des Ammoniums, der Alkalimetalle, des Calciums, Strontiums, Baryums und des Magnesiums geht das Goldchlorid Au Cl_3 zahlreiche krystallisirbare Verbindungen ein. So z. B. das folgender Formel entsprechende Natriumgoldchlorid:

Na Cl	58,5	14,7
Au	196,0	49,4
3 Cl	106,5	26,8
2 O H ²	36,0	9,1
Au Cl ³ Na Cl + 2 O H ²	397,0	100,0

Man erhält dasselbe in grossen rhombischen Prismen, wenn man die im Wasserbade hergestellte concentrirte Lösung von Goldchlorid und Kochsalz über Aetzkalk stehen lässt. Das Goldchlorid scheidet hier wie im Wasserbade das Krystallwasser zurück. Die Pharmacopöen haben nicht diese bestimmte Verbindung, sondern eine Mischung derselben mit Chlornatrium aufgenommen; für die Handhabung des Präparates in der Receptur ist es daher der That zweckmässig, dasselbe gleichsam mit Kochsalz verdünnt vorrätbig zu halten. Pharmacopoea Germanica B. lässt 65 Th. Gold in 260 Th. Königswasser auflösen, im Wasserbade eindampfen und mit 100 Th. Kochsalz zur Trockne

bringen. 65 Gold geben $100,3$ Au Cl^3 und würden sich $19,4$ Chlornatrium nebst Wasser zu $131,6$ des obigen Dochlorides vereinigen. Das Präparat ist demnach gemischt



das Gewicht des Gemenges beträgt also $212,2$ Th. und 100 Th. desselben enthalten 47 Th. Au Cl^3 entsprechend $30,6$ Th. Gold.

Ein solches Präparat, von der gelben Farbe des reinen Goldsalzes, ist mehr als dieses geneigt Wasser anzuziehen, ganz besonders, wenn versäumt wurde, reines Chlornatrium zuzusetzen und muss schon deswegen sorgfältig aufgehoben, sowie Rücksicht auf die leicht eintretende Reduction, welcher alle Goldsalze unterliegen, vor Staub geschützt werden. Dem Licht widersteht es in reinem Zustande sehr wohl.

Die gelbe, Lakmus röthende Lösung des Präparates färbt die Haut dauernd roth; durch die verschiedensten reducirenden wirkenden anorganischen und organischen Stoffe wird das Gold abgeschieden und bildet z. B. beim Kochen der verdünnten Lösung mit Oxalsäure einen zarten violetten Spiegel.

Ammoniak fällt aus der Lösung braungelbes Knochensalz $\text{Au}^2 \text{ O}^3 (\text{NH}^3)^4$, welches durch Schlag und Druck unter heftiger Verpuffung in Stickstoff, Wasser, Ammoniak und Metall zerlegt wird. Weder Kali und Natron, noch ihre Carbonate zeugen Niederschläge, weil das Oxyd $\text{Au}^2 \text{ O}^3$ sich den Alkalien gegenüber wie eine Säure verhält und lösliche Salze bildet. $\text{Au O}^2 \text{ K} + 3 \text{ O H}^2$ z. B. kann krystallisirt erhalten werden. Ebenso gibt die Goldlösung mit Magnesia die entsprechende braune, aber nicht in Wasser lösliche Verbindung (Au O^2) gemengt mit Hydroxyd (Goldsäure) $\text{Au} (\text{O H})^3$.

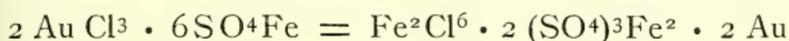
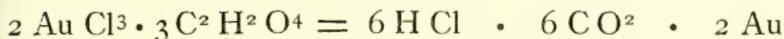
Kaliumsulfocyanat ruft in der Goldlösung einen gelbroth äusserst fein krystallinischen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder leicht verschwindet. Ammoniak erzeugt in dieser Lösung keinen Niederschlag mehr; setzt man Natriumsulfocyanat so färbt sich das Gemisch blau und lässt Gold fallen.

Das durch Schwefelwasserstoff erhaltene braunschwarze Schwefelgold ist in Cyankalium leicht löslich, wenig in Ammoniumschwefelammonium.

Jodkalium zu Goldlösung getropft, veranlasst die Abscheidung von Jod und gelbem Goldjodür Au J ; bei mehr Jodkalium bildet sich grünes Jodid Au J^3 und noch weiterer Zusatz von Jodkalium wirkt lösend; Schwefelkohlenstoff nimmt aus der Mischung viel Jod auf.

Bromkalium erzeugt keine Fällung, da Bromgold in Wasser leicht löslich ist.

Die *Prüfung* des Präparates hat sich hauptsächlich auf den Goldgehalt zu beziehen. Man reducirt zu diesem Zwecke Goldchlorid durch Einleiten von schwefeliger Säure oder erwärmt die mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung einer gewissen Menge von ungefähr 1 g des Salzes in 100 Th. Wasser mit einem Ueberschusse von Oxalsäure oder Eisenvitriol während einiger Stunden:



Nicht weniger gut eignet sich zur Abscheidung des Goldes die Auflösung von Choralhydrat, welche man mit Kali aufkocht; die Reduction erfolgt auf Kosten der vom Chloral (nach p. 11) gelieferten Ameisensäure.

Beim Glühen verliert das Natriumgoldchlorid nur schwer an Gold gebundene Chlor, so dass der Goldgehalt auf diese Art nicht leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Enthält das Präparat freie Säure, so erzeugt ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in der Nähe desselben Nebel.

Geschichte. Aurum potabile, Panacea auri, Tinctura solis, Essentia auri hiessen berühmte goldhaltige Arzneimittel, zu deren Bereitung während des Mittelalters bis in unsere Zeit zahlreiche Vorschriften gegeben wurden. Die meisten Präparate enthielten wohl Goldchlorid, einige jedoch Schwefelsalze des Goldes, z. B. die Auflösung von Schwefelgold in Schwefelkalium. Durch Zusatz von Aether, Alcohol, ätherischen Oelen musste das Gold aus diesen Präparaten bald abgeschieden werden.

Schon von BOERHAAVE (1732) und früher wurde die Darstellung kochsalzhaltigen Natriumgoldchlorides gelehrt; 1811 empfahl es J. A. CHESTIEN in Paris aufs neue gegen lymphatische Krankheiten und Syphilis, gegen welche die Goldpräparate auch früher gedient hatten.

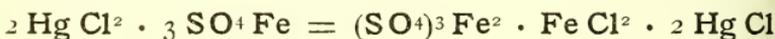
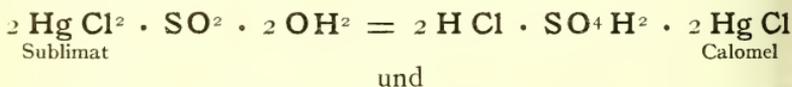
Krystallisirtes Goldchlorid hatte schon BASILIUS VALENTINUS beobachtet.

XXVIII. QUECKSILBERVERBINDUNGEN.

§ 282. QUECKSILBERCHLORÜR. CALOMEL. — HYDRARGYRUM CHLORATUM MITE.

Vorkommen. Unter dem Namen Hornquecksilber oder Quecksilberhornerz findet sich krystallisirtes Quecksilberchlorür als seltenes Mineral z. B. bei Moschel in der Pfalz

Bildung. Durch directe Vereinigung des kochenden Quecksilbers mit Chlor entsteht Calomel, aber gemengt mit Chlorid und je nach Umständen auch mit Metall. Er bildet sich ferner durch Einwirkung von schwefeliger Säure, Eisenvitriol (unter Mithülfe von Aetzlaug) und vieler anderer reducirender Mittel auf das Chlorid, z. B.



Ferner können Quecksilberoxydulnitratre durch Salzsäure oder Kochsalz zersetzt werden, aber dem niederfallenden Calomel mischen sich leicht basische Nitratre bei, so dass schon deswegen Quecksilberchlorür zu medicinischer Anwendung nicht auf diese Art dargestellt werden darf. Metallisches Quecksilber bildet bei anhaltendem Schütteln mit nicht überschüssigem Eisenchlorid Calomel (vergl. § 314).

Darstellung. Man reibt 4 Th. Sublimat und 3 Th. Quecksilber unter Befeuchtung mit Weingeist genau zusammen, trocknet das Pulver und unterwirft es der Sublimation im gläsernen Kolben. Auf 4 Sublimat würden eigentlich schon 2,95 Th. des Metalles genügen; der geringe Ueberschuss ist sehr zweckmäßig, um der vollständigen Reduction des Chlorides sicher zu sein und empfiehlt sich auch mit Rücksicht auf Verunreinigungen des Quecksilbers, welche in geringer Menge vorhanden zu sein pflegen. Das Pulver wird in dünner Schicht in einer im Sandbade stehenden Porzellanschale erhitzt, wodurch die Bildung des Calomels schon vollständig erfolgt, die letzteren Reste von Feuchtigkeit beseitigt werden und auch der etwaige unbedeutende Ueberschuss von Quecksilber entweicht, welcher den Calomel grau färben würde.

Dieses muss an einer Stelle vorgenommen werden, welche den Arbeiter gegen die schädlichen Dämpfe schützt; bei nur einiger Aufmerksamkeit lässt sich leicht diejenige Temperatur einhalten, welche zur Verdampfung des Quecksilbers, nicht aber zur Verflüchtigung des Calomels hinreicht. Die darauf folgende Sublimation des letztern wird aus dem Sandbade vorgenommen; bei richtiger Leitung derselben legt sich der Calomel in der obern Hälfte des Kolbens in dichten krystallinischen Krusten an, während weniger flüchtige oder feuerbeständige Verunreinigungen auf dem Boden liegen bleiben. Diese können sogleich nach dem Erkalten herausgeschüttelt werden, worauf es gelingt, den Calomel ohne Beschädigung des Kolbens zu lösen, wenn man ihm einige Zeit gewährt, um sich bei völligem Erkalten von der Glaswand etwas zurückzuziehen; an den Stellen, wo dieses nicht eintritt, hilft man im Gegentheil durch vorsichtiges rasches Erhitzen nach.

Der Calomel wird durch Zerreiben und Schlämmen mit Wasser in möglichst feines Pulver verwandelt und auf dem Filter mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen; das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden.

Von diesem Präparate ist der *Dampfcalomel* zu unterscheiden. Calomeldampf, durch einen starken erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum getrieben, verdichtet sich zu einem leicht krystallinischen äusserst zarten Pulver; war der Calomel frei von Chlorid und Metall, so wird auch das sublimirte Präparat allen Anforderungen genügen. Bei Anwendung von Wasserdampf mischt sich leicht Sublimat bei.

<i>Zusammensetzung.</i>	Hg 200,0	84,9
	Cl 35,5	15,1
	Hg Cl 235,5	100,0

Das spec. Gew. des Calomeldampfes ist bei 440° zu 8,2 oder 8,35 (Luft = 1) oder nahezu 118 (Wasserstoff = 1) gefunden worden. Will man Calomel $Hg^2 Cl^2$ schreiben, so wäre die Dampfdichte = 235, denn

2 Vol. Quecksilber	200,0
1 „ Chlor	35,5
1 Vol. $Hg^2 Cl^2$	235,5

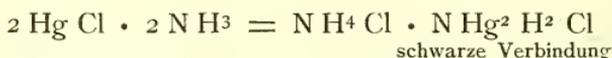
Dieser Widerspruch lässt sich durch die Annahme erklären, der Dampf des Calomels sei ein Gemenge von

1 Volum Quecksilber	100
mit 1 „ Quecksilberchlorid	135,5
2 Volumina Calomel	235,5
1 „ „	117,75

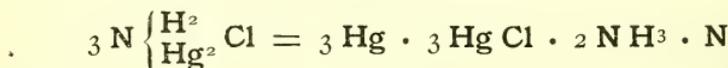
Dass der Calomel in der Glühhitze jedoch vollständig in jene Art zerfalle und beim Erkalten wieder hergestellt werde, ist keineswegs endgültig bewiesen.

Eigenschaften. Bei langsamer Abkühlung bildet der Calomeldampf leicht zerreibliche weisse Krystalle des quadratischen (tetragonalen) Systems von nahezu 7 spec. Gew., welche beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefern. Erfolgt die Verdichtung rascher, so erhält man faserig krystallinische Krusten von geringer Härte oder ein amorphes Pulver. Der Calomel ist ohne Geschmack, ohne Wirkung auf Lakmuspapier, unlöslich in Wasser und Alcohol. Beim Erhitzen färbt er sich gelb und verdampft, selbst in zugeschmolzenem Rohre, ohne vorher zu schmelzen. Bringt man befeuchtetes blaues Lakmuspapier in ein Röhrchen, aus welchem Calomeldampf mit grosser Lebhaftigkeit entweicht (am besten in der bei Salmiak § 209 angegebenen Art), so färbt es sich bald entschieden roth. Der Calomel gibt nachher an Wasser Spuren von Sublimat ab auch wenn dieses vor der Erhitzung nicht der Fall gewesen war.

Schüttelt man Calomelpulver mit Ammoniak, so entstehen Salmiak und ein schwarzes Pulver:

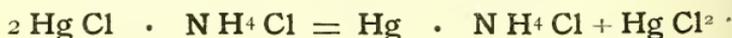


Letztere Verbindung, welche bei 80° ohne Veränderung getrocknet, sogar mit Wasser gekocht werden kann, ist als Salmiak aufzufassen, worin H² durch Hg² vertreten ist. In höherer Temperatur zerfällt sie wie folgt:



Die von jenem Quecksilbersalmiak abfiltrirte farblose ammoniakalische Flüssigkeit enthält noch viel Quecksilber und Chlor; sie wird durch Sodalösung erst in der Wärme getrübt und lässt mit Jodkalium oder Bromkalium versetzt alsbald ein weisses Krystallpulver fallen.

Mit Salmiak der Sublimation unterworfen, gibt der Calomel hauptsächlich zu folgender Umsetzung Veranlassung:



Das Doppelchlorid ist weniger flüchtig, als seine beiden

bestandtheile und sublimirt in Rhomboëdern, welche aus Wasser mit Krystallwasser anschiessen.

Durch ätzende Alkalien und alkalische Erden, auch durch die Carbonate des Kaliums, Natriums, Lithiums, nicht durch Carbonate (CO_3NaH oder CO_3KH) wird befeuchteter Calomel ebenfalls grau und schwarz; ebenso durch Magnesia ba. Von geringer Wirkung, selbst bei kurzem Kochen, sind die Carbonate des Baryums, Calciums, Strontiums.

Dieselbe Umwandlung des Calomels zu Oxydul wird auch begünstigt durch das Licht und die Gegenwart organischer Substanzen.

Salzsäure und Salpetersäure greifen schon in der Kälte an Calomel etwas an, weit weniger wirken Phosphorsäure und Schwefelsäure; durch Cyanwasserstoffsäure wird er mit grösster Leichtigkeit in Metall, Quecksilbercyanid, Sublimat und Salzsäure verwandelt. Auch durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel, wässrige Sulfüre und Phosphor wird der Calomel leicht angegriffen.

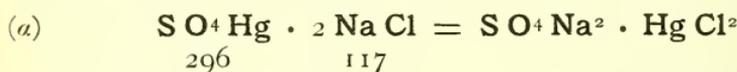
Manche Salze, vorzüglich die concentrirten Lösungen der Alaunsalze, vermögen ebenfalls den Calomel anzugreifen, so dass ein Quecksilbersalz im Filtrat nachzuweisen ist. Festes Thiochwefelsaures Natrium zersetzt schon beim Schütteln gelbverten Calomel, indem sich metallisches Quecksilber und schwarzes Schwefelquecksilber ausscheiden und die Masse durch das austretende Krystallwasser feucht wird; beim Erwärmen entwickelt sich schwefelige Säure. Erwärmt man Calomel gerade mit der Auflösung des Thiosulfates, so erhält man rothes Schwefelquecksilber.

Prüfung. Das Microscop kann wohl mancherlei fremdartige Substanzen im Calomel nachweisen, nicht aber mit Sicherheit darüber Aufschluss geben, ob derselbe z. B. durch Fällung dargestellt sei. Sublimirter, nicht auf das feinste zerriebener Calomel bietet unter Umständen dieselben Krystallformen dar, wie auf nassem Wege erhaltener. Er muss weiss, höchstens fast unmerklich gelblich aussehen, ohne Rückstand flüchtig sein, dabei weder Ammoniak noch Untersalpetersäure ausgeben und soll von Weingeist und Wasser, selbst bei mehrwöchentlichem Verweilen im Wasserbade, nicht angegriffen werden. Die Filtrate dürfen auch nach dem Aufkochen Lakmus nicht verändern und durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Enthielte der Calomel metallisches Quecksilber, so würde er bei kurzem Schütteln mit verdünnter Salpetersäure $1,09$ ein metallhaltiges Filtrat liefern.

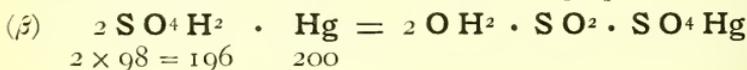
Geschichte. Calomel scheint in Europa im XVI. Jahrhundert bekannt geworden zu sein; Chinesen und Japaner verstanden ihn schon weit früher darzustellen. Die Vorschrift dazu gab um 1607 QUERCETANUS; CROLL, BEGUIN, SALA und andere Chemiker des XVII. Jahrhunderts bereiteten Calomel durch Sublimation des Chlorids mit Metall und nochmalige, häufig noch sechsmal wiederholte Sublimation des Präparates, für welches zahlreiche Benennungen üblich wurden, z. B. Aquila alba, Draco mitigatus, Mercurius dulcis, Panchymagogum mercurii, auch wohl einfach Mercurius sublimatus. Den wunderlichen Phantasienamen Calomel erhielt das Quecksilberchlorid von TURQUET DE MAYERNE. Auf nassem Wege vermittels schwefeliger Säure hatte vermuthlich schon BASILIUS VALENTINUS Calomel aus Sublimatlösung erhalten, N. LÉMERY durch Salzsäure oder Kochsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxydul. Letzterer erkannte, dass der Calomel mehr Quecksilber enthalte, als der Sublimat.

§ 283. QUECKSILBERCHLORID. SUBLIMAT. — HYDRARGYRUM BICHLORATUM CORROSIVUM.

Darstellung. Man unterwirft Quecksilbersulfat und Chlornatrium der Sublimation:



Das Sulfat bereitet man durch Auflösung des Metalles in heisser Schwefelsäure von mindestens 1,83 sp. G.:



196 Th. Säure sind enthalten in 212 Th. englischer Schwefelsäure; aber die Einwirkung derselben auf das Quecksilber erfolgt erst in einer Temperatur mit Lebhaftigkeit, bei welcher auch schon eine reichliche Verdampfung der Schwefelsäure stattfindet. Die letztere muss daher auf etwa 250 Th. vermehrt oder die Auflösung des Metalles durch Zusatz von Salpetersäure begünstigt werden; bei der Darstellung des Sublimates in grösserem Masstabe ist das Preisverhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure entscheidend. In jedem Falle wird das Sulfat abgedampft und zur Trockne gebracht; man überzeugt sich, dass die weisse krystallinische Salzmasse in Salzsäure ganz löslich ist, also weder Quecksilberoxydulsalz, noch me-

llisches Quecksilber beigemengt enthält. Wäre letzteres der Fall, müsste das Sulfat mit verdünnter Salpetersäure durchfeuchtet und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder zur Trockne gebracht werden. Das Sulfat des Quecksilberoxyds wird beim Erhitzen gelb und roth, zersetzt sich jedoch erst bei Rothglut in Sauerstoff, Schwefeldioxyd, Metall und Oxydulsalz, so dass es leicht rein und völlig trocken herzustellen ist. Man vermischt damit auf das genaueste die der Gleichung (a) entsprechende Menge scharf getrocknetes Kochsalz und unterwirft die zuvor schon erwärmte Masse in gläsernen Kolben der Sublimation in der bei Calomel (§ 282) angegebenen Weise. Die Temperatur kann hierbei weit niedriger bleiben, da der Sublimat viel leichter verdampft. Das fein zerriebene Präparat wird, obwohl am Lichte weniger empfindlich, als viele andere Quecksilberverbindungen, doch ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt.

Zusammensetzung.

			Dampfdichte		
			Wasserstoff = 1, Luft = 1		
Hg	200	73,8	1 Vol. Hg	100	6,03
2 Cl	71	26,2	1 „ Chlor	<u>35,35</u>	<u>2,45</u>
1 M ^g Cl ²	<u>271</u>	<u>100,0</u>	1 Vol. Sublimat	135,5	9,38

Eigenschaften. Aus Weingeist oder Salzsäure krystallisirt der Sublimat in wohl ausgebildeten Formen des rhombischen Systems; sublimirt bildet er rein weisse, durchscheinende, weder beim Erhitzen noch beim Zerreiben gelbe Krystallkrusten. spec. Gew. = 5,3.

Der Sublimat schmilzt in der Weingeistflamme bei 265° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit und krystallisirt beim Erkalten wieder; er siedet bei ungefähr 300°. Kupfer, nicht über Gold bedeckt sich im Sublimatdampfe mit Amalgam. Tagelang bei Wasserbadtemperatur verweilend, sublimirt das Quecksilberchlorid reichlich in langen spröden Krystallnadeln.

Es wird bei 17° von 18 Th. Wasser zu einer sauer reagirenden, widerlich „metallisch“ schmeckenden Flüssigkeit gelöst. Durch Zusatz von Chlornatrium lässt sich die saure Reaction aufheben; eine Sublimatlösung, welche in 40 000 Th. nur noch 1 Th. des Salzes enthält, schmeckt und reagirt kaum noch wahrnehmbar, wird auch durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt. Bei 100° genügt das doppelte Gewicht Wasser zur Auflösung des Sublimats; er erfordert bei 17° nur 2,5 Th. Weingeist von 0,830 sp. G. und 4 Th. Aether zur Lösung. In Salzsäure und Salpetersäure löst sich der Sublimat reichlicher als in Wasser und wird selbst beim Kochen mit diesen Säuren oder mit concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt.

Ammoniak verhält sich zu Quecksilberchlorid, wie bei dem Weissen Präcipitat (§ 289) angegeben. Aetzendes Natron und Kali sowie ihre Carbonate fallen aus Sublimatlösung gelbes Oxyd, Bicarbonate (§ 227 und § 250 p. 688), anfangs weissliches, dann röthliches Oxychlorid. Carbonate des Baryums und Calciums, mit gesättigter Sublimatlösung geschüttelt, wirken in der Kälte wenig, liefern aber beim Erwärmen braunes Oxychlorid, was durch Magnesia alba schon in der Kälte erfolgt. Auch Quecksilberoxyd mit Sublimat trocken zusammengerieben oder mit der Lösung geschüttelt, verwandelt denselben in Oxychlorid.

Sublimat wird durch die verschiedensten organischen und anorganischen Substanzen in Calomel übergeführt, was namentlich in ersterem Falle (Zucker, Brechweinstein, Ameisensäure, Weingeist) durch das Licht sehr begünstigt wird. Mit Natriumthiosulfat trocken zusammengeriebener Sublimat entwickelt schon in der Kälte schwefelige Säure, indem Calomel entsteht, welcher durch grössere Mengen des Salzes in schwarzes, beim Erwärmen rothes Schwefelquecksilber übergeht.

Die wässerige Sublimatlösung verhält sich zu manchen Reagentien anders als die entsprechenden Sauerstoffsalze (Mercurisalze, Hydrargyrisalze); die Verbindung des Chlors mit dem Quecksilber ist weniger leicht aufzuheben, wie folgende Beispiele zeigen:

	Bei 17° gesätt. wäss. Subl.Lösung	Quecksilber-nitratlösung Mercurinitr.	Sulfat i. verd. Schwefels. Mercurisulf.
gibt in der Kälte mit			
Calciumcarbonat	keine Veränderung	rothbraunen Niederschlag	gelblichen N.
Oxalsäure, in 10 Wasser	keinen N.	weissen N.	weissen N.
Gerbsäure, 1 in 5 Wasser	keinen N.	rothbraunen Niederschl.	nach kurzer Zeit gelbl. N.
Kaliumbichromat, 1 in 10	keinen N.	rothen N.	keinen N.
Kaliumsulfocyanat, 1 in 10	keinen N.	schön kryst. in warmem Wass.lösl.N.	keinen N.
Natriumphosphat, 1 in 10	keinen N.	weissen N.	weissen N.

Quecksilbercyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in Wasser verhält sich zu Oxalsäure und Kaliumsulfocyanat wie die Sauerstoffsalze, wird jedoch durch Ammoniak nicht gefällt.

Silber, Antimon, Arsen, Wismut, Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, nicht aber Gold, entziehen der Sublimatlösung Chlor und liefern Chloromel oder metallisches Quecksilber.

Hühnereiweiss fällt noch aus sehr verdünnter Sublimatlösung einen Niederschlag, der in überschüssigem Eiweiss und in Haloïdsalzen, doch nicht in Sublimat, löslich ist und durch längeres Auswaschen von Chlor befreit werden kann, aber quecksilberhaltig bleibt. Er entsteht daher nicht in den Haloïddoppelsalzen des Quecksilbers. Dergleichen meist gut krystallisirende Verbindungen geht der Sublimat mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium in manigfachen Verhältnissen ein.

Prüfung. Vollkommen weisser, ohne Rückstand leicht verdampfender Sublimat, welcher in den angegebenen Flüssigkeiten löslich ist, kann nicht leicht Unreinigkeiten enthalten. Nicht überflüssig ist die Prüfung auf Arsenigsäure-Anhydrid, welches in einfachster Weise mit Ammoniak ausgezogen werden kann.

Geschichte. Schon GEBER gab eine umständliche Vorschrift zur Darstellung des Sublimats mittelst calcinirtem Eisenvitriol, Kochsalz, Alaun und Salpeter, welche ALBERTUS MAGNUS durch Weglassung der beiden letztern Salze vereinfachte. Zur Zeit des BASILIUS VALENTINUS wurde Sublimat in Venedig brikmässig bereitet, später in Holland. Die Darstellung desselben aus Sulfat und Kochsalz lehrte KUNKEL 1716. In früherer Zeit vermuthete man Vitriolöl in Sublimat, obwohl BASILIUS VALENTINUS bereits Salzsäure darin annahm. Auch Arsen erletzt man der Giftigkeit wegen für einen Bestandtheil des Sublimats. Er wird seit 1717 innerlich gebraucht.

284. QUECKSILBERJODÜR. — HYDRARGYRUM JODATUM FLAVUM.

Darstellung. 454 Th. Quecksilberjodid werden mit 200 Theilen Quecksilber unter Befeuchtung mit wenig Weingeist auf das genaueste zusammengerieben, getrocknet und in einem dünnwandigen Kolben über der Weingeistflamme unter fortwährendem Umschwenken rasch erhitzt, bis das anfangs dunkel öthlich schwarze Pulver schön zinnoberroth wird und beim

Erkalten gelbe Farbe annimmt. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wird, doch ohne das Präparat zum Schmelzen zu bringen, desto dunkler violett wird es und desto reiner gelb zeigt es sich in der Kälte. Schmilzt man es in gelindeste Wärme, so sublimiren sich schöne Krystallblättchen, gelangt aber das Jodür ins Sieden, so verdampft Quecksilberjodid während metallisches Quecksilber, welches weit weniger flüchtig ist, zurückbleibt.

Das Jodür lässt sich auch auf andere Art erhalten, z. B. durch Zusammenreiben von 127 Th. Jod und 200 Th. Quecksilber, was jeweilen nur in geringer Menge und unter Benetzung mit Weingeist zu geschehen hat, um die heftige Wärmeentwicklung zu mässigen, wodurch Jod verjagt würde.

Zunächst bildet sich das rothe Jodid; erst beim Abdunsten des Weingeistes entsteht auch Jodür, dessen gelbe Farbe durch das noch unverbundene Quecksilber einen grünen Schein erhält, weil das Metall selbst in sehr dünner Schicht bläulich aussieht. Durch anhaltendes Reiben dieses Gemenges von Metall, Jodür und Jodid kann allmählich die völlige Umwandlung desselben in ziemlich rein gelbes Jodür erreicht werden. Die Temperatur des Wasserbades führt diesen Farbenübergang sehr bald herbei, mehr aber noch das in oben angegebener Weise ausgeführte „Gelbbrennen“ des Präparates.

Calomel wird durch die entsprechende Menge Jodkalium in gesättigter wässriger Lösung in Jodür verwandelt, ebenso wird Jodür aus Auflösungen von Quecksilberoxydulsalzen durch Jodkalium oder Jodeisenlösung gefällt. Doch ist es nicht leicht, die Zersetzung des Calomels vollständig durchzuführen und im zweiten Falle mischen sich leicht basische Salze bei.

Das in dieser oder jener Art bereitete Quecksilberjodür muss durch kurze Digestion mit verdünnter Salpetersäure (1,08) von Metall und durch wiederholtes Ausziehen mit warmem Weingeist von Jodid befreit und nach dem Trocknen im Dunkeln vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

<i>Zusammensetzung.</i>	Hg	200	61,2
	J	127	38,8
	Hg J	<hr/> 327	<hr/> 100,0

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet bei langsamer Sublimation in möglichst mässiger Hitze durchsichtige gelbe Kryställchen des quadratischen (oder tetragonalen) Systems, von 7,6 sp. G., welche mit denen des Calomels, in geometrischer Hinsicht auch mit denen des rothen Quecksilberjodids übereinstimmen.

Das pulverige Jodür ist ebenfalls gelb, sieht aber grünlich an, wenn etwas Metall beigemischt ist. Diese Farbe nimmt es rein gelbe Jodür einigermassen an, wenn man es mit ein wenig Quecksilber unter Befeuchtung mit Weingeist zusammenreibt; ein solches Gemenge wird zwar beim Erhitzen auch roth, sieht aber nach dem Erkalten immer grünlich aus. Auch entwickelt sich mit dem Eintreten krystallinischer Structur die gelbe Farbe des Jodürs mehr und mehr. Es beginnt schon bei 70° rothe Farbe anzunehmen, welche bei 200° sehr dunkel violett wird; bei 220° erweicht es und schmilzt bei 290°. Ueber 300° verdampft es bei langsamer Erwärmung, am besten in möglichst flachem Kolben, ohne merkliche Zersetzung. Rasch und stark erhitzt zerfällt ein Theil des Jodürs in Metall und Jodid, welche sich beim Erkalten nicht wieder vereinigen. Gleichzeitig scheint auch etwas Oxyjodür zu entstehen.

Das Quecksilberjodür ist weniger beständig als das Chlorür. An Lichte bedeckt es sich bald, im Sonnenschein fast augenblicklich mit einer schwarzen Schicht von reducirtem Metall, langsamer im Dunkeln. Durch Jodwasserstoffsäure wird das Jodür in Metall und Jodid zerlegt, welches letztere sich in der Säure löst. Ebenso wirkt Jodkaliumlösung. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Quecksilberjodür nur wenig an; heisse Salpetersäure liefert beim Erkalten weisse Krystalle $(\text{NO}_3)_2\text{Hg} + \text{HgJ}_2$, welche mit Wasser in Jodid und Nitrat zerfallen.

Schüttelt man Quecksilberjodür mit Ammoniak, so geht Jodid in Lösung und das zurückbleibende schwarze Gemenge von Metall und Jodür zeigt nach dem Abdunsten des Ammoniaks auffallend grüne Farbe. Erwärmt man das Jodür mit Ammoniak, so krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrate die wenig haltbare weisse Verbindung $\text{HgJ}_2 + \text{NH}_3$, welche leicht Ammoniak verliert. Gesättigte Auflösung von Natriumthiosulfat zerlegt das Jodür in Metall und Jodid; aus dem farblosen Filtrate beginnt sich bei 70° schon dunkel rothes Schwefelquecksilber abzuscheiden.

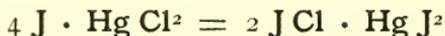
Prüfung. Das Präparat muss ohne Rückstand flüchtig sein. Wasser, Weingeist oder warme verdünnte Salpetersäure (108 sp. G.), mit Quecksilberjodür kurze Zeit geschüttelt, müssen Filtrate liefern, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gebildet werden; Weingeist und Wasser dürfen dabei auch bei kurzem Aufkochen nicht saure Reaction annehmen. Salpetersäure wird erkannt, indem man das Jodür mit viel concentrirter Schwefelsäure schüttelt und an ihre Oberfläche, nachdem sie wieder klar geworden, gesättigte Eisenvitriollösung treten lässt. In Rücksicht auf die geringe Haltbarkeit des Präparates ist

ein grösserer Vorrath desselben unstatthaft; oberflächlich schwarz gewordenes Jodür kann wieder gelb „gebrannt“ und durch Weingeist von Jodid befreit werden.

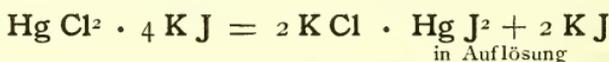
§ 285. QUECKSILBERJODID. — HYDRARGYRUM BIJODATUM RUBRUM.

Vorkommen. Das angeblich in Mexico aufgefundene Quecksilberjodid scheint durch Selenquecksilber gefärbtes Chlorür gewesen zu sein.

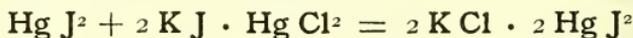
Bildung. 2 Atome Jod vereinigen sich unter starker Erhitzung beim Zusammenreiben mit 1 At. Quecksilber. Wie aus den Erörterungen bei Quecksilberjodür hervorgeht, entsteht das Jodid leichter und ist beständiger als ersteres. Aus den Auflösungen der Hydrargyriverbindungen, mit Ausnahme des Cyanids, wird durch Jodmetalle Quecksilberjodid gefällt. Bei 250° vermag das Jod selbst dem Sublimat das Metall zu entreissen:



Lässt man Sublimatlösung in überschüssiges Jodkalium fallen, so entsteht ein Niederschlag von Quecksilberjodid, der sich beim Umschütteln auflöst:



Fügt man noch ebensoviel Sublimat bei, so scheidet sich alles Quecksilber als Jodid aus:



Darstellung. Nach den beiden vorhergehenden Gleichungen sind erforderlich 271 Th. Sublimat und 332 Jodkalium; in runder Zahl 4 Th. Hg Cl^2 , gelöst im zwanzigfachen Gewichte Wasser, und 5 Th. K J im doppelten Gewichte Wasser. Statt des Jodkaliums kann auch Eisenjodür dienen. Beim Zusammengiessen fällt das Jodid als amorphes Pulver nieder, welches nach dem Auswaschen getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt wird.

Man erhält das Jodid krystallinisch, wenn man zu 20 Th. Quecksilber, welche mit 200 Th. Weingeist geschüttelt werden, allmählich 25,4 Th. Jod, oder soviel einträgt, dass zuletzt auch bei gelindem Erwärmen keine Entfärbung mehr eintritt. Das noch im Weingeist gebliebene Jodid kann mit Wasser ausgefällt oder

durch Abdestilliren des Alcohols schön krystallisirt gewonnen werden. Beim Zusammenreiben des Metalles mit Jod, selbst unter Befeuchtung mit Weingeist, bildet sich ein jodürhaltiges Präparat, das allerdings durch Erhitzen verbessert werden kann.

Zusammensetzung:

Hg	200	44,1
2 J	254	55,9
Hg J ²	454	100,0

		Dampfdichte	
		Wasserstoff = 1, Luft = 1	
1 Vol. Hg	100	6,93	
1 „ Jod	127	8,70	
1 Vol. Jodid	227	15,63	

Eigenschaften. Aus heiss gesättigten Auflösungen des Quecksilberjodids in Aceton, Eisessig, absolutem Alcohol, Amylcohol, Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. erhält man prachtvoll runde, oft octaëdrische Krystalle des tetragonalen Systems von 1,2 bis zu 6 sp. G. Bis ungefähr 140° erhitzt, verändern sie sich nicht, nehmen aber in höherer Temperatur gelbe Farbe an und schmelzen bei 238° zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche auffallend weniger dunkel aussieht, als das Jodür Hg J. Zugleich beginnt die Verdampfung des Jodids, welches sich unzersetzt, aber in gelben Kryställchen an den Glaswänden verflüchtigt. Diese nehmen in der Kälte wieder die rothe Farbe an, was rasch durch die ganze Masse und unter geringer Erwärmung stattfindet; durch Reibung kann man diese Farbenänderung befördern.

Die aus den oben genannten Auflösungen niederfallenden runden Krystalle, z. B. aus der Eisessig-Lösung, sind häufig von gelben begleitet. Aus heissem entwässertem Glycerin krystallisirt das Quecksilberjodid gelb, seine Lösung in Aceton und Alcohol wird durch Wasser gelb gefällt, ebenso bildet sich im ersten Augenblicke gelbes Jodid, wenn Jodkalium und Sublimat in wässriger Lösung gemischt werden. Die gelben Krystalle des Jodids gehören dem rhombischen System an; die Lupe lässt die rautenförmigen gelben Blättchen leicht von den rechtwinkeligen rothen unterscheiden. Bei dem Uebergange von gelben in die rothe Farbe können auch wohl einzelne rothe Krystalle rhombische Formen behalten. Dieses lässt sich z. B. sehr gut mit Hülfe von Glycerin beobachten; sättigt man dasselbe bei etwa 200° mit rothem Quecksilberjodid, so krystallisiren bei langsamer Abkühlung sehr blassgelbe rhombische Blättchen heraus und das Microscop zeigt da und dort auch ganz gleich geformte von rother Farbe, also Pseudomorphosen, deren Menge sehr langsam zunimmt. In heissem Amylalcohol,

Aceton, Schwefelkohlenstoff sind die gelben Jodidkrystalle leichter löslich, als die rothen; nach dem Erkalten bilden sich wieder gelbe, in einigen Stunden roth werdende Krystalle.

In Wasser ist das Quecksilberjodid so wenig löslich, das bei Siedhitze ablaufende Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur eben braun gefärbt, nicht gefällt wird. Von Auflösungen der Haloïdsalze, besonders auch von Salmiak, wird das Jodid reichlich gelöst.

Durch Ammoniak wird es in ein braunes Gemenge von $\text{NH}^2(\text{Hg-O-Hg})\text{J}$ und $\text{Hg J}^2\text{NH}^3$ (oder $\text{N}^2\text{H}^6\text{Hg J}^2 + \text{Hg J}^2$) verwandelt, beim Erwärmen geht letztere Verbindung nebst Jodammonium in Lösung und liefert bei langsamer Abkühlung grosse weisse Krystallblätter, welche an der Luft bald wieder zu äusserst lebhaft glänzenden Körnern von Jodid werden.

Mit wässrigem Kali oder Natron geschüttelt, wird das Quecksilberjodid in der Kälte zum grössern Theil gelöst, zum Theil in gelbrothes Oxyjodid verwandelt. Beim Erwärmen fällt rothes Oxyd aus dem farblosen Filtrat. Weingeistiges Alkali liefert eine gelbe Lösung, aus welcher besonders beim Erwärmen gelbes Quecksilberoxyd niederfällt.

Die geringste Menge von Traubenzucker, Milchzucker oder arseniger Säure, welche der Lösung des Quecksilberjodids in Aetznatron oder Soda zugesetzt wird, veranlasst Abscheidung von Quecksilber, was bei Gegenwart von Rohrzucker nicht erfolgt.

Am Lichte zersetzt sich das Jodid weit weniger, als das Jodür Hg J .

Prüfung. Das Quecksilberjodid muss beim Erhitzen auf mehr als 150° vollkommen gelb werden und sich in höhere Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen. Mit heissem Weingeist muss es eine farblose, nicht sauer reagirende Lösung geben, welche beim Erkalten den grössten Theil des Jodids auskrystallisiren lässt; das Filtrat wird durch Ammoniak nur braun gefärbt, nicht gefällt.

Das Quecksilberjodid muss von 200 Th. kochender Sodalösung (1 in 2 Wasser) aufgenommen werden; beim völligen Erkalten dieser Auflösung scheidet sich erst rothes, dann gelbes Jodid ab, letzteres allmählich ebenfalls in roth übergehend. Das alkalische Filtrat enthält alsdann kein Quecksilber mehr. Von gesättigter Natriumthiosulfatlösung wird das Quecksilberjodid in der Kälte sehr reichlich aufgelöst; beim gelinden Erwärmen scheidet sich rothes, beim Kochen schwarzes Schwefelquecksilber, gemengt mit Jodür und Metall, ab. Kaltes oder heisses Wasser, Essigsäure (1,040) dürfen aus dem Präparat nichts aufnehmen.

Geschichte. Gelbes und rothes Quecksilberjodid wurden 13 von COLIN dargestellt.

286. SCHWEFELQUECKSILBER. ZINNOBER. — HYDRARGYRUM SULFURATUM RUBRUM.

Vorkommen. Vergl. Quecksilber § 10. Als Farbmaterial ent nur fabrikmässig erhaltener Zinnober.

Darstellung. Man sublimirt ein genau gemischtes Gemenge von Schwefel mit dem sechsfachen Gewichte Quecksilber aus eisernen Gefäßen in irdene Vorlagen. Durch Zusatz von 1 pC Schwefelantimon $Sb S_3$, welches unverändert zurückbleibt, wird das Feuer des Zinnobers erhöht.

Statt das schwarze, durch Zusammenreiben seiner Bestandtheile entstehende Schwefelquecksilber zu sublimiren, kann man es auch durch Digestion mit Lösungen von Schwefelammonium oder alkalischer Schwefelmetalle die rothe Farbe geben. Zu diesem Zwecke reibt man 100 Th. Quecksilber mit 38 Th. Schwefel trocken zusammen, rührt 25 Th. Aetzkali in 150 Th. Wasser dazu und erhält den Brei einige Stunden auf 45° , bis sich das feurigste Roth entwickelt, worauf man das Gemenge noch längere Zeit in niedrigerer Temperatur rührt, endlich mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit abgiesst, den Zinnober auswascht, trocknet und fein zerreibt.

Auch durch vorsichtige Erwärmung von Quecksilbersalzen oder Quecksilberoxyd mit Natriumthiosulfatlösung kann man ohne rothes Schwefelquecksilber erhalten; bei längerer Einwirkung mischt sich leicht die schwarze Form bei.

<i>Zusammensetzung.</i>	Hg	200	86,2
	S	32	13,8
	Hg S	<u>232</u>	<u>100,0</u>

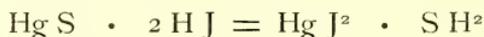
Die Dampfdichte des Schwefels ist bei $1000^\circ = 32$, woraus sich für den Dampf des Schwefelquecksilbers ergeben würde:

Hg	100
S	<u>32</u>
	132

Die durch Wägung = 78 (Wasserstoff = 1) gefundene Dampfdichte weicht in noch nicht aufgeklärter Weise von der Rechnung ab.

Eigenschaften. Recht deutliche Krystalle lassen sich künstlich nicht leicht erhalten; auch die in der Natur vorkommenden rhomboëdrischen Formen des hexagonalen Systems, von nahezu 8 sp. G., sind selten gut ausgebildet. Aus der Lösung des Zinnober in Schwefelkalium, auch bei der Sublimation des selben, bilden sich gelegentlich messbare Kryställchen oder doch krystallinische, sehr leicht zerreibliche Krusten. Fein gemahlen ist der Zinnober ein je nach der Darstellung in etwas verschiedenen Farbenstufen auftretendes rothes Pulver, das bei 250° braun, in höherer Temperatur schwarz wird und beim Erkalten schwarz bleibt oder bei noch lebhafterer Erhitzung wieder roth wird. Ueber der einfachen Weingeistflamme erweicht er im Glasrohr ohne zu schmelzen und sublimirt sehr langsam, indem sich ein schwarzes Gemenge von Schwefelquecksilber, Metall und Schwefel verdichtet und etwas schwefelige Säure entweicht. In höherer Temperatur bei Luftabschluss sublimirter Zinnober bildet nach der Abkühlung schön rothe Krystallkrusten. Bei vollem Luftzutritte verbrennt der Schwefel des Zinnober zu SO_2 (vergl. Quecksilber § 10).

Aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal im Sonnenscheine, büsst der Zinnober wenigstens an der Oberfläche die rothe Farbe ein; verschiedene Sorten desselben zeigen in dieser Hinsicht abweichendes Verhalten. Fein gepulverte Metalle, die unter kochendem Wasser auf Zinnober einwirken, z. B. Kupfer, Zink, Eisen, Zinn, auch Antimon, entziehen demselben den Schwefel. Schon mit Wasser auf Messing oder Kupfer geriebener Zinnober schwärzt (amalgamirt) die blanke Oberfläche der erstern. Bei Gegenwart von Zink und wässriger Säure verliert das Schwefelquecksilber den Schwefel in Form von SH_2 ; ebenso wirkt concentrirte Jodwasserstoffsäure:

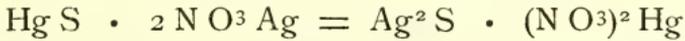


Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird Sulfat SO_4Hg gebildet und Schwefeldioxyd und Schwefel abgeschieden. Kochende Salpetersäure von 1,4 zersetzt den Zinnober nicht, wohl aber wird er in geschlossenem Rohre bei 120° von derselben rasch gelöst. Königswasser liefert schon in der Kälte unter Schwefelabscheidung Chlorid und Schwefelsäure.

Von Schwefelkalium und Schwefelnatrium wird der Zinnober bei Gegenwart von ätzendem Alkali zu Sulfosalzen gelöst, von denen z. B. $\text{Hg S.K}^2\text{S} + 5 \text{OH}^2$ und $(\text{Hg S})^2\text{K}^2\text{S}$ krystallisirbar sind. Durch Wasser und Säuren, auch Schwefelwasserstoff, wird aus denselben schwarzes amorphes Schwefelqueck-

er abgeschieden; wenn jedoch die Auflösung dieser Schwefel-
ze langsam Kohlensäure anzieht, so krystallisiren auch wohl
inkelrothe hexagonale Prismen von Zinnober heraus.

Ammoniak greift den Zinnober nicht an, tropft man Silber-
rat (3 in 200 Wasser) dazu, so erhält man schwarzes
Schwefelsilber und salpetersaures Quecksilber:



Prüfung. Der Zinnober muss sich mittelst des Wein-
gläpchs im Reagensrohr ohne Rückstand verflüchtigen
sen; zur Sublimation von 1 Decigramm sind leicht schon
eige Minuten erforderlich. Erwärmte Natronlauge von 1,33
s G., welche mit fein zerriebenem Schwefelquecksilber geschüt-
tt wird, darf auf Zusatz von Salzsäure weder Schwefelantimon
ch Schwefelarsen fallen lassen. Warme Salpetersäure von
1 sp. G. soll nach Digestion mit dem Zinnober im Wasser-
de keinen Abdampfungsrückstand liefern, was z. B. bei Ver-
schung mit Mennige der Fall wäre; diese würde auch beim
ergießen mit Salzsäure Chlorentwicklung veranlassen.

Quecksilberjodid wird durch Ausziehen mit Weingeist und
r. Ammoniak erkannt (vergl. § 285 p. 784).

Geschichte. Unter Kinnabari scheint THEOPHRAST wohl
rothes Schwefelquecksilber verstanden zu haben, später wurde
e aber mit Minium und mit dem Drachenblutharze aus Socot-
t. zusammengeworfen. Letzteres führt z. B. bei DIOSCORIDES
n Namen Kinnabari, welchen PLINIUS auch auf die Mennige
zog. Rothes Schwefelquecksilber diente im Alterthum in der
Merei; die Araber, z. B. GEBER, hatten dafür die eigentlich
ier Sprache fremde, nicht erklärte Bezeichnung Usifur, welche
ch in der mittelalterlichen Pharmacie Deutschlands vorkommt.
BERTUS MAGNUS und THEOPHILUS waren mit der Sublimation
s Zinnobers vertraut; er wurde damals in Venedig fabrik-
nssig dargestellt. Die Bildung desselben beim Schütteln von
EYLE's flüchtiger Schwefeltinctur (Schwefelammonium) mit
Quecksilber war zwar 1687 schon wahrgenommen worden,
er die practische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege
vrde erst 1797 durch KIRCHHOFF angegeben. Den endgültig-
n Beweis, dass darin kein Sauerstoff vorhanden sei, lieferten
FOUST (1801) und SÉGUIN 1814.

§ 287. SCHWARZES SCHWEFELQUECKSILBER. — HYDRARGYRUM SULFURATUM NIGRUM.

Vorkommen. Neben dem Zinnober findet sich, wiewohl selten, auch schwarzes erdiges Schwefelquecksilber in der Natur.

Bildung. Beim Zusammenreiben der beiden Elemente entsteht nur Hg S , und zwar unter geringer Wärmeentwicklung wenn 1 Atom von jedem genommen wird; die Verbindung $\text{Hg}_2 \text{S}$ ist nicht darstellbar. Das auf nassem Wege aus Quecksilbersalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumsulfat hingegen liefert auf nassem Wege rothes Schwefelquecksilber, das sich in der Wärme allerdings leicht schwarz. Zinnober geht bei mässiger Erhitzung in die schwarze Form über.

Darstellung. Zum officinellen Gebrauche pflegt nicht sowohl das schwarze amorphe Schwefelquecksilber in reiner Form zu dienen, als vielmehr die durch Zusammenreiben gleicher Gewichtstheile gereinigten Schwefels und Quecksilbers bei gelinder Erwärmung sehr leicht entstehende Verbindung Hg S gemengt mit Schwefel. Die Vereinigung des Metalles mit der Schwefel wird durch Zusatz einer sehr geringen Menge Ammoniak beschleunigt. Das Präparat wird alsdann ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. In chemischer Hinsicht verhält sich das schwarze Schwefelquecksilber, von dem Schwefelüberschuss abgesehen, wie das rothe, nur ist es leichter zersetzbar.

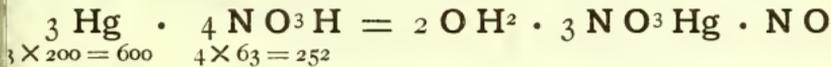
Prüfung. Man zieht durch wiederholtes Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff beigemischten Schwefel aus, wägt den Rückstand und untersucht ihn wie den Zinnober. Zum Zweck genauerer Beurtheilung wird dieser Rückstand in der erforderlichen Menge Königswasser gelöst und das Metall vermittlest phosphoriger Säure aus der stark concentrirten, dann wieder sehr verdünnten Lösung als Calomel ausgefällt, getrocknet und gewogen. Phosphorige Säure erhält man nach p. 535. — An Salpetersäure von 1,2 sp. G. darf das Präparat kein Quecksilber abgeben.

Geschichte. Schwarzes Quecksilbersulfid, *Aethiops mineralis. mercurialis*, wurde zu Anfang des XVII. Jahrhunderts von

TRQUET DE MAYERNE durch Zusammenreiben der Elemente in der Wärme dargestellt. Dass der Zinnober beim Erhitzen schwarz werde, wurde zu Anfang des XVIII. Jahrhunderts hervorgehoben. LUDOLF stellte 1752 schwarzes Schwefelquecksilber auf nassem Wege dar und 1757 wurde es als *Pulvis benoticus* zu arzneilicher Anwendung empfohlen.

§ 88. QUECKSILBEROXYDULNITRAT. — HYDRARGYRUM NITRICUM OXYDULATUM.

Darstellung. Man übergiesst 3 Th. gereinigtes Quecksilber in der Kälte mit 4 Th. Salpetersäure von 1,185 sp. G., erwärmt nach einigen Tagen die Flüssigkeit sehr gelinde, nur ein bis zur Auflösung der Krystalle, giesst von dem noch übrigen Quecksilber ab und lässt das Nitrat in der Kälte krystallisiren. Die Auflösung erfolgt unter Entwicklung von Stickoxyd, das sich alsbald zu Untersalpetersäure oxydirt:



252 Th. N O³ H sind enthalten in 840 Th. der erwähnten Salpetersäure; selbst ohne den geringen Ueberschuss von Quecksilber, den das obige Verhältniss darbietet, entsteht in der Kälte doch nur Oxydulsalz.

Da grössere Krystalle viel Mutterlauge einschliessen können, so ist es zweckmässig, durch nochmalige Auflösung derselben in möglichst wenig warmem Wasser (nöthigenfalls unter Zusatz von wenig Salpetersäure, um eine klare Lösung zu erhalten) und Umrühren während des Erkaltens möglichst kleine Krystalle darzustellen, welche nach dem Abtropfen auf einer reinen porösen Thonplatte getrocknet werden. Verweilt die Lösung längere Zeit in Berührung mit Quecksilber, so bilden sich basische Salze und beim Erwärmen Oxydnitrat.

Zusammensetzung.

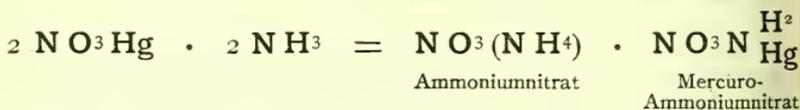
N O ³ Hg	262	93,5
O H ²	18	6,5
N O ³ Hg + O H ²	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 280	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100,0

Eigenschaften. Dieses neutrale oder normale Hydrargyronitrat krystallisirt in oft sehr grossen monoklinischen Tafeln oder Säulen, erstere oft von rhomboëdrischem Aussehen. An trockener Luft verwittern sie leicht, schmelzen bei 70°, geben dem Wasser ab und zerfallen: $2 \text{ N O}^3 \text{ Hg} = 2 \text{ Hg O} \cdot \text{N}^2 \text{ O}^4$.

In ungefähr gleich viel warmem Wasser löst sich das Salz klar, jedenfalls erfolgt dieses nach Zusatz von etwas Salpetersäure. Durch mehr Wasser wird es zersetzt in das herausfallende basische Salz $\text{NO}^3\text{Hg} + \text{Hg}(\text{OH})$ oder $\text{Hg}^2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NO} \end{cases}$ von gelber Farbe, während saures Nitrat gelöst bleibt. Diese Flüssigkeit, sowie das normale (oder basische) Salz selbst, gelöst in 1 Th. Salpetersäure von 1,185 sp. Gew. und 2 Wasser (das MILLON'sche Reagens darstellend), ertheilt Proteinstoffen eine rothe Färbung, welche sich z. B. auch auf der Haut einstellt, wo sie von der Salzlösung befeuchtet wird, nicht auf Papier. In Folge der Reduction des Nitrates zu Metall werden die gerötheten Hautstellen bald schwarz.

Sorgfältig getrocknetes, von Mutterlauge freies Hydrargyronitrat, welchem für sich saure Reaction zukommt, liefert mit Kochsalzlösung Calomel und eine neutrale Lösung $\text{NO}^3\text{Hg} \cdot \text{NaCl} = \text{HgCl} \cdot \text{NO}^3\text{Na}$.

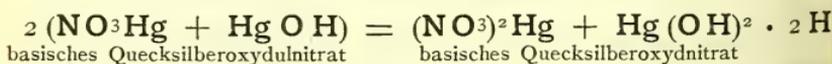
Die verdünnte Auflösung des Quecksilberoxydulnitrates gibt mit Ammoniak einen schwarzen amorphen Niederschlag, den sogenannten *Mercurius solubilis Hahnemanni*, im wesentlichen folgender Gleichung entsprechend:



Der Niederschlag ist das Nitrat eines Ammoniums, worin 2 Atome einwerthigen Quecksilbers an Stelle von 2H getreten sind; er ist in Essigsäure ganz oder doch grösstentheils löslich.

Das Hydrargyronitrat nimmt in Lösung leicht Sauerstoff auf und geht in Oxydsalz über, was langsamer erfolgt oder verhindert wird, wenn man die Flüssigkeit über metallisches Quecksilber stehen lässt.

Prüfung. Mit wenig warmem Wasser muss das Salz ohne Abscheidung von Quecksilber oder Oxyd eine klare Lösung geben. Ein derartiger Niederschlag würde durch Anwesenheit basischen Oxydulsalzes bedingt sein, welches durch heisses Wasser in basisches Oxydsalz und Metall zerlegt wird:



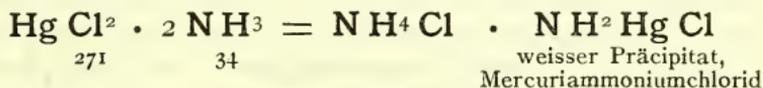
Bei weiterer Einwirkung von Wasser liefert letzteres Salz allmählich Oxyd. Zerreibt man das normale Quecksilberoxydulnitrat mit überschüssiger Kochsalzlösung, so darf das neutral

filtrat durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht fällt, sondern höchstens bräunlich gefärbt werden. Schlägt man das Quecksilberchlorür mit Salzsäure nieder, so darf das filtrat keinen Verdampfungsrückstand geben.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS bereitete Quecksilber-nitrate, Vitrioleum Mercurii, und empfahl ihre Auflösungen als innerliches Heilmittel. LIBAVIUS hob 1597 hervor: „Cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forte“, BOYLE stellte im Jahrhundert später „Mercursalpeter“ dar. BERGMAN erkannte 1775 das abweichende Verhalten der Nitrate des Quecksilbers zu Reagentien, je nachdem sie dem Oxydul oder dem Oxyd entsprechen.

§ 289. **CHLORMERCURIAMMONIUM. — HYDRARGYRUM
PRAECIPITATUM ALBUM.**

Darstellung. Bringt man Sublimat mit überschüssigem Ammoniak zusammen, so fällt das Quecksilber in Gestalt dieser unkrystallisirbaren Verbindung, als sogenannter weisser Präcipitat, nieder und Salmiak geht in Lösung. Diese ist neutral, wenn die nachstehenden Verhältnisse genau eingehalten werden:



Auf 271 Sublimat werden also 340 Th. zehnpromcentiges Ammoniak, in runden Zahlen 8 Sublimat und 10 officinelles Ammoniak erforderlich sein. Da es jedoch eine ganze Anzahl dem weissen Präcipitat ähnlicher Verbindungen gibt, wie z. B. den bei Ueberschuss von Sublimat leicht auftretenden Körper $\text{Hg Cl}^2)^3 \text{N}^2 \text{H}^4 \text{Hg}$, so ist es zweckmässig, das Ammoniak beachtlich vorwalten zu lassen, um andere Quecksilberderivate des Ammoniums auszuschliessen.

Man löst daher 8 Th. Sublimat im vierzigfachen Gewichte warmen Wassers, lässt die *vollständig* abgekühlte Flüssigkeit unter Umschütteln in 12 Th. Ammoniak fallen und sammelt den Niederschlag, sobald er sich gut abgesetzt hat; die klare Flüssigkeit muss deutlich alkalisch reagiren. Wenn der Präcipitat auf dem Filtrum ziemlich trocken erscheint, wascht man ihn nach und nach mit wenig kaltem Wasser nur eben so lange aus, bis Lakmuspapier durch das filtrat nicht mehr gebläut zu werden beginnt. Durch längeres Waschen, besonders mit heissem

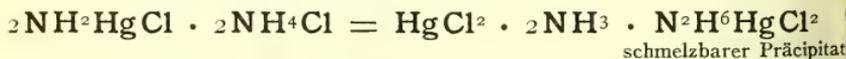
Wasser, wird der Niederschlag verändert; man trocknet den selben im dunkeln bei 30° bis 40°.

Statt des caustischen Ammoniaks kann auch das Carbonat zur Fällung des weissen Präcipitates dienen.

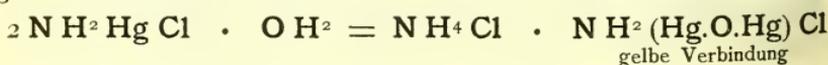
<i>Zusammensetzung.</i>	NH ²	16	6,4
	Hg	200	79,5
	Cl	<u>35,5</u>	<u>14,1</u>
	NH ² Hg Cl	251,5	100,0

Als Salmiak zu betrachten, worin H² durch zweiwerthiges Hg ersetzt ist. Die entsprechende Hydrargyroverbindung NH² Hg² Cl ist das schwarze, beim Schütteln von Calomel mit Ammoniak entstehende Pulver (p. 774).

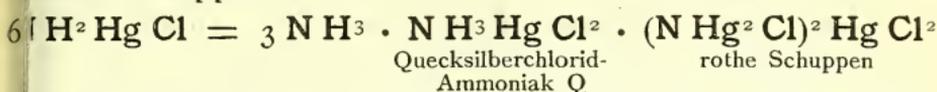
Eigenschaften. Auf der Zunge entwickelt der Präcipitat trotz seiner Unlöslichkeit einen styptischen Geschmack. Wasser nimmt davon in der That so gut wie nichts auf, so dass z. B. durch Ammoniak in 37 000 Th. Wasser, welche 1 Th. Sublimat enthalten, noch eine Trübung von weissem Präcipitat entsteht. Es gibt überhaupt kein Lösungsmittel für denselben, selbst concentrirte warme Auflösungen von Ammoniumsalsen, welche man mit Präcipitat schüttelt, enthalten denselben nicht mehr unverändert. Bei 70° mit einem Ueberschusse des letztern digerirte Salmiaklösung (1 in 10) setzt beim Erkalten den sogenannten schmelzbaren Präcipitat ab, eine Verbindung, die sich schon durch ihre Krystallisationsfähigkeit vom Präcipitat unterscheidet; ausserdem entweicht Ammoniak:



Auch in Natriumthiosulfat (§ 220) löst sich der Präcipitat schon in der Kälte unter Ammoniakentwicklung; die Lösung gibt bei mässigem Erwärmen rothes, beim Aufkochen schwarzes Schwefelquecksilber und beim Eindampfen entsteht braunes Oxysulfid. Der von dem Thiosulfat nicht aufgenommene überschüssige Präcipitat wird in die gelbe, schon p. 479 angedeutete Verbindung NH²(Hg.O.Hg)Cl übergeführt, welche auch unter Ammoniakentwicklung entsteht, wenn Präcipitat in der Kälte mit Aetznatron, Kali oder Kalkwasser übergossen oder mit den entsprechenden Carbonaten gekocht wird. Man erhält die gleiche gelbe Verbindung, wenn Präcipitat anhaltend mit kaltem Wasser ausgewaschen oder nur kurze Zeit mit heissem Wasser geschüttelt wird:

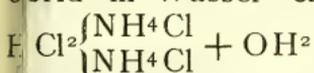


Bei sehr langsamer gleichmässiger Erhitzung bis 360° färbt sich der weisse Präcipitat gelb, verliert Ammoniak, gibt ein Solimat von Quecksilberchlorid-Ammoniak (Q) und hinterlässt silberne Schuppen:



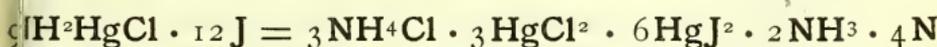
Über 360° zerfallen die letztern in 2 N, Hg und 4 Hg Cl.

Die Verbindung Q lässt sich betrachten als $\text{HgCl}^2 \begin{cases} \text{NH}^4 \text{Cl} \\ \text{NH}^2 \text{Hg Cl} \end{cases}$; durch Auflösung von 2 Mol. Salmiak und 1 Mol. Quecksilberchlorid in Wasser erhält man Krystalle des analogen Salzes



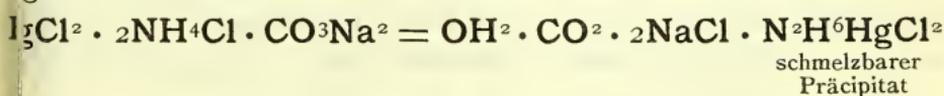
Die gewöhnlichen Mineralsäuren, auch concentrirte Essigsäure lösen, besonders in der Wärme, den Präcipitat zu Ammoniumsalz und Quecksilbersalz.

Jod, Brom und Chlor mit Präcipitat zusammengebracht, beunächtigen sich eines Theiles des Quecksilbers und setzen Stickstoff und Ammoniak in Freiheit. Diese Zersetzung erfolgt nach kurzer Zeit unter Verpuffung, wenn man z. B. 3 Mol. Präcipitat und 4 At. Jod trocken zusammenreibt; schüttelt man die Gemenge von 2,26 g Präcipitat und 1,52 g Jod in einem möglichst kleinen Kölbchen mit 6,5 cc Wasser, so entwickeln sich Stickstoff und Ammoniak unter gefahrlosen, stundenlang andauernden Explosionen. Durch gelinde Erwärmung lässt sich diese Reaction beschleunigen; ersetzt man das Wasser durch Alcohol, so nimmt sie *gefährliche Heftigkeit* an (Jodtinctur mit Präcipitat!). Die Zersetzung des Präcipitates durch Jod kann man folgendermassen veranschaulichen:



Die auf der rechten Seite der Gleichung angeführten Producte lassen sich bei dieser Zersetzung allerdings nachweisen, aber der Verlauf der letztern ist ohne Zweifel noch mehr verwickelt; die Verpuffungen gehen vermuthlich von Jodstickstoff (HJ^2 oder NJ^3 ?) aus, der sich anfangs bilden mag und alsbald wieder zerfällt.

Der schon erwähnte *schmelzbare Präcipitat* ist als amorphes Pulver einfacher zu gewinnen durch Eingiessen von kalter Solimatlösung in ein Gemenge von Salmiak und Soda, nach folgenden Verhältnissen:



Seine Zusammensetzung, mag man sie nun durch die Formel $\text{NH}^2\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl}$ oder durch $\text{Hg} \begin{cases} \text{N H}^3 \text{Cl} \\ \text{N H}^3 \text{Cl} \end{cases}$ ausdrücken, ist zurückzuführen auf 2 At. fünfwerthigen Stickstoffes, diejenige des gewöhnlichen officinellen Präcipitates auf 1 Atom; in beiden Verbindungen ist das Quecksilber zweiwerthig. — Der dem letztern entsprechende Jodpräcipitat ist nicht bekannt, wohl aber die Verbindung $\text{N}^2\text{H}^6\text{HgJ}^2$. Diesen „schmelzbaren Jodpräcipitat“ erhält man aus der Lösung von Quecksilber und Jodkalium in viel Ammoniak.

Vom Ammoniak abgeleitete organische Basen zeigen zu Quecksilber ein ähnliches Verhalten, so unter andern das Phenylamin oder Anilin $\text{N} \begin{cases} \text{H}^2 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{cases}$. Tropft man Sublimatlösung zu seiner siedenden Lösung in 40 Th. Wasser, so fällt ein amorpher gelblicher Niederschlag, Phenyl-Quecksilberpräcipitat $\text{N} \begin{cases} \text{H}^2 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{cases} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ nieder. Mit weingeistigem Jod zersetzt, liefert er die Chlorwasserstoffsäuresalze und Jodwasserstoffsäuresalze des Dijodanilins $\text{NH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{J}^2$ und Monojodanilins $\text{NH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{J}$.

Im Gegensatz zu dem officinellen Präparate gibt der schmelzbare Präcipitat bei mässigem Erhitzen im Glasröhrchen unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak einen leicht flüssigen Rückstand, woraus durch Wasser Salmiak und Sublimat gelöst werden, während Calomel bleibt. Zu Säuren, heissem Wasser und Jod verhält sich der schmelzbare Präcipitat wie der andere.

Prüfung. Die Unlöslichkeit des Präcipitates in Wasser und Weingeist, sein Verhalten in der Hitze, seine Löslichkeit z. B. in Salzsäure, in heissem Eisessig, in Natriumthiosulfat, die Unkrystallisirbarkeit, sind für den officinellen Präcipitat bezeichnend genug, um Verwechslungen oder Verfälschungen auszuschliessen. Jodkaliumlösung färbt ihn erst gelb, dann roth.

Geschichte. RAIMUND LULLUS fällte wohl zuerst aus der mit Salmiak gemischten Auflösung des Hydrargyri-Nitrats mittelst Pottasche „perfectum praecipitatum“, das er schon schmelzbar fand. Später, z. B. bei N. LÉMERY und bei BOERHAAVE, wurde aber auch das auf nassem Wege dargestellte Calomel als Praecipitatum album bezeichnet; ersterer bereitete zuerst das unschmelzbare Präparat mit Sublimatlösung und Ammoniak, hielt es aber für Calomel. KUNKEL nannte wohl beide Niederschläge Lac mercurii, war aber der Eigenthümlichkeit des Ca-

inels wohl bewusst. Durch WÖHLER wurde 1838 erst der Unterschied zwischen dem schmelzbaren und dem officinellen Säcipitate aufgeklärt.

XXIX. BLEISALZE.

§ 290.

BLEIACETAT, BLEIZUCKER. — PLUMBUM ACETICUM.

Darstellung. Bleizucker wird fabrikmässig gewonnen, dem man Bleioxyd in bleiernem oder verzinnem kupfernen fannen in Essigsäure auflöst. Die bis zu angemessener Concentration eingedampfte und geklärte saure Flüssigkeit liefert in hölzernen Kästen oder Steingutgefässen Krystalle, welche weiterer Reinigung bedürftig sind, wenn nicht reine Essigsäure verwendet worden war.

<i>Zusammensetzung.</i>	Pb	207	}	
	2 (C ² H ³ O ²)	118	}	85,8
	3 OH ²	54		14,2
	(C ² H ³ O ²) ² Pb + 3 OH ²	379		100,0

Eigenschaften. Die Krystalle des Bleizuckers, von nahezu 7,50 spec. Gew., erreichen leicht ansehnliche Grösse und gehören dem monoklinischen System an. Sie sind von geringer Härte, verwittern in trockener warmer Luft; schon bei 10° erfolgt die Entwässerung in kurzer Zeit vollständig. Auch beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Schütteln mit absolutem Alcohol gibt das Bleiacetat rasch alles Wasser ab und krystallisirt dann aus der Auflösung in heissem Alcohol in dünnen rhombischen Blättchen. Das gewöhnliche wasserhaltige Acetat verflüssigt sich in zugeschmolzener Röhre bei 75° vollkommen klar und krystallisirt beim Erkalten wieder, wird die Röhre aber auf 180° erhitzt, so beginnt Zersetzung einzutreten und der Inhalt verflüssigt sich, nach dem Erkalten aufs neue bis 75° erwärmt, nicht wieder ganz klar, sondern unter Abscheidung einer Spur basischen Salzes. Aus feuchter kohlenensäure-reicher Luft zieht der Bleizucker Kohlenensäure an.

Von 100° ab verliert er mit dem Wasser auch etwas Säure und geht langsam in pulveriges, basisches Acetat über, welches bei ungefähr 280° aufs neue in Fluss geräth, endlich aber zu graulichen Klümpchen erstarrt. Ueber Schwefelsäure oder vermittelt Alcohol entwässertes neutrales Bleiacetat schmilzt gegen 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In mässiger Hitze gibt der Bleizucker Essigsäure aus und geht in das basische Salz $(C^2 H^3 O^2)_4 Pb^2 + Pb (OH)^2$ über, welches in noch höherer Temperatur Aceton $CH^3.CO.CH^3$ und Kohlensäure entwickelt und mit etwas Carbonat und Oxyd gemengtes fein zertheiltes Metall zurücklässt.

Mit 2 Th. Wasser von 17° , mit der Hälfte seines Gewichtes Wassers von 100° gibt der Bleizucker süsslich schrumpfend schmeckende Lösungen, welche durch Kohlensäure, besonders nach weiterer Verdünnung, reichlich getrübt werden.

Uebergiesst man zerriebenen Bleizucker mit gleich viel Weingeist von $0,816$ spec. Gew. bei 15° , so erstarrt das Gemenge besonders beim Schütteln nach wenigen Minuten zu einem steifen Brei microscopischer Krystallnadelchen des Salzes $(C^2 H^3 O^2)^2 Pb + 2 OH^2$. Schüttelt man den Bleizucker mit dem fünffachen Gewichte Weingeist, so verwandelt er sich ebenfalls in dieses Acetat und das Filtrat enthält in 48 Th. nur noch 1 Th. Bleizucker, welcher allmählich beim Verdunsten als solcher herauskrystallisirt. Bei 70° löst sich der Bleizucker schon in weniger als seinem gleichen Gewichte Weingeist und beim Erkalten krystallisirt das Salz mit $2 OH^2$ heraus. Ueber Schwefelsäure entwässertes Acetat ist in warmem absolutem Alcohol ziemlich leicht löslich und liefert beim Erkalten Krystallschuppen, welche man auch aus der warm gesättigten Auflösung des Bleizuckers in absolutem Alcohol erhält.

Wird der Bleizucker mit dem 20fachen bis 30fachen Gewichte Weingeist erwärmt, so krystallisirt er beim Erkalten wieder mit $3 OH^2$ heraus; ebenso ist wasserreicherer Weingeist, z. B. von $0,95$ spec. Gew., ausser Stande, dem Salze Wasser zu entziehen. Aus der in der Wärme dargestellten Lösung in wenig Weingeist von $0,816$ spec. Gew., z. B. im doppelten Gewichte, hingegen krystallisirt statt des Bleizuckers das Acetat mit nur $2 OH^2$.

Der Bleizucker reagirt alkalisch; lässt man ihn aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung anschiessen, so zeigen sich die Krystalle nach dem Abtrocknen zwischen Löschpapier doch alkalisch und ein Streifen Lakmuspapier, den man mit der sauren, bei 5 bis 10° langsam eintrocknenden Mutterlauge in Berührung lässt, färbt sich schliesslich blau. Aus vollkommen neutraler Lakmustinctur fällt jedoch auf Zusatz von Bleizucker

die rothe Bleiverbindung nieder. In wässerigen oder wein-
 gistigen Tincturen der Blumen von „*Malva arborea*“ entsteht
 durch Bleizucker eine grüne Trübung; nach kurzem Stehen
 sinkt eine mehr blaue Verbindung zu Boden, selbst dann, wenn
 die Bleizuckerlösung mit so viel Essigsäure versetzt war, dass
 der Lakmus deutlich röthete.

Aus Bleizuckerlösung wird durch Natriumthiosulfat Blei-
 thiosulfat gefällt, welches sich jedoch im Ueberschusse des
 Alkali wieder auflöst. Bei 15° gesättigte wässerige Blei-
 zuckerlösung mischt sich klar mit dem gleichen Volum einer
 eben solchen Auflösung von Natriumthiosulfat (§ 220), nach
 einigen Stunden jedoch krystallisiren farblose Nadelchen von
 Bleithiosulfat $\text{SO}_3 \text{SPb}$ heraus; dieses fällt sogleich in microsco-
 pischen Kryställchen nieder, wenn man der Natriumthiosulfat-
 lösung das doppelte Volum Bleizuckerlösung zusetzt. Mischt
 man der klaren Lösung von Bleizucker in Thiosulfat Alcohol
 zu, so krystallisirt in Kurzem das Doppelsalz $2 (\text{SO}_3 \text{SNa}^2)$
 $\text{SO}_3 \text{SPb}$ heraus. Aus der klaren Mischung von Natrium-
 thiosulfat und Bleizucker fällt beim Kochen ohne Entwicklung
 von schwefeliger Säure alles Blei als Schmelzblei nieder.

Gleiche Volumina Bleizuckerlösung (1 in 10 Wasser) und
 Solimat (27 Hg Cl^2 in 1000 Wasser) mischen sich im ersten
 Augenblicke klar, bald aber fällt Chlorblei als amorphes Pulver
 nieder. Lässt man das Bleisalz bedeutend vorwalten, so er-
 folgt die Trübung langsamer und spärlicher oder bleibt end-
 lich ganz aus, wenn das Volum der Bleisalzlösung dasjenige
 der Sublimatlösung um das fünffache übersteigt. Dieses auf
 die Bildung löslicher Doppelchloride des Bleies beruhende Ver-
 halten zeigen auch, obwohl nicht eben in auffallendem Grade,
 die Chlorüre der Alkalimetalle und der Salmiak; letzterer lie-
 fert mit dem Chlorblei leicht ein unlösliches krystallisirtes
 Doppelsalz.

Ammoniak (0,965 spec. G.) mischt sich in der Kälte klar
 mit dem doppelten Volum oder mehr einer Auflösung von
 Bleizucker in 10 Th. Wasser; gießt man gleiche Volumina
 der letztern und des Ammoniaks zusammen, so erfolgt bald
 die Abscheidung von Bleihydroxyd (vergl. § 180), welche bei ver-
 mehrtem Ammoniakzusatz noch rascher und reichlicher eintritt.
 Auch die Hydroxyde des Baryums und Calciums mischen sich
 klar mit Bleizucker, bis bei ansehnlichem Ueberschusse Fällung
 von Bleihydroxyd eintritt.

Prüfung. In einem zugeschmolzenen Röhren muss der
 Bleizucker auf dem Wasserbade sich klar verflüssigen; das
 Filtrat von seiner mit Schwefelwasserstoff gefällten Auflösung

darf keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen. Fällt man die Auflösung des Bleizuckers mit verdünnter Schwefelsäure und übersättigt die klar abgegoßene Flüssigkeit mit Ammoniak, so soll sie nicht blau werden.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS verglich die Krystalle des Bleiacetates, welche er mit Essig aus Bleiglätte und Bleiweiss erhielt, mit Salpeter oder Zucker und nannte sie Saccharum Saturni.

§ 291. BASISCHES BLEIACETAT, BLEIESSIG. -- LIQUOR PLUMBI SUBACETICI.

Bildung. Basische Bleiacetate entstehen auf verschiedene Art. Wird Bleizucker bei 60° bis 70° der Verwitterung überlassen und dann in höherer Temperatur geschmolzen, so verliert er Essigsäure und Wasser, wird nach einiger Zeit zähflüssig und erstarrt dann zu einer grossblättrigen Krystallmasse, welche in $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten ansehnliche Säulen oder Tafeln von der Zusammensetzung $(C^2 H^3 O^2)^4 Pb^2 + Pb (OH)^2$ liefert. Dieses basische Salz A ist auch in Weingeist löslich.

B. Trägt man in kochende Bleizuckerlösung Bleioxyd ein, so löst sich allmählich ein Mol. des letztern auf 1 Mol. des Salzes auf. Diese nicht gut filtrirbare Flüssigkeit, durch ruhiges Stehen geklärt und dann mit ungefähr dem dreifachen Volum Weingeist (O_{816} spec. Gew.) vermischt, lässt bald Krystalle des Salzes $(C^2 H^3 O^2)^2 Pb + Pb (OH)^2 = C^2 H^3 O^2 Pb (OH)$ anschliessen.

C. Durch Kochen von 1 Mol. Bleizucker in wässriger Lösung mit 2 Mol. Bleioxyd und Zusatz von Weingeist zu dem klaren Filtrate erhält man microscopische Nadeln des Acetates $(C^2 H^3 O^2)^2 Pb + 2 Pb O + OH^2$. Dieselben in kaltem Wasser nicht reichlich löslichen Kryställchen entstehen auch, wenn man der Bleizuckerlösung so viel Ammoniak zusetzt, dass eben ein Niederschlag zu entstehen beginnt.

Noch bleireichere Acetate sind in Wasser kaum mehr löslich. Die sämtlichen basischen Bleiacetate sind stark alkalisch und nehmen leicht Kohlensäure auf.

Der Bleiessig der Pharmacopöen ist eine Auflösung von basischem Acetat in Wasser, welche meist durch Digestion von Bleizuckerlösung mit fein gemahlenem Bleioxyd erhalten wird. Die Vorschriften gehen gewöhnlich auf die Bildung des am

chtesten löslichen basischen Acetates A aus. Dieses erfordert 758 Th. (2 Mol.) Bleizucker auf 223 Th. (1 Mol.) Bleioxyd; oder in runden Zahlen 34 Th. Bleizucker auf 10 Bleioxyd. Der erstere wird bei 75° im Wasserbade verflüssigt und das Bleioxyd mit heissem Wasser angerieben eingetragen, indem man unter Umrühren so viel warmes Wasser ferner zusetzt, dass endlich die Lösung 154 Th. wiegt. Diesem Verhältnisse entsprechen nahezu die bequemern Zahlen Bleizucker 34, Bleioxyd 6, Wasser 74 Th., welche einen den Anforderungen der Praxis entsprechenden Bleiessig liefern. Das Bleioxyd wird auch in der Kälte, nur langsamer gelöst, wenn man häufig mit der Bleizuckerlösung schüttelt. Da es auf eine bestimmte Verbindung nicht abgesehen ist, so können auch die Vorschriften, welche nicht genau zur Bildung des Salzes A führen, nicht beanstandet werden. Nachdem die Auflösung des Bleioxydes ganz oder bis auf einen geringen Rückstand erfolgt ist, wird die Flüssigkeit durch ruhiges Stehen geklärt und in geschlossenen Flaschen aufgehoben. Metallisches Blei, Bleiweiss, Zinnige und manche andere Verunreinigungen des Bleioxydes bleiben ungelöst (vergl. § 180). Durch Kupfer verunreinigter Bleiessig kann durch Digestion mit blanken Bleischnitzeln davon befreit werden, nicht vermittelt Bleioxyd oder Bleihydroxyd.

Eigenschaften. Das spec. Gew. des nach obigen Zahlen 4 und 10) dargestellten Bleiessigs beträgt bei 15° ungefähr 235. Er mischt sich klar mit Weingeist und kohlenensäure-reichem destillirten Wasser, reagirt alkalisch und schmeckt weniger süsslich als Bleizuckerlösung. 3 Volumina Bleiessig mischen sich in der Kälte klar mit 1 Vol. Ammoniak (0,965 sp. Gew.) doch erfolgt nach einigen Stunden, rascher und vollständiger bei Anwendung von mehr Ammoniak, die Ausscheidung von Bleihydroxyd $(\text{PbO})_2 \text{OH}^2$; bei weniger Ammoniak bilden sich sehr basische Acetate.

Der Bleiessig verträgt nicht die geringste Menge von Kohlensäure, Carbonat, Chlorür oder Sulfat, trübt sich daher mit gewöhnlichem Wasser sehr reichlich. Auch Sublimat bewirkt sogleich Fällung von Chlorblei. Natriumnitrat und andere Nitrate fallen aus Bleiessig je nach dessen Zusammensetzung basische Bleinitrate, z. B. das Salz $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb} + 2 \text{PbO}$, das aus kochendem Wasser umkrystallirt werden kann. Ebenso veranlasst der Bleiessig in Gummilösung die Ausscheidung einer unlöslichen Bleiverbindung.

Prüfung. Wie bei Bleizucker § 290. Der Bleiessig darf nicht kupferhaltig sein, daher bei Zusatz von Ammoniak bis zu eben beginnender Trübung nicht blaue Farbe zeigen.

Geschichte. Schon GEBER stellte Bleiessig dar; die trübe Mischung desselben mit alkalischem Wasser hiess im XIII. Jahrhundert Lac virginale, welche Bezeichnung erst BOERHAAVE auf durch Wasser getrübe Benzoëtinctor übertrug. Durch Kochen von Bleioxyd mit nicht überschüssigem Essig bereitete GOULARD 1760 ein „Extrait de Saturne“, wovon 1 Caffelöffel voll und 2 Caffelöffel voll Branntwein mit 1 Flasche gemeinen Wassers die berühmt gewordene Eau végétominérale de Goulard darstellen.

§ 292. BLEITANNAT. — PLUMBUM TANNICUM.

Die am besten bekannte Gerbsäure, diejenige der Aleppogallen (§ 109), bildet mit überschüssigem Bleizucker das Salz $C^{14}H^4O^9Pb^3$, bei vorwaltendem Tannin die Verbindung $C^{14}H^6O^9Pb^2 + 2OH^2$. Diese beiden Bleisalze sind amorph und auch sonst nicht scharf als bestimmte chemische Verbindungen charakterisirt.

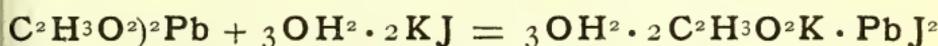
Die Gerbsäure der Eichenrinden ist von der Gallusgerbsäure verschieden und in ihrem Verhalten zu Bleisalzen nicht genauer untersucht. Es ist nicht bewiesen, ob die amorphen Niederschläge, welche durch Bleiessig in filtrirten Auszügen der Eichenrinde entstehen, Gemenge von Bleihydroxyd mit gerbsaurem Blei sind, wie wohl vermuthet werden darf. Ausserdem müssen sich noch andere Stoffe beimischen, welche durch kochendes Wasser der Rinde entzogen und durch den im Ueberlusse zugegossenen Bleiessig mit gefällt werden.

Die Darstellung eines solchen Präparates von unbestimmter und wechselnder Zusammensetzung muss daher nach den betreffenden Vorschriften erfolgen und zwar am besten nur jeweilen bei Bedarf. In feuchtem Zustande, *Plumbum tannicum puliforme*, löst es sich in Essigsäure ohne Aufbrausen leicht zu einer klaren oder opalisirenden gelblichen Flüssigkeit. Vor gänzlichem Austrocknen als steifer Brei auf Leinwand gestrichen, ist das gerbsaure Blei 1816 durch AUTENRIETH in Tübingen für die Behandlung von Wunden (*Paratrimma ad decubitum*) eingeführt worden.

§ 293. JODBLEI. — PLUMBUM JODATUM.

Bildung. Durch Umsetzung von Jodmetallen mit Bleisalzen angemessen verdünnter wässeriger Lösung oder durch Behandlung von Blei mit Jodwasserstoffsäure. Im ersteren Falle muss ein Ueberschuss des Bleisalzes, auch die Anwesenheit von Chlorüren vermieden werden, weil sich das Jodblei leicht mit anderen Bleisalzen vereinigt. Würde man Bleisalz mit überhüssigem Jodkalium in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringen, so würde sich die blassgelbliche Doppelverbindung $Pb J^2 (K J)^5$ bilden, welcher allerdings durch viel Wasser als Jodkalium entzogen wird.

Darstellung. Nach der Gleichung:



esst man unter Umrühren die heisse, mit etwas Essigsäure versetzende Auflösung von 379 Th. Bleizucker in 2000 Th. Wasser zu 332 Th. Jodkalium in 1600 Th. heissem Wasser, sammelt nach langsamem Erkalten den Niederschlag, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn in der Wärme.

Man verfährt öconomischer, wenn man statt der 332 Th. Jodkalium die entsprechende Menge, nämlich 254 Th., Jod anendet und es mit 60 bis 70 Th. Eisendraht in der § 315 angeführten Art in Eisenjodür verwandelt, welches in 1600 Th. Wasser gelöst die obige Bleizuckerlösung aufnimmt. Diese Fällung muss in der Kälte geschehen; anhaltendere Wärme könnte die Abscheidung von Eisenhydroxyd zur Folge haben (vgl. Eisenacetat § 307); aus dem gleichen Grunde muss auch das Jodblei alsbald ausgewaschen werden. In der Kälte erhält man dasselbe als feines amorphes Pulver, welches sich für die Receptur besser eignet, als das schöne krystallinische Präparat.

<i>Zusammensetzung.</i>	Pb	207	44,9
	2 J	254	55,1
	Pb J²	<u>461</u>	<u>100,0</u>

Eigenschaften. Gelbes Pulver, oder, wenn sich die Verbindung aus Auflösungen langsam ausscheidet, kleine sechseckige Blättchen und Prismen des hexagonalen Systems von 1 sp. Gew. In der möglichst langsam erkaltenden, bei 100° gesättigten Wasserlösung bilden sich regelmässig sechseckige, selten abgestumpfte dreieckige Blättchen, die dünnsten mehr grün als gelb aussehend.

Die besten Kryställchen erhält man durch Behandlung von Blei mit Jodwasserstoffsäure. Das Jodblei wird schon bei 100° dunkler und bei stärkerem Erhitzen scharlachroth, schmilzt leicht über der einfachen Weingeistlampe zu einer zähen schwarzen Flüssigkeit und geht wieder durch roth in gelb zurück, indem die Masse beim Erkalten zu weichen Krystallblättern erstarrt, welche prachtvollen grünlichen Goldglanz darbieten, wenn das geschmolzene Jodblei zwischen dünnen Glastafeln langsam abgekühlt wird. An der Luft geschmolzen, tauscht das Jodblei Jod gegen Sauerstoff aus und wird zu Bleioxyd-Jodblei, indem Jod entweicht.

Das Jodblei wird von 294 Th. kochenden Wassers zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, aus welcher beim Erkalten goldglänzende Flitter anschiessen. Filtrirt man nach längerem Stehen mit dem Jodblei die Lösung bei 14° ab, so enthält sie in 2270 Th. noch 1 Th. Jodblei. Diese Auflösung röthet Lakmuspapier nicht und wird durch Schwefelwasserstoff anfangs roth gefärbt; nach einigen Stunden scheidet sich erst schwarzes Schwefelblei ab. Aus der wässerigen Jodbleilösung wird in der Kälte durch Bleizucker und Bleiessig grünlich gelbes amorphes Oxyjodid gefällt, welches sich sehr langsam senkt und nach einigen Stunden in Form wenig gefärbter Krystallnadeln an die Gefässwand legt, welche man leicht übersieht. Mischt man Jodblei und Bleizucker oder Bleiessig in warmer wässriger Lösung, so erscheinen in der klaren Flüssigkeit jene feinen Nadeln erst nach der Abkühlung. In kalter verdünnter Jodkaliumlösung ist das Jodblei so vollkommen unlöslich, dass es durch die geringste Menge desselben aus seiner wässrigen Lösung in prächtig glänzenden Flitterchen vollständig abgeschieden wird, welche bei Anwendung sehr verdünnter Jodkaliumlösung grün schimmern; unter dem Microscop erscheinen sie als auffallend verzerrte hexagonale Tafeln.

Sublimatlösung erzeugt in wässrigem Jodblei eine höchst geringe gelbröthliche Trübung von Quecksilberjodid, Bromkalium eine weisse Fällung von Bromblei.

In Weingeist ist das Jodblei weniger löslich als in Wasser.

Wird Jodblei mit Zink und Wasser erwärmt, so gibt es leicht alles Jod ab; nur äusserst langsam wirkt Eisen, sofern man nicht noch Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt. Durch ätzende Alkalien, auch durch Ammoniak und ihre Carbonate wird das Jodblei, besonders in der Wärme, leicht zersetzt. Mit concentrirten Auflösungen vieler alkalischer Salze setzt sich das Jodblei in der Wärme leicht um, so z. B. mit den Acetaten, Nitraten, Chlorüren. Löst man Jodblei in warmer Salmiaklösung (1 in 8), so krystallisiren beim Erkalten neben Schuppen

überschüssigen Jodblei und gleichfalls gelben Nadeln der Verbindung $(\text{Pb Cl}^2)^2 \text{Pb J}^2$ auch weisse weiche Nadeln des Doppels $\text{Pb J}^2 (\text{N H}^4 \text{Cl})^3$. Durch Wasser zerfallen die chlorhaltigen Krystalle in Jodblei und Salmiak. Feuchtes Jodblei wird schon durch die Kohlensäure der Luft, besonders bei gleichzeitiger äftiger Beleuchtung, angegriffen. Gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat nimmt bei 20° ansehnliche Mengen Jodblei in einer farblosen Flüssigkeit auf, welche in der Kälte gelblich amorphe Flocken und einzelne Krystallschuppen von Jodblei fallen lässt; in der Wärme mischt sich bald Schwefelblei bei.

Prüfung. Das Jodblei muss von warmer Salmiaklösung leicht zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen werden, aus welcher das Blei durch Schwefelwasserstoff als anfangs braunrother, dann schwarzer Niederschlag gefällt wird. Das Filtrat wird auf Essigsäure und Salpetersäure zu prüfen und darf beim Eindampfen und gelinden Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Um Chlorgehalt aufzufinden, kann man das Jodblei mit Wasser angerieben durch Schwefelwasserstoff oder auch durch Kochen mit Natriumcarbonat zersetzen und weiter so verfahren, wie bei der Prüfung des Jodkaliums (§ 242) auf Chlorkalium angegeben. Enthält das Jodblei Oxyjodid, so ist es in kochendem Wasser nicht klar löslich, indem Pb O zurückbleibt.

Geschichte. Von GAY-LUSSAC 1813 zuerst dargestellt, wurde das Jodblei 1831 zu arzneilicher Verwendung herangezogen.

§ 294. BLEINITRAT. — PLUMBUM NITRICUM.

Darstellung. Da die besten Sorten Bleiweiss leicht reiner beschaffen sind als reines Bleioxyd, so eignet sich zur Gewinnung dieses Salzes das erstere in der Regel besser. Man löst das Bleiweiss oder die Bleiglätte in warmer Salpetersäure von ungefähr 1,18 sp. G., verdünnt mit gleich viel Wasser, bis zur Sättigung und dampft nöthigenfalls zur Krystallisation ein.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 NO^3	124	37,5
	Pb	207	62,5
	$(\text{NO}^3)^2 \text{Pb}$	<u>331</u>	<u>100,0</u>

Eigenschaften. Salpetersaures Blei krystallisirt in ansehnlichen Octaëdern des regulären Systems von 4,5 sp. G., welche

klarer und grösser auszufallen pflegen, wenn die Lösung überschüssige Salpetersäure oder auch Essigsäure enthält; fehlt es daran, so sind die Krystalle gewöhnlich kleiner und trübe.

Das Bleinitrat gibt mit dem doppelten Gewichte Wasser bei 10°, mit gleich viel bei 65°, mit $\frac{3}{4}$ bei 100° sauer reagierende Auflösungen, aus welchen durch Weingeist und concentrirte Salpetersäure wieder Octaëder gefällt werden.

Die Auflösung des Salzes erfolgt unter beträchtlicher Erkältung; beim Erhitzen zerspringt es, verliert von 200° an Säure, schmilzt in der einfachen Gasflamme, gibt in der Glühhitze N^2O^4 und Sauerstoff ab und hinterlässt zuletzt Bleioxyd.

Erwärmt man die Auflösung des salpetersauren Bleis mit Bleispänen im Wasserbade, so färbt sie sich gelb unter Entwicklung von Stickstoff und liefert in der Kälte weisse Schuppen einer Verbindung von basischem Nitrit mit Nitrat. Bei anhaltendem Kochen der gelben Auflösung mit blankem Blei entstehen unter Entwicklung von Stickoxyd gelbe, dann rothe und grüne Krystalle basischer Nitrite. Durch Kochen der Auflösung des Bleinitrates mit Bleioxyd oder Bleiweiss erhält man beim Erkalten des Filtrates weisse Krystalle des basischen Nitrates $(NO^3)^2Pb + Pb(OH)^2$ und durch Zusatz von Ammoniak zu der Nitratlösung an Oxyd noch reichere basische Nitrate, z. B. $(NO^3)^2Pb + 4PbO + Pb(OH)^2$.

Aus einer bei 60 bis 70° gesättigten Auflösung des neutralen Nitrates krystallisiren bei 0° bis 10° rhombische Tafeln, vermuthlich $(NO^3)^2Pb + 4OH^2$, dem wasserhaltigen Nitrate des Strontiums entsprechend, welche von wasserfreiem Nitrat begleitet und davon nicht zu trennen sind.

Prüfung. Hauptsächlich auf andere Nitrate; man fällt das Blei vermittelst Schwefelwasserstoff und untersucht das Filtrat auf Baryum, Kalium und Natrium. Basische Nitrate oder Nitrite sind in kaltem Wasser nur wenig löslich, auch nur so umständlich darzustellen, dass sie wohl kaum vorkommen können.

Geschichte. Der Bleisalpeter ist 1695 von LIBAVIUS dargestellt worden.

§ 295. BLEIWEISS. — CERUSSA.

Darstellung. Die alte *holländische Methode*, welche ein immer noch vorzugsweise gesuchtes Bleiweiss liefert, beruht zunächst auf der Einwirkung von Essigsäure auf metallisches Blei. Man

siekt dasselbe in Platten gewalzt oder gegossen und aufgerollt in glasierte irdene Töpfe, in welchen die Bleirolle in geringer Höhe über dem Boden durch einige Vorsprünge festgehalten wird. In die Töpfe gibt man bis beinahe zu dem Bleibleche eine Schicht Essig, bedeckt die Töpfe mit Bleiblech und übersüttet sie mit feuchter Gerberlohe oder auch mit Dünger. Mehrere Schichten in dieser Weise beschickter Töpfe werden in der Art in eigenen Räumen über einander aufgebaut, dass immerhin der erforderliche Luftzutritt stattfinden kann, um die Oxydation des Metalles und die langsame Verbrennung der Lohe herbeizuführen. Die alsbald eintretende, leicht bis zu 70° steigende Erhitzung der Lohe oder des Düngers bringt die Essigsäure zur Verdampfung, die Bleiplatten bedecken sich mit basischem Acetat, welches nach und nach durch die Kohlensäure in basisches Carbonat, d. h. in Bleiweiss, umgewandelt wird. Die wieder in Freiheit gesetzte Essigsäure greift neue Stellen des Metalles an, so dass der Process wochenlang fortchert, bis entweder die Essigsäure verdampft ist oder die Kohlensäurebildung aufhört. Gerade die Langsamkeit dieser Methode scheint für die wesentlichste Eigenschaft des Bleiweiss, die Deckkraft, besonders günstig zu wirken. Da man nicht ein neutrales, sondern ein basisches Carbonat verlangt, so muss immer ein Ueberschuss von Metall vorhanden sein. Das durch Anklopfen oder vermittelst Walzen vom übrig gebliebenen Metalle losgebrochene Bleiweiss wird feucht gemahlen und gesülämt, wobei es die geringen Mengen von Acetat verliert, die ihm noch anhaften. Zuletzt wird es in Trockenkammern in unglasirten Thontöpfen getrocknet.

Statt Töpfe mit Blei zu beschicken und in Lohe einzugeben, hängt man auch, nach dem *deutschen Verfahren*, Bleibleche in Kästen, welche Essig und Weingeläger enthalten. Letzteres liefert wenigstens einen Theil der Kohlensäure; für den Rest wird in anderer Weise gesorgt und ebenso müssen die Kästen oder Kammern künstlich auf ungefähr 50° erwärmt werden.

Nach dem *französischen Verfahren* leitet man Kohlensäure in Bleiessig, wodurch Bleiweiss gefällt wird, während Essigsäure frei wird und neutrales Acetat in Lösung bleibt, welches man wieder in Bleiessig überführt. Das so erhaltene Bleiweiss ist sehr weiss und sehr fein pulverig, besitzt aber bei weitem nicht so starkes Deckungsvermögen, wie das nach dem holländischen Verfahren dargestellte.

Englische Techniker mahlen Bleiglätte mit Wasser und einem Theil Bleizucker zu einem steifen Brei, welcher mit Kohlen-

säure gesättigt wird, wobei sich, wie es scheint, immer nur basisches Carbonat bildet, dessen Eigenschaften denen des holländischen Bleiweisses nahe kommen.

Die Essigsäure eignet sich zur Bleiweissfabrikation wegen ihrer Flüchtigkeit und ihrer Neigung, basische Bleisalze zu bilden, welche begierig Kohlensäure anziehen. Doch können auch andere Salze des Bleies zu demselben Zwecke herbeigezogen werden. So gelingt es z. B. durch Erwärmen von 1 Th. Chlornatrium mit 10 Th. fein gemahlenem Bleioxyd und 40 Th. Wasser, basisches Oxychlorid zu erhalten, welches sich durch Kohlensäure in eine Art Bleiweiss verwandeln lässt.

<i>Zusammensetzung.</i>		2 CO ²	88	11,14
		3 PbO	669	86,13
		OH ²	18	2,13
<u>CO³</u>	<u>CO³</u>			
Pb(OH)	Pb Pb(OH)	oder (CO ³ Pb) ² Pb(OH) ²		775 100,00

Eigenschaften. Das Bleiweiss ist ein amorphes Pulver von rein weisser Farbe, sofern reines Blei dazu verwendet wird; sein specifisches Gewicht beträgt nahezu 6, beträchtlich weniger als z. B. das des in der Natur vorkommenden Bleispates CO³ Pb, der bis 6,6 sp. G. zeigt. Das Bleiweiss verliert bei 155° sein Wasser und gegen 200° auch die Kohlensäure.

Die werthvollen Eigenschaften des Bleiweisses kommen nur dieser Verbindung zu; das neutrale Bleicarbonat, welches z. B. durch Fällen eines Bleisalzes mit überschüssigem Natriumcarbonat in der Kälte amorph erhalten wird, besitzt zwar wohl Deckkraft, nicht aber das Vermögen, sich so innig mit Oel zu mischen (emulgiren) wie das Bleiweiss. Diese für die Verwendung zur Malerei wichtige Eigenschaft zeigt das alkalische Bleihydroxyd, welches jedoch nicht deckt. Kein anderer weisser Körper bietet in auch nur annähernd gleichem Grade die Eigenthümlichkeit dar, in verhältnissmässig geringster Masse die Farbe anderer Körper so vollkommen zu verdecken, wie das mit Oel angeriebene Bleiweiss. Allerdings hängt dieses Deckvermögen mit der unkrystallinischen Beschaffenheit des Bleiweisses zusammen, aber auch mit seiner Dichtigkeit; nach dem holländischen Verfahren, welches das beste Bleiweiss liefert, fällt es etwas dichter aus.

Prüfung. Das Bleiweiss darf mit Glycerin angerieben unter dem Microscop nicht krystallinische Beschaffenheit darbieten und an kochendes Wasser nichts abgeben, namentlich kein essigsäures Blei. In Salpetersäure soll es sich unter Ent-

wirkung der richtigen Menge Kohlensäure ohne Rückstand lösen und aus dieser farblosen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure vollständig gefällt werden, so dass kein Verdampfungsrückstand bleibt. Bei 100° getrocknetes Bleiweiss schmilzt bei gelindem Glühen 85,5 bis 86,3 pC Bleioxyd hinterlassen. Für die Darstellung des Emplastrum und Unguentum cussae ist es aus den p. 806 angedeuteten Gründen geboten, Bleiweiss und nicht neutrales Carbonat anzuwenden.

Für technische Zwecke wird mit Schwerspat, Kreide und Zinkoxyd gemischtes Bleiweiss in den Handel gebracht. Die fremden Beimengungen bleiben zurück, wenn man das Bleiweiss in officineller Natronlauge erwärmt, worin sich das reine Präparat, aber auch das zinkoxydhaltige löst. Um auf Zinkoxyd zu prüfen, neutralisirt man das wie oben angedeutet erhaltene Präparat vom Bleisulfat mit Natron und fügt Schwefelwasserstoff hinzu, wodurch Schwefelzink gefällt würde.

Geschichte. Die Darstellung des Bleiweisses, *μυρδόιον*, war schon THEOPHRAST bekannt; es wurde später von DIOSCORIDES, PINIUS, VITRUVIUS auch wohl mit Bleizucker verwechselt. Pisa und Genua führten im XIII. Jahrhundert Bleiweiss nach Nordafrika und andern Gegenden aus. THEOPHILUS lehrte die Darstellung desselben mittelst Essig und Harn und erhielt es als der „Cerosa“ durch Erhitzen Minium.

BASILIUS VALENTINUS empfahl Selbstdarstellung des Bleiweisses, da es im Handel unrein vorkomme. Den Kohlenstoffgehalt des Bleiweisses erkannte BERGMAN 1774, die eigentliche Zusammensetzung stellte 1842 HOCHSTETTER fest und den Vorgang bei seiner Bildung erläuterte BARRESWIL 1852 vollständig.

XXX. WISMUTSALZE.

§ 96. WISMUTVALERIANAT. — BISMUTUM VALERIANICUM.

Darstellung. 1 Th. normales Wismutnitrat (p. 809), durch gestörte Krystallisation, Abwaschen und Pressen zwischen Löschpapier möglichst vom Säureüberschuss befreit, hierauf zuerst für sich, dann mit 2 Th. Glycerin (sp. G. 1,23) fein zerrieben;

gibt mit 5 Th. Wasser eine klare haltbare Auflösung, welche auch durch weitem Wasserzusatz nicht getrübt wird. Man kann sogar die Säure mittelst Aetznatron oder Kali abstumpfen, selbst einen Ueberschuss des Alkalis beifügen, ohne dass zunächst ein bleibender Niederschlag erfolgt, doch pflegt dieses nach einigen Stunden einzutreten.

Um das Valerianat darzustellen, ist es daher besser, die oben angegebene Glycerinauflösung des normalen Nitrates ohne weiteres zu verwenden. Man lässt sie durch ein Filtrum zu einer Lösung von 1 Th. Soda in 10 Th. Wasser tropfen, welche zuvor durch Baldriansäure neutralisirt worden, oder nimmt 1 Th. trockenes baldriansaures Natrium in 10 Th. Wasser gelöst. Der unter Umrühren entstandene flockige, amorphe Niederschlag des Wismutvalerianates backt zum Theil käseartig zusammen, in welchem Falle man den Klumpen mit Wasser ausknetet, in offener Schale bei 17 bis 30° erhärten lässt und schliesslich gepulvert dem flockig ausgeschiedenen Präparate beimischt, welches sich leicht auswaschen und trocknen lässt. Das Auskneten und Auswaschen ist fortzusetzen, bis das Filtrat weder durch Natriumvalerianat, noch durch die glycerinhaltinge Wismutlösung mehr erheblich getrübt wird.

Eigenschaften. Die Flocken scheinen der Zusammensetzung $C^5 H^9 O^2 Bi O$ zu entsprechen, aber das Salz ist unter diesen Umständen so wenig beständig, dass die kaum zu vermeidende Bildung des käseartigen Niederschlages unter Wiederabscheidung von Baldriansäure erfolgt. Trocknet man den letzteren noch so sorgfältig, so riecht er doch stark nach Baldriansäure, lässt auch wohl sogar nach einiger Zeit Tropfen derselben wahrnehmen, was bei der flockigen Form des Valerianates weniger eintritt. In beiden Formen ist er amorph, in Wasser und Weingeist unlöslich; scheinbar krystallinisch fällt das Wismutvalerianat aus, wenn sich demselben Nitrat beimischt, was bei anderen Darstellungsweisen gewöhnlich der Fall ist.

Prüfung. Um das Präparat auf Salpetersäure zu untersuchen, wird es mit frischer gesättigter Eisenvitriollösung angerieben und in ein Glasrohr langsam auf concentrirte Schwefelsäure fliessen gelassen. Bei sanftem Umschwenken entsteht eine braune oder violette Zone, wenn Salpetersäure vorhanden ist.

Reibt man das lufttrockene Präparat mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. zum Brei an, trocknet ihn im Wasserbade aus und glüht, so erhält man bei der Untersuchung verschiedener Proben käuflichen Wismutvalerianates stark wechselnde Mengen

Wismutoxyd, gewöhnlich ungefähr soviel, wie das Magisterium liefert.

Das nach obiger Vorschrift dargestellte, muthmasslich eigentlich der angeführten Formel entsprechende Valerianat, möglichst frei von der weichen klumpigen Masse, gibt durchschnittlich nur 68 pC Oxyd.

Wegen der Unsicherheit in Betreff seiner Zusammensetzung scheint dieses Präparat wenig geeignet zur medicinischen Anwendung.

Geschichte. GIOVANNI RIGHINI in Oleggio (Lombardei) empfahl 1846 unter dem Namen Wismutvalerianat den Niederschlag, den er erhielt, indem er zu einer salpetersauren Wismutlösung baldriansaures Natrium in Baldrianwasser goss und das vermeintliche baldriansaure Wismut mit Wasser wusch, welchem Baldriansäure zugesetzt war. Das Product kann wesentlich nur Nitrat gewesen sein.

§ 297.

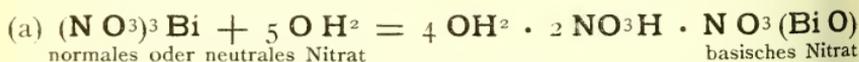
BASISCHES WISMUTNITRAT. — BISMUTUM SUBNITRICUM.

Darstellung. 2 Th. gröblich zerschlagenes Wismut werden nach und nach in eine Retorte oder in einen Kolben gebracht, der 9 Th. Salpetersäure von höchstens 1,185 sp. Gew. enthält; zuletzt wird nöthigenfalls die völlige Auflösung des Wismuts durch Erwärmung und Zusatz einer kleinen Menge Säure herbeigeführt. Die Flüssigkeit verdünnt man mit soviel Wasser, dass sie beginnt, sich zu trüben, wodurch neben basischem Wismutnitrat arsensaures Wismut abgeschieden wird, wenn das Wismut arsenhaltig war. Arsensaures und auch arsenigsäures Wismut sind in Wasser und besonders in verdünnter Salpetersäure unlöslich; selbst eine in der Kälte gesättigte wässrige Auflösung des Arsenigsäure-Anhydrids (und sehr verdünnte Arsensäure) fällt noch verdünnte Wismutlösung, welche durch Essigsäure klar gehalten wird. Die geringe Menge des durch Wasser erhaltenen Niederschlages wird daher beseitigt; erweist sie sich arsenfrei, so kann sie dem Präparate beigefügt werden. Um vollkommen sicher zu gehen, muss man sich in der unten angegebenen Weise überzeugen, dass ein neuer, durch ferneren Wasserzusatz hervorgerufener Niederschlag kein Arsen enthält.

Die klar gewordene oder nöthigenfalls durch Glaswolle filtrirte Wismutlösung (L), auf die Hälfte eingedampft, liefert in der Kälte normales Wismutnitrat $(\text{NO}^3)^3\text{Bi} + 5 \text{OH}^5$ in grossen

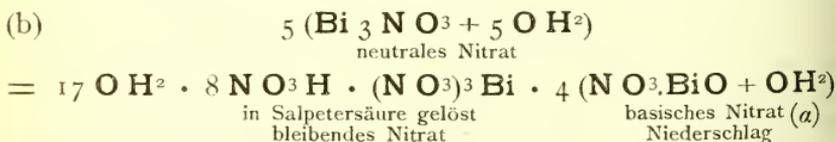
triklinischen Säulen von geringer Härte. Dieses Salz entsteht auch, wenn die Salpetersäure oder das Wismut in starkem Ueberschuss genommen werden. Digerirt man es jedoch längere Zeit mit gepulvertem Wismut, so verwandelt es sich in basisches Nitrat. Es ist zweckmässig, durch Umrühren der erkaltenden Auflösung die Abscheidung des Salzes in Form eines krystallinischen Pulvers zu veranlassen. Dieses oder die zerriebenen grösseren Krystalle werden mit wenig Wasser abgespült, welchem nur eben soviel Salpetersäure zuzusetzen ist, dass es noch klar abfließt. Nachdem dieses möglichst vollständig geschehen, zerreibt man das Pulver mit 4 Th. Wasser und giesst den Brei in 21 Th. heisses Wasser, rührt um und sammelt den Niederschlag sofort nach der Abkühlung auf einem Filtrum. Nachdem die Flüssigkeit abgeflossen ist, verdrängt man den noch übrigen Rest derselben, indem man nach und nach das gefällte basische Wismutnitrat mit dem gleichen Volum kalten Wassers abwascht und endlich bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur trocknet.

Die Wismutsalze werden durch Wasser in unlösliche säureärmere, sogenannte basische Verbindungen und freie Säure zerlegt. Dieser Zerfall des obigen neutralen Nitrates lässt sich in einfachster Form durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

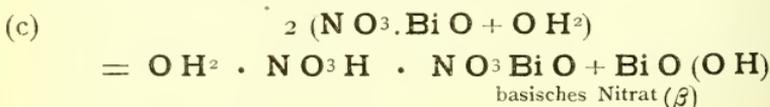


Doch fällt nicht alles Wismut als basisches Salz heraus und der Niederschlag ist wasserhaltig; ein Theil des Nitrates bleibt in der Salpetersäure gelöst.

Es entspricht daher den thatsächlichen Verhältnissen besser, wenn der Vorgang in folgender Weise ausgedrückt wird:



Während des Auswaschens erleidet aber auch das Nitrat (a) schon wieder Zersetzung im Sinne beistehender Gleichung:



Umgekehrt ist der Niederschlag bei längerem Stehen unter

Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden, im Stande, jeder Salpetersäure aufzunehmen.

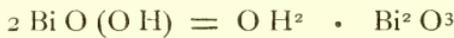
Das fertige Präparat wird also nicht ausschliesslich aus dem Nitrat (α) bestehen können, sondern je nach der Dauer des Auswaschens und der dazu verwendeten Wassermenge mehr oder weniger des Nitrates (β) enthalten. Dieses bleibt schliesslich zurück, wenn das Auswaschen des Niederschlages mit kaltem oder heissem Wasser durchgeführt wird, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Auch der Niederschlag selbst röthet dann, sogar wenn er mit Wasser gekocht wird, Lakmuspapier nicht mehr; er bietet unter dem Microscop nach vollständigem Auswaschen noch das gleiche Aussehen dar, wie unmittelbar nach der Fällung.

Wenn die vom Niederschlage (α) abgegossene Flüssigkeit und das beim Auswaschen erhaltene Filtrat mit einer zur völligen Sättigung nicht hinreichenden Menge Sodalösung gemischt wird, fällt aus der sauren Flüssigkeit der grösste Theil des Wismuts als Salz (α) in der Kälte schön krystallinisch heraus und kann dem Präparate nach gleicher weiterer Behandlung beifügt werden. Giesst man die Wismutlösung in überschüssige Soda, so erhält man Wismutcarbonat $\text{CO}_3(\text{BiO})^2 + \text{OH}^2$. Auf dieses Salz verarbeitet man die letzten Reste von Wismutlösungen und Waschwasser und verwendet es bei der nächsten Darstellung des officinellen Nitrates.

Das normale Nitrat $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} + 5\text{OH}^2$ verflüssigt sich bei ungefähr 80° ; statt dasselbe von vornherein durch viel Wasser zu zersetzen, könnte man es mit nur soviel Wasser befeuchten, dass es sich im Wasserbade eben klar verflüssigt und gröblich gepulvertes Wismut längere Zeit damit digeriren. Setzt man dann viel Wasser zu, so erfolgt eine weit reichlichere Fällung von basischem Nitrat, welches leicht von dem unangegriffenen Wismut abgeschlämmt werden kann.

Während in dem normalen, sogenannten neutralen Salze das Wismut dreiwertig auftritt, erscheint die Gruppe BiO in dem basischen Nitrat (α) nur einwertig, weil zwei Affinitäten durch O ausgeglichen sind. Diese Gruppe, welche als *Bismutyl* bezeichnet wird, lässt sich zwar nicht isoliren, die Annahme derselben hat aber dieselbe Berechtigung, wie die des Antimonyls (vergl. Brechweinstein p. 817, 820) und einer entsprechenden Arsenegruppe AsO (p. 820) oder Borgruppe BO (p. 300). In diesem Sinne ist das Nitrat (α) im Grunde nicht einmal als basisches Salz zu betrachten, sondern erst das Salz (β). In diesem Sinne ist Bismutylhydroxyd $\text{BiO}(\text{OH})$ in Verbindung mit Bismutylnitrat angenommen; das erstere ist in der That darstellbar, wenn nämlich ein Wismutsalz unter Vermeidung der Erhitzung

nach und nach mit Aetzlauge oder Ammoniak versetzt wird, so fällt vermuthlich das Hydroxyd $\text{Bi}(\text{O H})^3$ nieder, verwandelt sich jedoch schon während des Auswaschens und Trocknens unter Austritt von O H^2 ohne wahrnehmbare Veränderung in das Hydroxyd $\text{Bi O}(\text{O H})$, welches selbst bei 100° seine Zusammensetzung nicht ändert und weiss bleibt. Es ist, obwohl Lakmuspapier nicht verändernd, doch eine so energische Base, dass es aus Ferrisalzen das Ferrihydroxyd vollständig auszufällen vermag, ebenso Chromhydroxyd und Thonerde aus den betreffenden Lösungen. Mit Aetzlauge gekocht gibt das Bismutylhydroxyd nochmals Wasser ab und geht in gelbes krystallinisches Oxyd über:



<i>Zusammensetzung</i>	des Salzes α :	
$\text{Bi}^2 \text{O}^3$	468	76,5
$\text{N}^2 \text{O}^5$	108	17,6
2O H^2	36	5,9
$2(\text{NO}^3 \cdot \text{Bi O} + \text{O H}^2)$	612	100,0

des Salzes β :

$2 \text{Bi}^2 \text{O}^3$	936	88,1
$\text{N}^2 \text{O}^5$	108	10,2
O H^2	18	1,7
$2(\text{NO}^3 \cdot \text{Bi O} + \text{Bi O} \cdot \text{O H})$	1062	100,0

Das nach der obigen Vorschrift dargestellte, bei 120° getrocknete officinelle Wismutnitrat, *Magisterium bismuti*, gibt beim Glühen erfahrungsgemäss 79 bis 82 pC Oxyd $\text{Bi}^2 \text{O}^3$ und enthält ungefähr 3 pC Wasser; einem Gemenge von 2 Th. des Salzes α mit 1 Th. Nitrat β würden entsprechen 80 pC $\text{Bi}^2 \text{O}^3$ und 5,1 pC Wasser. Zu gleichen Theilen aus α und β gemischt, würde das Präparat liefern müssen: 82,3 pC $\text{Bi}^2 \text{O}^3$ und 3,8 pC Wasser. Diese Zahlen stimmen genügend mit der Annahme überein, dass das officinelle Nitrat seiner Darstellung gemäss ein Gemenge sein müsse und nur dann gleiche Zusammensetzung zeigen könne, wenn alle Bedingungen bei der Arbeit ausnahmslos genau in gleicher Weise eingehalten würden, was in Wirklichkeit unmöglich ist.

Zwischen den Salzen α und β mag wohl noch ein Nitrat γ von folgender Zusammensetzung bestehen, welches sich bei kürzerem Auswaschen von α oder bei längerem Verweilen desselben unter Wasser bilden könnte:

	γ)		
2 Bi ² O ³	936	80,0	
2 N ² O ⁵	216	18,5	
OH ²	18	1,5	
(NO ³ BiO) ⁴ OH ²	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 1170	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/> 100,0	

§ 298.

Eigenschaften. Nach der obigen Vorschrift dargestellt, das officinelle Wismutnitrat ein schweres, nicht deutlich krystallinisches weisses Pulver. Es lässt sich in rhombischen streifen Blättchen erhalten, welche sich im polarisirten Licht doppelt brechend erweisen, wenn man das neutrale Nitrat unter Zusatz von etwas Salpetersäure in Wasser löst und die Fällung des basischen Salzes durch allmählichen Zusatz von kaltem Wasser herbeiführt. Je langsamer dieses geschieht, je länger die Flüssigkeiten gehalten werden, desto ansehnlichere Kryställchen, ohne Zweifel rein dem Salze α angehörig, bilden sich. Bei rascherem Zusatze des Wassers zu der Wismutlösung fällt das Präparat in Prismen nieder, denen sich noch tafelförmige Kryställchen beigemischt zeigen. Bei heisser Fällung werden die Krystalle so klein, dass das Microscop sie bei etwa vierhundertfacher Vergrößerung nicht mehr als solche erkennen lässt.

Indem die Pharmacopöen heisse Fällung vorschreiben, sagen sie zur Erlangung eines gleichmässigen Präparates bei dessen Reaction auch weniger stark sauer ist, als die des kalt gefällten und wenig ausgewaschenen Salzes α sein würde. Es würde sich wohl empfehlen, noch einen Schritt weiter zu gehen und das Nitrat auszuwaschen, bis es Lakmuspapier nicht mehr röthet; die meisten Pharmacopöen verlangen jedoch saure Reaction, und es ist in der Praxis nicht gut ausführbar, ansehnlichere Mengen des Präparates durch Waschen so weit von Säure zu befreien, dass das abfliessende Wasser nicht mehr sauer ist.

Soll eine Wismutverbindung von nicht saurer Reaction zur Anwendung gezogen werden, so wäre das schon genannte Carbonat oder das Hydroxyd zu wählen.

Wenn man die oben erwähnte Lösung L des Wismutnitrates oder eine Auflösung des officinellen Salzes in verdünnter Salpetersäure mit Essigsäure (1,040 sp. G.) versetzt, so bleibt das Gemisch bei Zusatz von Wasser klar; es besitzt, von der Säure abgesehen, einen herben, aber nicht eigentlich wider-

lichen, schrumpfenden Geschmack. Aus dieser klaren Wismutlösung wird durch Jodkalium alles Wismut als dunkelbraunes Jodid BiJ_3 gefällt, welches sich beim Kochen oder auch bei Zusatz von mehr Wismutlösung in schön rothes Oxyjodid BiOJ verwandelt und schliesslich in eine gelbrothe, noch jodärmere Verbindung übergeht. Durch Kaliumchromat wird alles Wismut in gelben Flocken ausgefällt; auch Natriumphosphat, Gerbsäure und Oxalsäure erzeugen Niederschläge, nicht aber Gummilösung.

Fügt man der essigsauen Wismutlösung oder auch der in § 296 erwähnten glycerinhaltigen Wismutlösung Weinsäure bei, so fällt Wismuttartrat nieder, welches sich nach dem Auswaschen leicht in officinellem Aetznatron löst. In dieser *alkalischen Wismutlösung* wird durch Jodkalium kein Niederschlag hervorgerufen, ebenso wenig durch Gummi, wohl aber durch reichlich genug zugesetztes rothes oder gelbes Kaliumchromat und durch Gerbsäure.

Durch Mischung alkalischer und saurer Wismutlösung lässt sich eine neutrale Auflösung nicht erhalten.

Aus dem Wismutnitrat wird beim Kochen mit Wasser und Zinkpulver rasch schwarzes Wismut abgeschieden, aus der obigen alkalischen Wismutlösung durch Kochen mit Milchsücker oder Traubenzucker (p. 225) schwarzes Oxydul BiO oder Bi_2O_2 (oder Metall?).

Dem Lichte ausgesetzt, wird das Wismutnitrat nur dann missfarbig, wenn es unrein ist, z. B. organische Substanzen oder Silber enthält.

Prüfung. Das Microscop lehrt, ob das Präparat durch heisses Wasser oder in der Kälte dargestellt wurde; nur in letzterem Falle zeigt es sich deutlich krystallisirt. Mit verdünnter Salpetersäure gibt es ohne Brausen eine farblose Lösung, welche nach der Abscheidung des Wismuts mittelst Schwefelwasserstoff frei von Salzsäure und Schwefelsäure und ohne Rückstand verdampfbar sich erweisen muss. Den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag wäscht man mit Wasser aus, dem etwas Schwefelwasserstoff zugesetzt wird, löst ihn in wenig Salpetersäure auf und schlägt das Wismut durch Ammoniak nieder; das Filtrat darf nicht durch Kupfer blau gefärbt sein. Kocht man das Wismutnitrat mit Calciumcarbonat, so findet man Salzsäure und Schwefelsäure mittelst Silbernitrat und Baryumnitrat in der filtrirten Flüssigkeit, wenn das Präparat Chlorid oder Sulfat enthalten hatte. Durch anhaltendes Kochen des salpetersauren Wismutes mit chlorfreier Aetzlauge darf kein Ammoniak entwickelt und das alkalische

Nitrat durch Schwefelwasserstoff und durch Salmiak nicht verändert werden. War Arsen zugegen, so ist dasselbe in der alkalischen Flüssigkeit in Form von Arsenat oder Arsenit vorhanden. Wird dieselbe mit Salpetersäure schwach übersättigt und nun mit Ammoniak genau neutralisirt, so entsteht durch Ubernitrat, das man zunächst in geringster Menge zufließen lässt, ein gelber oder rother Niederschlag. Ein blassgelber Niederschlag könnte auch wohl von Phosphorsäure herrühren, welche in Form von Calciumphosphat schon dem Magisterium smuti beigemischt getroffen wurde. Das Arsen muss deshalb vorher in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit auch in der bei der Prüfung des Aetznatrons (§ 459) angegebenen Weise vermittelst Eisen und Zink aufgesucht werden.

Löst man das Nitrat in möglichst wenig Salpetersäure und verdünnt mit viel heissem Wasser, so darf die nach dem Erkalten klar abgegossene Flüssigkeit durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure keinen oder doch keinen bleibenden Niederschlag (Chlorsilber, Bleisulfat) geben.

Obwohl die Zusammensetzung des Präparates nicht unveränderlich gleich ist, so gewährt doch auch die Wägung des Gewichtsverlustes, den dasselbe bei 120° und dann bei gelinmem Glühen erleidet, gute Anhaltspunkte zur vergleichenden Beurtheilung desselben.

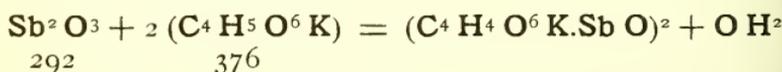
Geschichte (vergl. auch § 11). LIBAVIUS hob um 1600 hervor, dass die Auflösung des Wismutes in Salpetersäure durch Wasser und Salzlösungen getrübt wird und sich hierdurch von Zinklösung unterscheidet. Das basische Nitrat wurde 1681 (wahrscheinlich schon vor 1671) von N. LÉMERY dargestellt, doch empfahl er, in dem Wasser vorher Kochsalz aufzulösen, wodurch die Fällung rascher und vollständiger erfolge, was ja in der That bei dem basischen Chlorid BiOCl , das LÉMERY auf diese Art erhalten musste, der Fall ist. 8 Theile Wismut lieferten ihm 9 Th. „Magistere“, welches, wie er anab, unter dem Namen Spanisches Weiss als Schminke diene. Ähnliche Verwendung fanden damals unter gleichem Namen auch das Bleiweiss und Zinnoxid. L. ODIER in Genf empfahl 1786 das basische Nitrat zu der jetzt noch gebräuchlichen medicinischen Anwendung.

XXXI. ANTIMONVERBINDUNGEN.

§ 299. BRECHWEINSTEIN. — TARTARUS STIBIATUS.

Darstellung. 4 Th. Antimonoxyd, dargestellt nach p. 824, werden mit 5 Th. gepulvertem reinem Weinstein und 6 Th. Wasser einige Stunden in einer Porzellanschale unter allmählichem Zusatze von weitem 30 Th. Wasser und stetem Umrühren auf 80 bis 100° erwärmt, zuletzt aufgekocht, filtrirt und die Lösung zur Krystallisation hingestellt. Die Mutterlauge wird mit ein wenig Antimonoxyd weiter eingedampft, um auf's neue Krystalle zu liefern. Man lässt dieselben an der Luft rasch trocknen und hebt sie sofort in geschlossenen Gefässen auf. Sollten sie nicht vollkommen weiss sein, so krystallisirt man sie aus dem sechsfachen Gewichte heissen Wassers um.

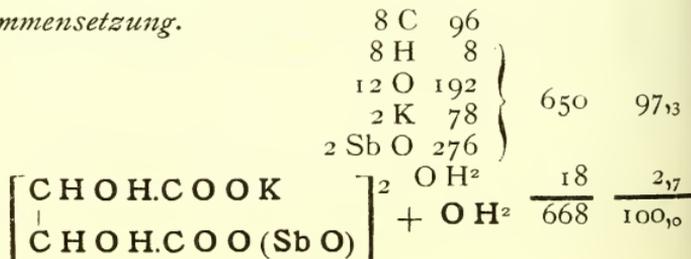
Das Antimonoxyd wird vom Weinstein folgender Gleichung entsprechend aufgenommen:



Hiernach wären 3,88 Th. Antimonoxyd auf 5 Th. Weinstein ausreichend; der Überschuss des erstern empfiehlt sich, um die innigere Berührung des dichten Oxydes mit der Weinsteinlösung zu befördern.

Bei grossem Ueberschusse von Weinstein kann die Mutterlauge beim Eindampfen die Verbindung $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{K}(\text{SbO}) + 3\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6\text{K}$ enthalten, welche sich direct in schwer löslichen Krystallblätchen darstellen lässt. Dasselbe gilt von dem sogenannten *sauren Brechweinstein* $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6\text{K.SbO} + \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)^2 + 5\text{O}^2\text{H}^2$, der in rhombischen Säulen krystallisirt.

Zusammensetzung.



Von dem Wassergehalte abgesehen, unterscheidet sich der Brechweinstein von dem Monokaliumtartrate, dem Weinstein, dadurch, dass das H der zweiten Carboxylgruppe durch Antimonyl SbO vertreten ist.

Eigenschaften. Der Brechweinstein bildet leicht ansehnliche Octaëder des rhombischen Systems von nahezu $2,6$ sp. G., welche oft durch Zurückbleiben von vier abwechselnden Flächen traëderartige hemiëdrische Form annehmen. Sie verlieren an der Luft und selbst in Gläsern leicht Wasser und büßen Glanz und Durchsichtigkeit ein, obwohl das Krystallwasser erst bei 68° völlig entweicht; das entwässerte Salz zeigt keine Neigung, das Krystallwasser wieder aus der Luft anzuziehen.

Der Brechweinstein erfordert $14,5$ Th. Wasser zur Lösung bei 17° und 2 Th. bei 100° ; die Auflösung röthet Lakmuspapier deutlich, aber schwach, und schmeckt erst süßlich, dann bitterlich „metallisch“; bei 1 Th. Brechweinstein in 1000 Th. Wasser ist der Geschmack zuerst kaum mehr wahrnehmbar. Gesättigte Auflösung hält sich lange unverändert, in verdünnterellen sich bald Schimmelpilze ein. Von Glycerin ($1,23$ sp. G.) wird der Brechweinstein bei 100° weniger reichlich aufgenommen als von Wasser. In Weingeist von $0,816$ sp. G. ist der Brechweinstein selbst bei Siedhitze unlöslich; Zusatz von Weingeist erzeugt in Brechweinsteinlösung einen anfangs (wasserfreien?) amorphen Niederschlag, der sich jedoch nach wenigen Augenblicken aus microscopischen, nach Art der Federfahnen gruppirten Kryställchen gebildet erweist. Dieses Krystallmehl enthält nach dem Abdunsten des Weingeistes denselben Wassergehalt, wie die aus Wasser erhaltenen Krystalle; es ballt sich nach dem Trocknen leicht zusammen und eignet sich daher weniger für die Receptur. Die Brechweinsteinlösung dreht die Polarisationsebene nach rechts und zwar auffallender Weise in sehr viel höherem Grade als die in demselben enthaltene Menge Weinsäure für sich im gleichen Flüssigkeitsvolum unter übrigen gleichen Umständen.

Aus der Brechweinsteinlösung wird durch Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd Antimonoxyd Sb^2O_3 gefällt, welches sich in Überschusse des Alkalis leicht auflöst; letzteres ist nicht der Fall, wenn man Carbonate der Alkalien oder Ammoniak anwendet. Aus der Lösung des Brechweinsteins in Glycerin wird jedoch weder durch ätzende Alkalien noch durch Carbonate Antimonoxyd gefällt, auch nicht in der Wärme.

Die durch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure getrübbte Brechweinsteinlösung wird durch reichlichere Mengen dieser Säuren wieder geklärt; aber durch Wasser entsteht ein

reichlicher Niederschlag von Oxychlorür (§ 300), basischem Nitrat oder Sulfat; Arsensäure und Phosphorsäure erzeugen, selbst bei Überschuss jener drei zuerst genannten Säuren und bei nur 1 Th. Brechweinstein in 1000 Th., bleibende, noch nicht genauer untersuchte Niederschläge, welche bei Anwendung von Arsenaten und Phosphaten nicht entstehen. Selbst ein grosser Überschuss von Arsensäure löst den betreffenden Niederschlag nicht wieder. Ferrisulfat und Ferrichlorid erzeugen in wässrigem Brechweinstein, nicht in der Glycerinlösung, einen sehr reichlichen, schön gelben flockigen Niederschlag von Eisenbrechweinstein. Man erhält denselben zum Beispiel durch Zusammengiessen von 7 Th. Eisenchloridlösung von ungefähr $1,35$ bis $1,5$ sp. G. mit 100 Th. bei 15° gesättigter Brechweinsteinlösung. Das Auswaschen des ungeheuer voluminösen Niederschlages, der in Wasser nicht unlöslich ist, darf nicht allzu weit getrieben werden; aus den Filtraten lässt sich durch Zusatz von Weingeist noch viel Eisenbrechweinstein gewinnen. Langsam an der Luft getrocknet, liefert er eine verhältnissmässig sehr geringe Menge eines lebhaft gelben amorphen Pulvers, rasch in gelinder Wärme getrocknet, schrumpft er zu einer unbedeutenden Menge harter granatrother durchsichtiger Körner ein. Es scheint, dass diese Verbindung, wieder in Wasser gelöst, im Stande ist zu krystallisiren.

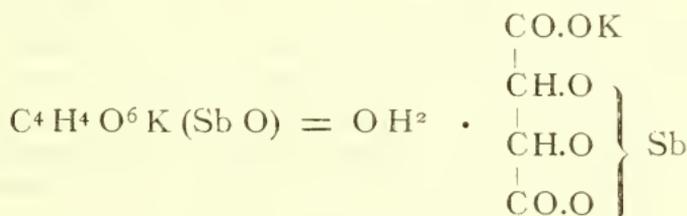
Mit gesättigter Auflösung des Natriumthiosulfates (§ 220) mischt sich Brechweinsteinlösung im ersten Augenblicke in der Kälte klar, bald aber fällt etwas Schwefelantimon nieder und das Filtrat liefert bei anhaltendem Kochen prächtig scharlachrothen (allerdings getrocknet weniger feurig aussehenden) *Antimonzinner*, vermuthlich $Sb^2S^3 + Sb^2O^3$. Dieser entsteht nicht, wenn die Brechweinsteinlösung vorher durch eine Spur Natron neutralisirt war; selbst beim Kochen fällt nur eine geringe Menge Antimonoxyd nieder.

Arsenigsäure-Anhydrid, sogar in kochend gesättigter Auflösung, bewirkt in Brechweinstein keine Trübung, Gerbsäure ruft einen amorphen, Oxalsäure einen nach einigen Stunden krystallisirenden Niederschlag hervor, Essigsäure und Weinsäure mischen sich klar mit Brechweinsteinlösung, ebenso die Lösungen des Eisenvitriols und der Sulfate des Kupfers und Zinks. Brom und Jod werden besonders in der Wärme von gesättigter Brechweinsteinlösung in reichlicher Menge unter Entfärbung aufgenommen. Aus Sublimatlösung wird durch Brechweinstein Calomel ausgeschieden; gesättigte Lösungen des Cyanids und Bromids des Quecksilbers werden nicht getrübt. Die Kaliumchromate werden sogleich zu braunem Chromoxydsalz reducirt. Auch auf Silbernitrat wirkt Brechweinstein reducirend; der

Wisse Niederschlag, welcher durch das Nitrat in gesättigter Lösung des letztern entsteht, verschwindet zwar beim Umschütten sogleich. Wenn man aber die Brechweinsteinlösung mit so viel Natron versetzt, dass sie eben wieder klar wird, Ammoniak zusetzt und nun Silbernitrat an die Oberfläche der Mischung fassen lässt, so scheidet sich schwarzes Oxydul Ag^4O ab.

4000 Th. Wasser, welche nur 1 Th. Brechweinstein enthalten, werden durch Schwefelwasserstoff nur noch braun gefärbt; erst auf Zusatz von Salzsäure fällt rothes Schwefelantimon Sb^2S^3 heraus, was bei concentrirteren, rein wässerigen Lösungen sogleich erfolgt. Wird aber der Brechweinstein in 100 Th. Salzsäure von ungefähr 1,170 sp. G. gelöst, so vermag Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorzurufen. Das gefällte amorphe Antimonsulfür kann in der bei Kermes angeführten Art leicht in krystallisirte Form gebracht werden.

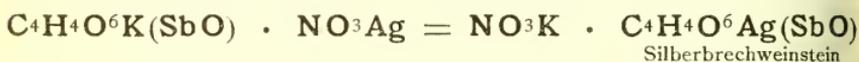
Der bei 108° entwässerte Brechweinstein gibt bei 200° noch ein Mol. OH^2 ab:



Dieses Umwandlungsproduct löst sich in Wasser wieder gewöhnlichem Brechweinstein. Ganz ähnliche Zusammensetzung wie dem ersteren, kommt auch der Verbindung zu, welche man durch Kochen von Wismuthydroxyd mit Weinstein erhält: $C^4H^2O^6KBi$. Während hier vier H durch das dreierthige Wismut und das einwerthige Kalium ersetzt wird, finden sich alle 4 H durch Pb^2 vertreten in dem Salze $C^4H^2O^6Pb^2$, welches krystallisirt, wenn Bleizucker einen Tag lang mit Weinstein gekocht wird; zersetzt man es unter Alcohol durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung von Weinsäure.

Streut man Brechweinstein in ein glühendes Porzellantiegelchen, so verkohlt er, verglimmt dann unter Funkensprühen und lässt „Antimonrauch“ aus. Mit dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, zeigt der Brechweinstein diesen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd Sb^2O^3 deutlicher und wird zum Theil zu glänzenden spröden Metallkörnern reducirt. Tränkt man einen Asbestiden mit Brechweinsteinlösung und führt ihn nach dem Trocknen in die Spitze einer nicht leuchtenden einfachen Gasflamme ein, so färbt sich diese grünlich. Erhitzt man Brechweinstein in einer Reagensrohre, so zerspringt er, verkohlt und gibt denselben Geruch aus, wie die Weinsäure unter gleichen Umständen.

In dem auf 200° erhitzten Brechweinstein nimmt das Antimon die Stelle von drei Atomen Wasserstoff ein; im gewöhnlichen Brechweinstein ist hingegen die für sich nicht darstellbare Gruppe *Antimonyl* SbO an der Stelle eines Wasserstoffatoms der Weinsäure anzunehmen. So wie im Brechweinstein neben dem Antimonyl Kalium statt H vorhanden ist, so können auch andere Elemente oder Atomgruppen ausser dem Kalium eintreten, um „Brechweinsteine“ (Émétiques der Franzosen) zu bilden und zwar einwerthige Elemente oder Atomgruppen oder zweiwerthige. Dahin gehört z. B. der weisse Niederschlag, welcher durch Silbernitrat in Brechweinsteinlösung entsteht:



Ebenso der durch Bleizucker zu erhaltende Bleibrechweinstein $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^6.\text{SbO})^2\text{Pb}$. Ferner der Uranylbrechweinstein $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^6.\text{UO}.\text{SbO}) + 4\text{OH}^2$, dann die Strontiumverbindung $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^6.\text{SbO})^2\text{Sr}$, Baryumverbindung u. s. w. Mischt man die Auflösungen von Strychninnitrat und Brechweinstein, so krystallisirt nach einigen Stunden in der Kälte ein Brechweinstein, in welchem das Strychnin an die Stelle des Kaliums eingetreten ist. Eine entsprechende Chininverbindung erhält man auf diese Art nicht, wohl aber diejenige des Chinidins (Conchinins).

Andererseits können auch Arsen, Wismut und Bor den Brechweinsteinen entsprechende Verbindungen liefern, indem die einwerthigen Gruppen AsO, BiO, BO (p. 811), gerade so wie das Antimonyl den Wasserstoff in einer der beiden Carboxylgruppen der Weinsäure vertreten.

Weniger leicht als der gewöhnliche Brechweinstein, aber in denselben Formen krystallisirt der entsprechende Ammoniumbrechweinstein. Die Natriumverbindung wird an der Luft feucht.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Brechweinsteins ist so bedeutend, dass er leicht rein zu gewinnen ist. Er kann Weinstein beigemischt enthalten, der sich erkennen lässt, indem man Sodalösung (1 in 10) auf die Krystalle giesst; bei Gegenwart von Weinstein entwickelt sich Kohlensäure. Ausserdem ist die Löslichkeit des Weinstein (vergl. diesen, § 233) viel geringer, als die des Brechweinsteins. War das zur Darstellung verwendete Antimonoxyd salzsäurehaltig, so gibt Silbernitrat in einer durch Salpetersäure angesäuerten klaren Brechweinsteinlösung einen Niederschlag.

Aus dem oben angedeuteten Verhalten der Arsensäure folgt, dass in einem klar löslichen Brechweinstein Arsen wohl

in Form von Arsenigsäure-Anhydrid vorhanden sein könnte. Dieses lässt sich in verschiedener Art auffinden:

1. Während Schwefelantimon durch Salzsäure leicht in Lösung gebracht werden kann, begünstigt dieselbe (siehe Arsenige Säure § 201) die Fällung des Schwefelarsens. Löst man also z. B. Brechweinstein, dem 1 pC oder selbst noch weniger Arsenigsäure-Anhydrid beigemischt ist, im hundertfachen Gewicht Salzsäure von ungefähr 1,16 sp. G., so wird durch Schwefelwasserstoffgas nur hellgelbes Schwefelarsen gefällt. Topft man die wässrige Auflösung des Gases zu der Mischung, so fallen zuerst rothgelbe Flocken von Schwefelantimon heraus, lösen sich aber beim Umschütteln und werden alsbald durch Schwefelarsen ersetzt. Man kann jener Salzsäurelösung noch halb so viel Wasser zusetzen, ohne dass ein bleibender Niederschlag von Sb^2S^3 entsteht, wenn SH^2 eingeleitet wird.

2. Man übergiesst gleiche Mengen Brechweinstein, Eisenpulver (§ 12) und Zinkfeile mit Natronlauge (1,33 sp. G.), setzt ein Gasentwicklungsrohr auf und erwärmt im Wasserbade.

Ausser dem reichlich auftretenden Wasserstoffgase entwickelt sich bei Anwesenheit von Arsen auch Arsenwasserstoff, wodurch es mit Silberlösung besprengter Papierstreifen geschwärzt wird (vgl. p. 458), wenn man ihn in ein Reagenrohr schiebt, in welches man das Gas einströmen lässt. Antimonwasserstoff SH^3 bildet sich unter diesen Umständen nicht, wie ein gleichzeitig anzustellender Gegenversuch mit zuverlässig reinen Substanzen darthut.

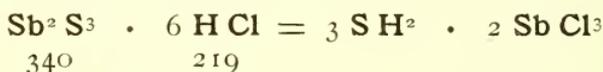
3. Ferner kann man auch durch verdünnte Schwefelsäure und Zink Wasserstoff entwickeln, die Brechweinsteinlösung beifügen und das Gas durch Silbernitratlösung streichen lassen. Das Antimonwasserstoffgas, das sich dem Wasserstoffe beimengt, lässt das Antimon fast ganz als schwarzes Antimonisilber $SbAg^3$ (?) fallen. Zugleich mit entwickeltes Arsenwasserstoffgas wird zu Wasser und arseniger Säure oxydirt, welche in Lösung bleibt. Wird letztere genau mit Ammoniak neutralisirt, so fällt Silberarsenit nieder, wenn der Brechweinstein arsenhaltig war.

4. Löst man Brechweinstein in Salzsäure von 1,16 sp. G., fügt etwas Zinnchlorür $SnCl^2 + 2OH^2$ bei und erwärmt, so bleibt die Mischung farblos, aber bei Gegenwart geringster Mengen arseniger Säure werden braune Flocken von Arsen abgeschieden oder doch eine braune Färbung hervorgerufen. Mallisches Zinn veranlasst die Reduction von Antimon und Arsen zugleich.

Geschichte. ADRIAN VAN MYNSICHT lehrte 1631 die Darstellung des Brechweinsteins; er röstete Schwefelantimon (Crocus metallorum) mit Sal Absinthii, d. h. durch Einäschern des Wermuts gewonnener Pottasche, laugte das Product aus und kochte das zurückbleibende Antimonoxyd-Kali mit Weinstein. GLAUBER empfahl 1648 die Anwendung eines reineren Antimonoxydes, der sogenannten Spiessglanzblumen, erhalten durch Verbrennen des Antimons in offenem Tiegel.

§ 300. ANTIMONCHLORÜR. — STIBIUM TRICHLORATUM.

Bildung. Salzsäure von $1,21$ sp. G. bei 0° , entsprechend der Zusammensetzung $\text{HCl} + 3 \text{OH}^2$ mit $40,33$ pC Chlorwasserstoff, vermag das natürliche und künstliche Schwefelantimon in der Wärme leicht zu zersetzen:



Durch wasserreichere Salzsäure wird das Schwefelantimon weit langsamer angegriffen und aus seiner Auflösung in Salzsäure wird dasselbe durch Wasser wieder als solches ausgefällt, soweit noch Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Auch durch Chlorgas wird das Schwefelantimon unter Bildung von Chlorür angegriffen, und ferner entsteht letzteres, wenn man gepulvertes Antimon oder Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid destillirt.

Antimon verbrennt in Chlorgas nicht zu Chlorür, sondern zu Chlorid Sb Cl^5 .

Darstellung. Nach der obigen Gleichung sind von einer Salzsäure, welche 25 pC HCl enthält (sp. G. $1,123$) 876 Th. zur Zersetzung von 340 Th. Schwefelantimon erforderlich, in Wirklichkeit muss aber ungefähr doppelt so viel genommen werden, weil die Säure in dem Maasse verdünnter wird, in welchem Antimonchlorür entsteht und durch Verdampfung ein nicht unerheblicher Theil derselben verloren geht. Man giesst zuerst nicht die ganze Menge Salzsäure auf das fein gepulverte Schwefelantimon, weil anfangs eine sehr lebhafte Gasentwicklung eintritt, sondern man erwärmt die Mischung in einem geräumigen Kolben, zuletzt bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, und klärt die Auflösung nöthigenfalls mittelst Fil-

tion durch Glaswolle. Hierauf wird sie in einer Retorte der Destillation unterworfen, bis die übergelassene Salzsäure so viel Antimonchlorür mitführt, dass sie sich mit Wasser trübt. Der Inhalt der Retorte, vermittelt Salzsäure von 1,06 sp. G. bei 10° (12,5 pC HCl) zum sp. G. von 1,34 bis 1,36 verdünnt, stellt den *Liquor stibii chlorati* mancher Pharmacopöen dar. Die Bereitung desselben wird wesentlich abgekürzt, wenn man die Wirkung der Salzsäure durch gelegentlichen vorsichtigen Zusatz von etwas Salpetersäure unterstützt. Die Erwärmung muss dann fortgesetzt werden, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Der Zusatz von Salpetersäure hat die Abscheidung von Schwefel und Bildung von etwas Schwefelsäure zur Folge. Wird arsenhaltiges Schwefelantimon verarbeitet, so entweicht das Arsen leicht in Form von Chlorür $AsCl_3$, welches schon unter seinem Siedepuncte (134°) rasch verdampft, sowie auch als As_2S_3 . Wird die Destillation des Antimonchlorürs weiter geführt, so beginnen sich im Halse der Retorte krystallinische Krusten anzulegen, welche an wärmern Stellen einer klaren öligen Flüssigkeit schmelzen, und zuletzt geht wasserfreies Chlorantimon über.

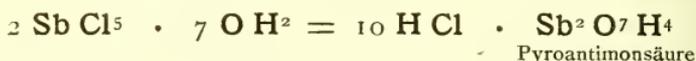
<i>Zusammensetzung.</i>		Dampf	(H = 1)	(Luft = 1)	
Sb	122,10	53,4	1/2 Vol. Sb	122,00	8,25
3 Cl	106,15	46,6	3 " Cl	106,150	7,135
Sb Cl³	228,15	100,0	2 Vol. Sb Cl ³	228,150	15,60
	berechnet:	1	" "	114,125	7,80

Eigenschaften. Das wasserfreie Antimonchlorür ist eine massenblättrig krystallinische farblose Masse von 3,06 sp. Gew. bei 26° und 2,675 bei 72°, bei welcher letzteren Temperatur es zu einer klaren dicklichen Flüssigkeit schmilzt, die alsbald bei der Abkühlung wieder erstarrt. Eine Spur concentrirte Salzsäure erhält das Antimonchlorür längere Zeit flüssig; es mischt sich alsdann klar mit krystallisirbarer Essigsäure, reinem Benzol, Aether, absolutem Alcohol, Schwefelkohlenstoff, nicht mit Chloroform und Ligroin. Festes Antimonchlorür löst sich sehr reichlich in warmem Benzol, färbt dasselbe schön violett und krystallisirt beim Erkalten in grossen Tafeln des rhombischen Systems.

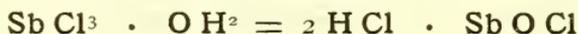
Das feste Antimonchlorür zerfliesst an der Luft zu einer Trübe oder, bei Gegenwart von freier Salzsäure, klaren Flüssigkeit, welche jedenfalls nur mit sehr wenig Wasser verdünnt werden kann, ohne sich zu trüben. Wohl aber liefert das geschmolzene, etwas Salzsäure enthaltende Antimonchlorür klare

Lösungen, wenn mehr Salzsäure oder concentrirte Weinsäurelösung oder auch Glycerin zugesetzt wird. Solche Mischungen vertragen alsdann noch etwas Wasser, ohne sich bleibend zu trüben.

Bei 216° siedet das Antimonchlorür und geht unverändert über. In geschmolzenem Zustande nimmt es mit Leichtigkeit noch 2 At. Chlor auf und bildet eine stark rauchende, leicht verdampfende, bei -6° krystallisirende Flüssigkeit, welche schon von 140° an wieder Chlor verliert und bei 200° vollständig zu SbCl_3 reducirt ist. Dieses Fünffach-Chlorantimon ist daher geeignet, Chlor an manche organische Substanzen zu übertragen. Durch Wasser wird daraus unter starker Wärmeentwicklung fast alles Antimon als amorphe Pyroantimonsäure gefällt:



Die Niederschläge, welche durch Zusatz von Wasser zu Dreifach-Chlorantimon entstehen, wechseln in Betreff ihrer Zusammensetzung je nach der Menge des Wassers und nach der Temperatur. Kommen nur etwa 4 Mol. Wasser auf 1 Mol. SbCl_3 , so findet einfach Umtausch von Cl^2 gegen Sauerstoff statt:



Bei grössern Wassermengen entstehen mehr und mehr sauerstoffreichere Oxychloride, so z. B. namentlich das der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Sb}^4 \text{ O}^5 \text{ Cl}^2$ entsprechende *Algarotpulver*, welches auch als Verbindung des einfachsten Oxychlorides mit Oxyd aufgefasst werden mag: $(\text{Sb O Cl})^2 \text{ Sb}^2 \text{ O}^3$. In diesen Oxychlorüren beträgt die Summe der Affinitäten des Sauerstoffes und Chlores dreimal so viel wie die Affinitäten der als dreierthig gerechneten Antimonatome. Dieselben fallen anfangs amorph nieder, krystallisiren aber sehr bald in der Flüssigkeit selbst. Durch reichliche Mengen von Wasser wird ihnen mehr und mehr Chlor entzogen, aber erst beim Erwärmen mit Sodalösung werden die Antimonoxychlorüre völlig in $\text{Sb}^2 \text{ O}^3$ verwandelt. Von concentrirter Weinsäurelösung werden sie leicht aufgenommen; Wasserzusatz bewirkt alsdann keine Trübung.

Wird fein gepulvertes Schwefelantimon in siedendes Antimonchlorür eingetragen, das frei von Salzsäure und Wasser sein muss, so löst es sich und liefert beim Erstarren zerfiessliche geblichene

Kristalle der Verbindung $\text{Sb}^8\text{S}\text{Cl}^{22} = \text{Sb}^2\text{S}\text{Cl}^4 + (\text{Sb}\text{Cl}^3)^6$, welche durch Wasser zersetzt werden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung entsteht, wenn Antimonoxyd in siedendem Antimonchlorür gelöst wird.

Eigenschaften der officinellen Antimonchlorürlösung, Liquor stibii chlorati.

Sie gibt mit dem vierfachen oder fünffachen Gewichte Wasser einen steifen Brei von anfangs amorphem, dann kry- stallisirendem Oxychlorür SbOCl , mit mehr Wasser das oben erwähnte Algarotpulver. Die Antimonchlorürlösung mischt sich unter Erhitzung in jedem Verhältnisse klar mit absolutem Alcohol, Glycerin und mit dem doppelten Volum Weingeist von C_{15} sp. G. Brom wird in reichlicher Menge mit gelber bis rother Farbe von dem Antimonchlorür aufgelöst, Jod mit rothbrauner; aus der in gelinder Wärme mit Jod gesättigten Antimonchlorürlösung schiessen in der Kälte Krystallnadeln von Jod an.

Im Gegensatze zu Brechweinsteinlösung mischt sich Antimonchlorür klar mit Eisenchlorid, auch mit gesättigten Lösungen der Chlorüre der Alkalimetalle und des Salmiaks. In letzterem Falle bilden sich Doppelchloride, welche beim Abdampfen krystallisiren, wie z. B. die Verbindungen $\text{SbCl}^3(\text{NH}_4\text{Cl})^2 + \text{OH}^2$ und $\text{SbCl}^3(\text{KCl})^3$; durch viel Wasser werden sie zersetzt. Verdammt man Antimonchlorür mit Wasser, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht, so enthält die vom Oxychlorür abfiltrirte Flüssigkeit nur noch sehr wenig Antimon. Beim Aufkochen trübt sie sich ebenso wenig als nach Zusatz von Ammoniak oder Phosphorsäure (vergl. bei Brechweinstein § 299), wohl aber durch Arsensäure, Gerbsäure, Schwefelwasserstoff.

Prüfung der Lösung. Dieselbe muss aus offener Schale bei mässiger Hitze ohne Rückstand verdampfen. Ist die Antimonchlorürlösung nicht gefärbt oder höchstens schwach gelblich, so kann sie nicht so viel Kupfer oder Eisen enthalten, dass ihre Anwendung zum äusserlichen Gebrauche beeinträchtigt wird. Um diese beiden Metalle und Arsen nachzuweisen, füllt man die Lösung vollständig mit heissem Wasser und setzt Ferrrocyankalium zu, wodurch nunmehr Antimon nicht gefällt wird, wohl aber Eisen und Kupfer. Im Filtrate schlägt man mittelst Schwefelwasserstoff die höchst geringe Menge Antimon nebst dem Arsen als Sulfüre nieder, wäscht aus und zieht das Schwefelarsen mit einer Auflösung von Ammoniumcarbonat

aus, welche beim Verdampfen Schwefelarsen hinterlässt, das mit Natriumsalpeter und Soda geschmolzen Natriumarsenat liefert, dessen Identität leicht festzustellen ist.

Zur Nachweisung des Arsens passt hier auch das bei der Prüfung des Brechweinsteins unter 4 angegebene Verfahren.

Chlorblei kann in einem Präparate, das sich klar mit gleich viel Weingeist mischt, nicht in erheblicher Menge vorhanden sein, da ersteres in Alcohol fast gar nicht löslich ist. Auf Salpetersäure und Schwefelsäure prüft man die vom Algarotpulver abgegossene Flüssigkeit; sie darf Indigo nicht entfärben und durch Baryumsalze nicht getrübt werden. Wenn das Präparat das richtige specifische Gewicht besitzt und sich mit wenig Wasser schon stark trübt, so kann es nicht eine unstatthafte Menge Salzsäure enthalten.

Geschichte. BASILIUS VALENTINUS erhielt Antimonchlorür, als er gleiche Theile Sublimat und Schwefelantimon erhitzte: $3 \text{Hg Cl}^2 \cdot \text{Sb}^2 \text{S}^3 = 3 \text{Hg S} \cdot 2 \text{Sb Cl}^3$. Er verglich das übergelende Chlorür seiner Erstarrungsfähigkeit wegen mit Eis oder Butter. Er stellte dieses „*Butyrum antimonii*“ auch dar, indem er Schwefelantimon mit Kochsalz und Thon oder geradezu mit Salzsäure erhitzte. Die allgemeine Annahme, dass Quecksilber ein Bestandtheil dieses Präparates sei, widerlegte GLAUBER 1648. Auch das Oxychlorür hielt PARACELSUS für eine Quecksilberverbindung; es wurde später nach VITTORIO ALGAROTTO, gegen Ende des XVI. Jahrhunderts Arzt in Verona, benannt.

Das Chlorid SbCl^5 entdeckte H. ROSE 1825.

§ 301. NATÜRLICHES SCHWEFELANTIMON. — STIBIUM SULFURATUM CRUDUM.

Vorkommen. Ausgezeichnet spießig krystallisirtes Schwefelantimon findet sich unter dem Namen Grauspiessglanz, Spiessglas, Antimonglanz in vielen Gegenden, doch nicht eigentlich in sehr grossen Mengen. Nur selten wird es in deutlicher ausgebildeten Formen, Säulen oder Pyramiden des rhombischen Systems von 4,6 sp. G. getroffen. Als Fundstätten ziemlich reinen Schwefelantimons sind zu nennen Liptau und Rosenau im nördlichen Ungarn, Felsöbanya in Ostungarn, die Insel Chios und ganz besonders Borneo.

Darstellung. Man bringt das rohe Spiessglanz in einen Tiegel mit durchbohrtem Boden, welcher in einem grössern

nlichen Tiegel ohne Loch steckt. Umgibt man die Tiegel mit mässigem Feuer, so schmilzt das Schwefelantimon und lockert („saigert“) von dem beigemengten Gestein ab in den andern Tiegel.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 Sb	244	71,8
	3 S	96	28,2
	Sb² S³	340	100,0

Eigenschaften. Das strahlig krystallinische Schwefelantimon, im Handel auch *Antimonium crudum* genannt, ist dunkel eigrau, glänzend oder oberflächlich bunt angelaufen. Von der Härte des Steinsalzes und ziemlich spröde, besitzen die Prismen doch eine geringe Biegsamkeit, wie denn auch gekrümmte Nadeln desselben in der Natur vorkommen. Das Schwefelantimon schmilzt schon im Glasrohr in der einfachen Gasflamme zu einer dunkelbraunen, ziemlich beweglichen Flüssigkeit, welche sich mit einem weissen Rande von Antimonoxyd umgibt und nach plötzlichem Erkalten eine glänzende amorphe Masse von 28 sp. G. darstellt, besonders wenn man das flüssige Mineral in kaltes Wasser giesst; zerrieben liefert es alsdann ein braunes Pulver, das unveränderte Sulfür ein rein schwarzes. Bei etwas langsamerer Abkühlung erstarrt dasselbe wieder krystallinisch und bei Ausschluss von Sauerstoff ist das Schwefelantimon in der Weissglut sogar destillirbar. An der Luft geöstet gibt es Schwefeligsäure-Anhydrid aus und geht grösstentheils in die Oxyde Sb²O³ und Sb²O⁴ über. Durch Zusammenmelzen mit Eisen und Kohle lässt sich dem Schwefelantimon der Schwefel leicht entziehen.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss das Schwefelantimon auf das feinste zerrieben und geschlämmt werden (*Stibium sulfuratum laevigatum*), was am besten unter Befeuchtung mit Wasser geschieht. Schliesslich entzieht man demselben das Schwefelarsen durch Digestion mit Ammoniak und Auswaschen, nachdem es sich arsenfrei erwiesen. Käme es in der That darauf an, arsenfreies schwarzes Schwefelantimon darzustellen, so müsste man reinen Kermes (§ 302) in der dort angegebenen Art in krystallisirtes Sulfür umwandeln.

Salzsäure wirkt auf das Schwefelantimon, wie bei Antimonchlorür (§ 300) angegeben. Kochende Natronlauge und Kalilauge lösen einen Theil des Schwefelantimons zu Schwefelarsen auf und lassen ein braunes Gemenge von Oxysulfür und Antimonigsäuresalz (Antimonit).

Prüfung. Man löst das Schwefelantimon in überschüssiger starker Salzsäure auf und prüft die Auflösung wie bei Liquor

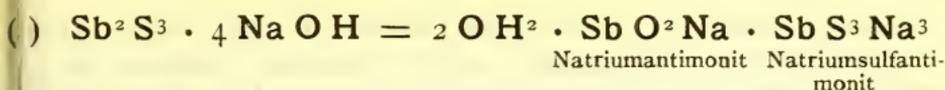
stibii chlorati angegeben. Die während des Kochens entweichenden Dämpfe werden in einer gekühlten Vorlage verdichtet und auf Arsen geprüft; in derselben kann sich Schwefelarsen bilden, welches schon daran kenntlich ist, dass es sich mit Leichtigkeit in Ammoniumcarbonat löst. Da Schwefelarsen nur schwer von kochender Salzsäure angegriffen wird, so kann dasselbe ungelöst bleiben, wenn man es an Salzsäure fehlen lässt. — Der Arsengehalt des (gerade deshalb vorzuziehenden) ungarischen Schwefelantimons beträgt bisweilen nur 1 pro Mille.

Bei der Verarbeitung des letztern zu den meisten pharmaceutischen Zwecken wird das Arsen ohne weiteres beseitigt; soll Schwefelantimon als solches, besonders etwa zu innerlichem Gebrauche, dienen, so muss es arsenfrei sein. Auch Eisen, Blei, Kupfer kommen bei der Verarbeitung des Schwefelantimons nur in Betracht, wenn sie in gar zu unstatthafter Menge vorhanden sind. Um dasselbe auf jene Metalle zu prüfen, oxydirt man eine fein gepulverte Probe mit Salpetersäure vollständig, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab, übergießt den Rückstand mehrmals mit Wasser und dampft immer wieder zur Trockne ab, bis keine freie Salpetersäure mehr vorhanden ist. Die zurückbleibende Masse gibt an verdünnte Salpetersäure kein Antimon, wohl aber die drei Metalle ab.

Geschichte. Fein zerriebenes Schwefelantimon dient im Orient seit dem höchsten Alterthum zum Schwärzen der Augenbrauen, ganz besonders war dieses in Aegypten der Fall, wo man es in den uralten Tempelräumen gelegentlich noch auf findet. Der griechische Ausdruck *Στίμι* (Stimmi) für Schwefelantimon stammt aus der ägyptischen Sprache und liegt dem lateinischen Stibium zu Grunde. (Vergl. weiter Geschichte des Wortes Alcohol § 28.) BASILIUS VALENTINUS erkannte den Schwefelgehalt des Grauspiessglanzerzes, und ANGELUS SALA warnte 1617 vor darin vorhandenem Arsen. Der Ursprung des Wortes Antimon ist nicht bekannt, möglicherweise hängt es mit Alcohol zusammen.

§ 302. ROTHES ANTIMONSULFÜR; KERMES. — STIBIUM SULFURATUM RUBEUM.

Bildung. Amorphes Dreifachschwefelantimon lässt sich erhalten durch Kochen des in der Natur vorkommenden kristallisirten Sulfürs (§ 301) mit Aetzlauge:

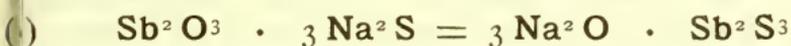
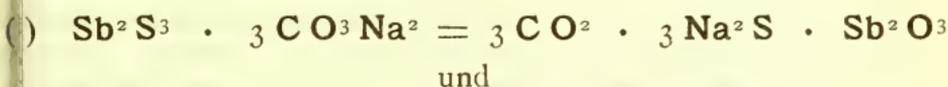


Die Auflösung gibt auf Zusatz von Säuren rothe Flocken von Antimonsulfür:



Schwefelantimon-Schwefelnatrium entsteht auch, wenn entwässertes Natriumsulfat, Kohle und Schwefelantimon innig gemischt geglüht werden. Weit schwächer wirken kohlensaures Natrium und Kalium in wässriger Lösung auf das Schwefelantimon, aber gerade dieses Product hat in den Pharmacopöen Aufnahme gefunden.

Die Entstehung desselben beruht darauf, dass Antimonoxyd in der Wärme von Schwefelnatrium gelöst wird, beim Erkalten aber in Folge von Umsetzungen Antimonsulfür niederfällt und Schwefelnatrium nebst Natriumhydroxyd in Lösung bleibt:



Ausserdem aber entstehen hierbei nach Gleichung α Verbindungen von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium, so wie etwas Thiosulfat (§ 220) und Sulfat; das Filtrat lässt in der That auf Zusatz von Säuren Schwefelantimon fallen. In dem grossen Ueberschusse von Natriumcarbonat löst sich ferner in der Wärme auch etwas Antimonoxyd auf, welches beim Erkalten des Filtrates langsam auskrystallisirt. Kocht man Antimonoxyd mit Sodalösung, so entstehen im Filtrate in geringer Menge prismatische Kryställchen wie die, welche im Kermes neben dem amorphen Sulfür zu sehen sind. Nimmt man Aetznatron zu diesem Versuche, so erhält man nach dem Erkalten eine zunächst vorwiegend amorphe Ausscheidung, die sich aber nach einigen Tagen in dicke rhombische und dreieckige Krystalltäfelchen verwandelt.

Die Gleichungen γ und δ umfassen daher keineswegs den ganzen Vorgang der Kermesbildung.

Darstellung. Man kocht 1 Th. äusserst fein zerriebenes körnliches Schwefelantimon zwei Stunden lang mit 25 Th. Soda und 250 Th. Wasser, indem man umrührt und das verdampfende Wasser ersetzt. Die heiss filtrirte farblose Flüssigkeit beginnt bei ungefähr 70° sich zu trüben und setzt bis zu 45° den

meisten Kermes ab; doch liefert selbst die bei dieser Temperatur abfiltrirte Flüssigkeit nach längerem Stehen bei 15° immer noch eine kleine Menge Kermes. Die Abscheidungs-temperatur ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit; das in der Kälte vollkommen klare Filtrat, das zuletzt vom Kermes abfließt, trübt sich wieder, wenn es stark eingedampft wird, und gibt noch eine Spur Kermes, die man aber vernachlässigt, weil diese Portion nicht leicht auszuwaschen ist und nur hellbraune Farbe zeigt.

Der gesammte Niederschlag aus dem ersten Filtrat wird mit kaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht oder doch kaum mehr alkalisch abfließt, dann an der Luft rasch getrocknet, zuletzt einige Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um das Präparat von dem mit einiger Hartnäckigkeit haftenden Wasser zu befreien. Einmal entwässert, verändert sich der Kermes auch bei tagelangem Verweilen im Wasserbade nicht. Er muss vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, sonst würde er sich allmählich oxydiren, besonders wenn er unvollständig ausgewaschen worden war und noch Spuren von Schwefelnatrium enthält. Über die Beseitigung des letztern gibt die Prüfung des Filtrates mit Nitroprussidnatrium Aufschluss; so lange noch in Wasser lösliches Schwefelmetall im Waschwasser vorhanden ist, färbt es sich mit jenem Reagens violett.

Die von dem ersten Absatze abgeessene Flüssigkeit ist reich genug an Natriumcarbonat, um noch wiederholt neue Mengen Schwefelantimon in Kermes überzuführen, dessen Zusammensetzung sich mehr und mehr ändert, da die Flüssigkeit sich fortwährend an Schwefelnatrium bereichert. Es gelingt selbst bei sehr anhaltendem Kochen, schon wegen der Bildung der oben erwähnten Nebenproducte nicht, eine gegebene Menge Schwefelantimon vollständig in Kermes zu verwandeln; die Ausbeute pflegt 70 pC nicht zu übersteigen.

Je nach den Einzelheiten des Verfahrens wird der in der Kälte entstehende Absatz verschieden sein, daher der „Kermes“ jeweilen nach Vorschrift der betreffenden Pharmacopöe darzustellen ist.

Eigenschaften. Der Hauptsache nach ist der Kermes nichts anderes als amorphes Schwefelantimon Sb^2S^3 von weit geringerem specifischen Gewichte als das krystallisirte und von eigenthümlicher rothbrauner Farbe, ganz entsprechend als „rubrum“ bezeichnet. Dünne Häutchen des Kermes, welche sich fest an die Glaswände anlegen, sehen mehr gelb aus. Bei rascher Abkühlung nach der obigen Vorschrift dargestellt, ent-

Ist er nur wenige oder oft gar keine Kryställchen von Antimonoxyd beigemischt. Will man ein oxydreiches Präparat haben, so muss man statt des in alkalischen Carbonaten nur schwer löslichen krystallisirten Schwefelantimons das amorphe, wie oben erwähnt, durch Säuren gefällte Sulfür anwenden. Wird dieses mit Sodalösung gekocht, so fällt in der Kälte ein Kermes nieder, dessen Zusammensetzung sich durchschnittlich ziemlich der Formel $(Sb^2S_3)^2 + Sb^2O_3$ nähert. Das Microscop zeigt jedoch, dass das krystallisirte Oxyd unverbunden neben dem amorphen Sulfür liegt, und vermittelt Weinsäure lässt sich ersteres leicht ausziehen. Während der Abkühlung der Lauge scheidet sich zuerst Schwefelantimon ab, das Oxyd vorgehend erst später. Wartet man ab, bis die Flüssigkeit, in welcher der Kermes sich bildet, auf ungefähr 60° gesunken ist und gibt den Niederschlag alsdann auf das Filtrum, so fällt er bei weiterer Abkühlung im Filtrat entstehende Kermes so oxydreich aus, dass die Kryställchen oft schon für das unbefahrene Auge deutlich genug werden.

Hierin liegt ein Grund mehr für die ungleiche Beschaffenheit des Präparates bei Darstellungen, welche doch nur in untergeordneten Punkten von einander abweichen.

Um einen immer gleichen Kermes zu haben, müssten die Pharmacopöen einem z. B. aus Brechweinstein oder Antimonchlorür gefällten reinen getrockneten Sulfür eine genau bestimmte Menge Oxyd beimengen lassen.

Die chemischen Eigenschaften des amorphen braunrothen Antimonsulfüres sind übrigens die gleichen, wie die des krystallisirten. Erhitzt man in einer offenen Flasche Kermes oder aus Brechweinstein oder Antimonchlorür gefälltes Antimonsulfür mit Glycerin auf 150° , so geht es nach einigen Stunden, rascher in höherer Temperatur unter sehr auffallender Verdichtung in die schwarze Form über und zeigt unter dem Microscop die zierlichsten stahlgänzenden Krystallnadeln. Die Schwärzung, doch zunächst ohne Krystallisation, beginnt auch bei ungefähr 150° , wenn Kermes für sich im Glasrohr erhitzt wird, wobei aber schon Schwefel sublimirt und Oxysulfür entsteht. Rasch geschmolzener und langsam erkaltender Kermes wird zu krystallinischem schwarzem Sulfür.

Erhitzt man gleiche Theile Antimonsulfür und Salmiak, so entflüchtigen sich Antimonchlorür und Schwefelammonium, welche sich an den kältern Wandstellen wieder als schwarzes amorphes Antimonsulfür und Salmiak verdichten, gesäumt von einem Ringe gelbrothen Sulfüres.

Wird Kermes stundenlang in einer Flasche mit Salmiaklösung (1 in 8 Wasser) gekocht, so entweicht durch das auf-

gesetzte Rohr etwas Schwefelammonium und die bei Siedhitze filtrirte Flüssigkeit lässt in der Kälte Antimonoxychlorür fallen. Schon Wasser allein, das man anhaltend mit Kermes kocht, veranlasst die Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff; das Filtrat trübt sich beim Erkalten durch Abscheidung einer geringen Menge von Antimonhydroxyd SbO^2H , welches tagelang in der Flüssigkeit schwebend bleibt.

Prüfung. In Betreff des Oxydgehaltes gibt schon die microscopische Besichtigung einer mit Glycerin auf dem Objectträger auszubreitenden Probe Aufschluss; man bestimmt denselben, indem man eine gewogene Menge Kermes mit Weinsäure, gelöst in 3 Th. Wasser, digerirt. Um Arsen aufzufinden, verfährt man wie bei Antimonchlorür und dem krystallisirten Schwefelantimon (p. 828) angegeben, oder in der bei Brechweinstein unter 2 erwähnten Art. Da das Schwefelarsen in alkalischen Flüssigkeiten so sehr leicht löslich ist, so kann es dem Kermes auch schon z. B. durch kalt gesättigte Auflösung von Mononatriumcarbonat (§ 227) entzogen werden, das Filtrat darf nach dem Ansäuern nicht Schwefelarsen fallen lassen.

Mit 200 Th. Sodalösung (1 in 2 Wasser) auf 90° erwärmt, muss der Kermes, bis auf einen ganz unerheblichen Rückstand, eine klare farblose Lösung geben; das beim Erkalten des Filtrates von ungefähr 60° an wieder erscheinende Schwefelantimon ist von Antimonoxyd in zahlreichen kurzen Prismen begleitet, welche bei einer Vergrößerung von 150 Malen deutlich sichtbar sind, bei langsamer Abkühlung auch wohl so gross ausfallen, dass sie ohne weiteres wahrnehmbar sind.

Heissem Wasser, das mit dem Kermes geschüttelt wird, darf derselbe weder alkalische noch saure Reaction verleihen, überhaupt nichts an dasselbe abgeben.

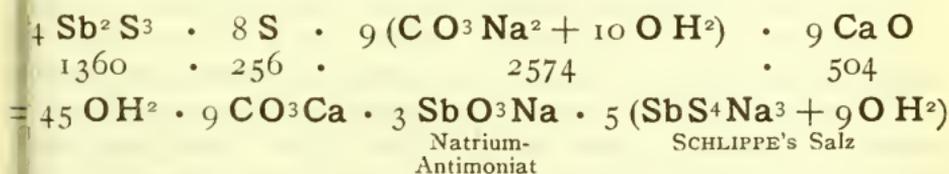
Geschichte. Indem BASILIUS VALENTINUS ein Gemenge von Schwefelantimon und Salmiak der Sublimation unterwarf, bemerkte er die Bildung von rothem Antimonsulfür; GLAUBER sowie N. LÉMERY stellten dasselbe durch Kochen des Grauspiessglanzes mit ätzenden und kohlen-sauren Alkalien dar. Ein Schüler des erstern, Apotheker in Landau, machte den dortigen französischen Statthalter DE CHASTENAY damit bekannt und von diesem erhielt der Pariser Chirurg DE LA LIGERIE davon Mittheilung und endlich durch letztern 1713 der Carthäusermönch SIMON in Paris. Als dieser 1714 einen Ordensbruder erfolgreich mit dem Präparate behandelte, gelangte es unter dem Namen Poudre des Chartreux alsbald zu hohem Ansehen

und der französische Staat kaufte 1720 von dem Wundarzte in LIGERIE das Geheimniss der Darstellung des Pulvers. Es wurde durch Kochen ungarischen Schwefelantimons mit Pottaschelösung erhalten; die Pottasche gewann LIGERIE durch Verpuffung von Salpeter mit Kohle. In Frankreich erhielt das neue Heilmittel auch sofort den Namen *Kermes minerale*, indem man es seiner Farbe wegen mit der Kermes-Schildlaus, *Coccus Vermilio* G. PLANCHON (*Coccus Ilicis* L, zum Theil), verglich. Das befruchtete Weibchen derselben, in Südeuropa und Nordafrika auf *Quercus coccifera* L. lebend, war im Mittelalter, besonders in Montpellier, ein wichtiger Farbstoff der Saarlachfärberei, eine Anwendung, welche aus dem Oriente zu stammen scheint. Das Wort Kirm, das dem Ausdrucke Kermes zu Grunde liegt, bedeutet in Persien Wurm.

Seit der Einführung des Mineralkermes in die Medicin trachten sehr zahlreiche Darstellungsweisen desselben auf. BERTHOLLET zeigte 1796, dass er aus Antimon und Schwefel besteht, und ROSE stellte 1839 seine Zusammensetzung fest.

§ 303. **ANTIMONSULFID. — STIBIUM SULFURATUM AURANTIACUM.**

Darstellung. In der Natur kommt das Sulfid Sb^2S^5 nicht vor und durch Zusammenschmelzen von Antimon und Schwefel erhält man nur Sb^2S^3 . Das erstere könnte wohl durch Zersetzung des Chlorids $SbCl^5$ gewonnen werden; in der Praxis zieht man aber vor, eine in Wasser lösliche Verbindung des Antimonsulfids mit Säure zu zersetzen. Zu diesem Zwecke eignet sich am besten das SCHLIPPE'sche Salz, welches sich beim Kochen von möglichst fein gepulvertem Antimonsulfür und Natronlauge mit Schwefel rasch bildet, nur langsam in der Kälte. Statt des Natrons wendet man gewöhnlich Soda und Kalk an:



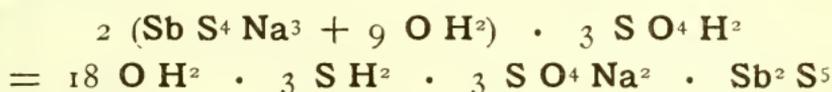
Den beigesezten Moleculargewichten entsprechen nahezu die runden Zahlen 16. 3. 30. 6; in der Ausführung haben sich Verhältnisse wie z. B. die folgenden zweckmässig erwiesen: Schwefelantimon 3, Schwefel 1, Soda 9, Kalk 2. Von Neben-

vorgängen abgesehen, welche in obiger Gleichung nicht ausgedrückt sind, wird durch eine Vermehrung der Soda und des Kalkes eine raschere Auflösung des Schwefelantimons herbeigeführt. Man löst die Soda im vierfachen Gewichte heissen Wassers, erhitzt zum Kochen, rührt den mit dem dreifachen Gewichte Wasser gelöschten Kalk dazu und trägt nach und nach das Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel in die Lauge, welche im vollen Sieden erhalten wird, bis das Schwefelantimon verschwunden ist. Die noch warme Flüssigkeit lässt im Laufe eines Tages in einem verschlossenen gusseisernen Kessel oder in einer Flasche etwas braunes Schwefelantimon und das nicht gelöste Mineral fallen, worauf man die klar abzuziehende Flüssigkeit angemessen eindampft und in geschlossnem Gefässe hinstellt, um die Krystallisation des SCHLIPPE'schen Salzes abzuwarten. Den durch Kermes braun gefärbten Rückstand zieht man noch einmal mit heissem natronhaltigen Wasser aus und vereinigt das Filtrat mit der übrigen Flüssigkeit. Kommt es darauf an, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, so setzt man der klaren Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes nach entsprechender Concentration so viel Weingeist und etwas Natronlauge zu, dass eben eine leichte, beim Umschütteln wieder verschwindende Trübung einzutreten beginnt. Hierauf füllt man eine Flasche mit der Flüssigkeit und lässt das Salz in der Kälte anschiessen. Es krystallisirt in grossen gelblichen regulären Tetraëdern oder Combinationen desselben mit dem Rhomben-Dodecaëder. Man nimmt sie rasch aus der Mutterlauge, spritzt sie sogleich mit wenig kalter verdünnter Natronlauge ab und presst sie zwischen Löschpapier. Versetzt man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes mit zu viel Weingeist, so krystallisirt Natriumthiosulfat mit demselben in Nadeln heraus.

Das SCHLIPPE'sche Salz löst sich in 1 Th. kochendem Wasser, in 3 Th. bei 17°, aber noch reichlicher löst sich das entsprechende Schwefelsalz des Arsens $(AsS^4Na^3)^2 + 15 OH^2$, welches auch schwieriger krystallisirt, daher in der Mutterlauge bleibt. Durch die Darstellung des SCHLIPPE'schen Salzes kann man aus arsenhaltigem Material reines Antimonsulfid gewinnen. Ausser dem Natriumsulfarsenat enthält die von SCHLIPPE's Salz abgegossene Lauge auch die bei der Einwirkung von Schwefel auf ätzende Alkalien immer entstehenden Nebenproducte, namentlich Thiosulfat, auch wohl Sulfat. Nach dem Auskrystallisiren des SCHLIPPE'schen Salzes kann die Flüssigkeit beim Eindampfen eine krystallisirte Verbindung desselben mit Thiosulfat $SbS^4Na^3 + S O^3SNa^2 + 20 OH^2$ liefern, schliesslich auch Thiosulfat allein.

Dampft man die Auflösung des SCHLIPPE'schen Salzes im

Vasserbade ein, so wird braunes Schwefelantimon frei; der nicht allzu lange erwärmte Rückstand löst sich jedoch im Wasser wieder beinahe vollständig auf. Oberflächlich, z. B. durch Stehen über Schwefelsäure entwässertes Salz lässt sich sehr wohl aufbewahren. Dasselbe reagirt alkalisch und zieht Kohlensäure schon aus der Luft an; das Schwefelnatrium beginnt sich zu zersetzen und in gleichem Verhältnisse bedeckt sich das Schwefelsalz mit gelbrothem Antimonsulfid. Andere Säuren zersetzen dasselbe gleichfalls; um daraus das Antimonsulfid oder *Goldschwefel* zu erhalten, giesst man das SCHLIPPE'sche Salz, in 20 bis 30 Th. Wasser gelöst, zu verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in geringem Überschusse. Nach der Gleichung



und auf 962 Th. des Schwefelsalzes etwas über 294 Th. Schwefelsäure, z. B. 360 Th. Säure von 1,840 sp. G. zu nehmen, welche mit 1000 Th. Wasser verdünnt werden. Der schön gelbrothe amorphe Niederschlag wird sogleich gesammelt und ausgewaschen, anfangs bei 40 bis 50°, zuletzt bei 100° getrocknet und vor Licht und Feuchtigkeit geschützt.

In der vom SCHLIPPE'schen Salze getrennten Mutterlauge ist noch viel Antimonsulfid, aber auch Natriumthiosulfat und Schwefelnatrium enthalten. Übersättigt man dieselbe mit Säure, so fällt nur ein sehr unreiner Goldschwefel nieder, welcher besonders auch Schwefel und Schwefelarsen enthält.

Zusammensetzung.

2 Sb	244	60,4
5 S	160	39,6
Sb² S⁵	404	100,0

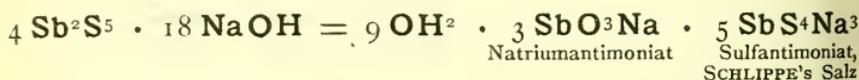
§ 304.

Eigenschaften. Der Schwefel ist in diesem Präparate schwach gebunden. Schon bei längerer Aufbewahrung im vollen Tageslichte wird es missfarbig, indem eine langsame Oxydation des Schwefels einzutreten beginnt und ohne Zweifel puren von Antimonsulfür und Oxysulfür entstehen, welche die Verfärbung bedingen. Bei gleichzeitigem Zutritte von Feuchtigkeit bildet sich bald Schwefelwasserstoff und sogar Spuren einer Thioschwefelsäure (unterschwefelige Säure), obwohl die-

selbe für sich in nur etwas concentrirtem Zustande nicht dargestellt werden kann. Mangelhaft aufbewahrter Goldschwefel, nach längerer Zeit aber auch in gut verschlossenem Glase liegender, ertheilt dem Wasser oder Weingeist, die man damit schüttelt, saure Reaction und im Filtrate lassen sich Schwefelsäure und höchst geringe Spuren von Thioschwefelsäure nachweisen, oder wenigstens eine der ähnlichen Polythionsäuren, deren anfangs weiss niederfallendes Silbersalz sich alsbald schwärzt.

Erhitzt man den Goldschwefel stundenlang auf 115° , so sublimirt nach und nach Schwefel und das Präparat verwandelt sich in graues Sulfür, was ebenso gut erfolgt, wenn man den Goldschwefel mit Glycerin von $1,230$ sp. Gew. während einiger Stunden auf 150° erhitzt; aus dem klar abgegossenen Glycerin setzt sich der Schwefel nach Verdünnung mit Wasser in weissen amorphen Flocken ab. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist wenigstens im erstern Falle amorph, so dass neben dem rothen und braunrothen auch ein grauschwarzes amorphes Sulfür Sb^2S^3 zu unterscheiden ist. Die Umwandlung des Goldschwefels in das letztere erfolgt besonders leicht, wenn man ihn mit officineller Antimonchlorürflüssigkeit (§ 300) schüttelt.

Schüttelt man das Antimonsulfid mit dem zehnfachen Gewichte Natronlauge von $1,110$ sp. G., so scheidet sich amorpher Schwefel ab und das Antimon bleibt der Hauptsache nach als Natriumsulfantimonit in Lösung; aus dem gelb gefärbten Filtrate krystallisirt sehr bald antimonsaures Natrium heraus, nach einigen Stunden in der Kälte auch wohl SCHLIPPE'sches Salz. Trägt man das Antimonsulfid in die kochende Lauge, so löst es sich fast ganz auf:



Beim Erkalten krystallisirt das letztere leicht sehr schön heraus.

Von warmer Sodalösung wird der Goldschwefel leicht aufgenommen; beim Erkalten scheidet sich nicht sogleich wieder Schwefelantimon ab, sondern zunächst höchstens, besonders in der Siedhitze, antimonsaures Natrium. Nach längerem Stehen entsteht erst ein Absatz von Kermes.

Ebenfalls im Gegensatze zum letztern löst sich der fein zerriebene Goldschwefel in 200 Th. Ammoniak von $0,960$ sp. G., wobei allerdings etwas missfarbiger Kermes, Schwefel oder Antimonoxyd zurückbleiben kann.

Die klar filtrirte gelbe Lösung trübt sich in offener Schale bald durch Schwefelabscheidung und lässt während der Abunstung des Ammoniaks zinnberrothes Schwefelantimon fallen, welches in Ammoniak wieder löslich ist. Wenn die ammoniakalische Auflösung des Goldschwefels längere Zeit an der Luft steht, so bildet sich darin in reichlicher Menge Thiosulfat (Anterschwefligsaures Ammonium). In Ammoniumcarbonat löst sich das Antimonsulfid nicht.

Mischt man 5 Th. Goldschwefel mit 8 Th. Salmiak, so beginnt schon bei 100° eine Umsetzung und in höherer Temperatur verflüchtigen sich im offenen Rohr Antimonchlorid und Schwefelammonium, die sich bei der Abkühlung zu gelbrothem Schwefelantimon verdichten, welchem sich etwas schwarzes morphes Sulfür beimengt.

Prüfung. In den oben erwähnten Lösungsmitteln löst sich der Goldschwefel besonders in der Wärme, wobei jedoch gewöhnlich ein geringer Rückstand erhalten wird, der aus Schwefel oder antimonsaurem Natrium besteht. Ersterer wird durch kochende Natronlauge, letzteres durch Weinsäure gelöst. Kochende Salzsäure von 1,12 sp. G. löst das Antimonsulfid zu Chlorür $SbCl_3$ und lässt Schwefel zurück. Auf Arsen wird in gleicher Art geprüft wie bei Kermes. Zum Vulcanisiren des Kautschuks (§ 94) dienendes Antimonsulfid pflegt oft Gyps zu enthalten, der bei der Behandlung des Präparates mit Sodaauflösung zurückbleiben oder zum Theil in Carbonat verwandelt werden würde.

Dem Goldschwefel beigemengter Schwefel löst sich nicht auf, wenn man erstern mit 200 Th. Ammoniak schwach erwärmt. Schwefelkohlenstoff entzieht auch sonst reinem Antimonsulfid bisweilen geringe Mengen von Schwefel, welche von der Zersetzung von Thiosulfat herrühren können, das sich leicht dem SCHLIPPE'schen Salze beimengt, wenn es nicht sehr rein krystallisirt.

Durch Waschen mit Weingeist ist der Goldschwefel so leicht von Säure zu befreien, dass man ihn sehr wohl säurefrei oder doch von nur schwach saurer Reaction verlangen darf; er soll an Wasser nichts abgeben.

Geschichte. Der vielleicht von BASILIUS VALENTINUS schon bekannte Goldschwefel erhielt diesen Namen 1603 durch QUERETANUS; GLAUBER nannte ihn Panacea antimonialis oder Sulfururgans universale. Die sehr zahlreichen Vorschriften zur Bereitung des Antimonsulfids wurden verdrängt, als SCHLIPPE 1821 das nach ihm benannte Schwefelsalz entdeckte und zur Dar-

stellung des damals noch sehr viel gebrauchten Goldschwefels empfahl. Er schmolz, um sein Salz zu gewinnen, 4 Theile Schwefelantimon, 8 Th. entwässertes Natriumsulfat, 2 Th. Kohle zusammen, kochte die Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel aus und dampfte zur Krystallisation ab. Schon bei der Schmelzung bildet sich unter Abscheidung von Antimon etwas Sulfid und Aetznatron, daher die Darstellung auf nassem Wege vortheilhaft ist. Sie wurde 1837 von MITSCHERLICH eingeführt.

XXXII. ALUMINIUMSALZE.

§ 305. ALAUN. — ALUMEN.

Bildung. Vorkommen. Wenn schwefelige Säure oder Schwefelsäure auf Feldspatgesteine einwirkt, so entstehen Aluminiumsulfat und Verbindungen desselben mit Kaliumsulfat, z. B. der *Federalaun* oder *Haarsalz* $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}^2 + 18 \text{OH}^2$, der *Aluminit*, Hallit oder Websterit $\text{SO}_4(\text{AlO})^2 9 \text{OH}^2$, der *Alunit* oder *Alaunstein* $(\text{SO}_4)_4 \text{Al}^2 \text{K}^2 + 2 \text{Al}^2 (\text{OH})^6$ oder $(\text{SO}_4)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Al} \\ \text{K} \end{array} \right. + 2 \text{Al} (\text{OH})^3$ und endlich der Alaun.

Besonders in vulcanischen Gegenden bilden sich in dieser Art nicht unbedeutende Mengen Alaun.

Darstellung. Dieselbe beruht hauptsächlich auf den hienach genannten Rohstoffen. I. *Alunit* kommt in reichlicher Menge in krystallinischen oder faserigen Massen in verschiedene Gesteine (*Alaufels*) eingesprengt oder derb vor.

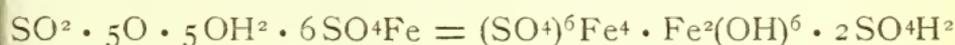
Die Verarbeitung des Alunits geht darauf aus, das Aluminiumhydroxyd zu entwässern, um die Bildung von basischem Alaun zu verhindern. Dieses wird erreicht, indem man den Alaufels einige Stunden auf 400 bis 500° erhitzt; höhere Temperatur würde Verlust von Schwefeldioxyd zur Folge haben. Befeuchtet man die geröstete Masse mit Wasser, so zerfällt sie zu einem Brei, welcher an heisses Wasser Alaun abgibt, während die Thonerde grösstentheils zurückbleibt.

Der Alaufels von Allumiera und Tolfa unweit Cività vecchia und Montioni, gegenüber Elba, liefert den römischen

laun; auch in Ungarn, Griechenland, in der Auvergne findet sich Alunit.

II. In *Alaunschiefer* und *Alaunerde*, welche neben Thon in vertheilte Schwefelkiese, nicht schon Aluminiumsulfat enthalten, muss durch Verwitterung und Röstung die Bildung von Schwefelsäure herbeigeführt werden. Manche dieser Schiefer kommen in der Braunkohle vor oder sind doch so kohlenstoffreich, dass sie zum Verglimmen gebracht werden können, sich auch wohl freiwillig entzünden, wenn die Erhitzung durch die Verwitterung der Kiese einmal eingeleitet ist. Je nach den in der Natur gegebenen Bedingungen ist langsamere oder schnellere Verwitterung oder künstliche Röstung vortheilhafter; sehr häufig lässt man der letztern eine freiwillige Verwitterung vorausgehen. In jedem Falle ist die Bearbeitung des Materiales auf möglichste Ausnutzung des Schwefels gerichtet, sei er nun in Form von Kies, meist FeS_2 , Sulfat oder in elementarem Zustande vorhanden. Zu weit gehende Erhitzung würde Sublimation des letzteren oder Entwicklung von SO_2 herbeiführen.

Der Schwefelkies liefert zunächst Eisenvitriol und schwefelige Säure: $\text{FeS}_2 \cdot 6\text{O} = \text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_2$, dann Ferrisulfat, Ferrihydroxyd und Schwefelsäure:



Ferrisulfat und das Hydroxyd vereinigen sich zu basischem Sulfat $(\text{SO}_4)^3\text{Fe}^2 + 5\text{Fe}^2(\text{OH})^6 + 3\text{OH}^2$ und die Schwefelsäure wirkt auf Thon und bildet Aluminiumsulfat.

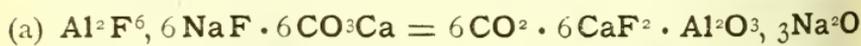
Das Eisensulfat wird bei längerer Berührung mit dem Thon, besonders bei entsprechender Erwärmung ebenfalls mehr und mehr zur Bildung von Aluminiumsulfat in Anspruch genommen und bei günstigem Verlaufe der Fabrication bleibt nur mehr basisches, an Säure armes Ferrisulfat zurück. Die Producte der Verwitterung oder Röstung werden mit Wasser auselaugt, die überschüssige Säure der Lösung vermittelt basischem Alaun abgestumpft, worauf das mit in die Flüssigkeit übergegangene Ferrisulfat nahezu vollständig niederfällt. Der angemessenen concentrirten Auflösung des Aluminiumsulfates wird die entsprechende Menge Kaliumsulfat beigegeben, worauf bei ruhigem Stehen grosse, bei gestörter Krystallisation kleine Alaunkrystalle „Alaunmehl,“ erhalten werden. Von dem bei guter Fabrication nur noch geringen Eisengehalte lässt sich der Alaun durch Umkrystallisiren befreien.

Alaunerde wird in Deutschland an verschiedenen Punkten verarbeitet, so z. B. seit dem XVI. Jahrhundert in Schwemsal bei Düben, nördlich von Leipzig, in Buchweiler im Unterelsass.

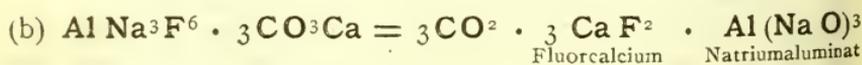
In der Umgebung der Alaunwerke von Lüttich haben sich seit sehr langer Zeit gewaltige Massen Abfälle von Alaunschiefer aufgehäuft, welche durchschnittlich noch gegen 18 pC Thonerde enthalten. Die Aufarbeitung derselben ist in neuerer Zeit in der Art in Angriff genommen worden, dass man ihnen in angefeuchtetem Zustande die schwefelige Säure zuführt, welche sich beim Rösten der Zinkblende entwickelt. Das Schwefeldioxyd wird vollständig aufgenommen und nach einiger Zeit die Thonerde als Sulfat ausgelaugt. Es wird entweder als solches zur Trockne gebracht oder mit Hilfe ammoniakreichen Gaswassers in Alaun übergeführt.

III. Sehr reiner Alaun wird aus *Kryolith*, Fluoraluminiumnatrium $\text{Al}^2\text{F}^6 + 6\text{NaF}$, gewonnen. Dieses Mineral ist 1795 in Grönland und seither nur noch, weniger rein, in Miask im Ural aufgefunden worden. Bei Ivitut (oder Evigtok), in einem Thale der Bucht von Arsuk in Südwest-Grönland, in 61° nördlicher Breite und 48° westlicher Länge (von Greenwich), sind seit 1854 unerschöpfliche Lager des Minerals, grösstentheils mit 12 bis 20 pC Quarz, Kalkspat, Flusspat, Bleiglanz, Kiesen und andern Erzen verunreinigt, aufgeschlossen worden, welche bereits über 100 Mill. kg rohen Kryolith nach America (Fabrik „Natrona“ bei Pittsburgh) und Europa geliefert haben. Dänemark hat die Lager als Staatseigenthum erklärt und überlässt die Ausbeutung, gegen entsprechende Abgabe, einer Gesellschaft. Die Verschiffung lohnt sich, bis der Kryolithgehalt des Gesteines unter 80 pC sinkt; es ist dann meist dunkelgrau, während das reine Fluoraluminiumnatrium jener Gruben in farblosen triklinischen Krystallen oder durchscheinenden blätterigfaserigen Massen auftritt.

Der Kryolith lässt sich leicht spalten und zerreiben; er schmilzt schon in der einfachen Gaslampe am Platindraht. Man setzt 2 Th. des fein gepulverten Minerals, gemischt mit 3 Th. Kreide, einer mässigen Glühhitze aus, wobei die Gleichmässigkeit der Einwirkung durch angemessenen Zusatz von Fluorcalcium sehr befördert und doch, ohne eigentliche Schmelzung auf gutes Zusammensintern beschränkt wird. Das Aluminium geht in Natriumaluminat über:



oder



Mit Wasser ausgezogen, liefert letzteres beim Einleiten von Kohlensäure Thonerde und Soda.



Die Thonerde hält jedoch Natriumcarbonat fest gebunden zurück und kann nur durch sehr anhaltendes Auskochen davon befreit werden, so dass sie in der Regel nicht zur Darstellung von krystallisirtem Alaun benutzt wird. Meistens löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, dampft so weit ein, dass die Flüssigkeit nach dem Erkalten erstarrt und bringt diese hauptsächlich aus Aluminiumsulfat $(\text{SO}^4)^3 \text{Al}^2 + 18 \text{OH}^2$ bestehende feste Masse in Tafelform, unter dem Namen *concentrirter Alaun*, auf den Markt. Auf Kaliumalaun kann das Aluminiumsulfat nach dem in II angegebenen Verfahren verarbeitet werden.

IV. Seit 1861 ist man auf Ablagerungen mehr oder weniger reiner Thonerde aufmerksam geworden, die sich in den verschiedensten Gegenden vorfinden und zieht derartige Mineralien auch zur Alaunfabrication herbei. Nach einem der zuerst ausgebeuteten Fundorte bei les Baux, unweit Arles, im Eone-Delta, ist diesen Thonerdehydraten die Bezeichnung *auxit* beigelegt worden. Die reine Verbindung scheint der Formel $\text{Al}^2 \text{O}^3 + 2 \text{OH}^2 = \text{Al}^2 \text{O}(\text{OH})^4$ zu entsprechen; statt der hiernach zu erwartenden 74 pC Thonerde $\text{Al}^2 \text{O}^3$, welche in einzelnen Sorten in Krain und les Baux erreicht werden, bieten andere Bauxite weit geringere Mengen dar und alle sind stark eisenhaltig. Sie werden zu Natriumaluminat oder Aluminiumsulfat verarbeitet, indem man sie mit einem Gemenge von Natriumsulfat und Kohle glüht oder auf nassem Wege unter Druck mit Soda oder Schwefelsäure behandelt. Mit dem Natriumaluminat verfährt man, wie unter III. angegeben, und es Aluminiumsulfat wird nach II in Alaun verwandelt.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 Al	54	}	10,3
	3 O	48		
	2 K	78	}	9,9
	O	16		
	4 S O ³	320		33,7
	24 O H ²	432		45,6
	(S O ⁴) ⁴ Al ² K ² + 24 O H ²	948		100,0

cer

	(S O ⁴) ² Al K	258		54,4
	12 O H ²	216		45,6
	Al K ₂ S O ⁴ + 12 O H ²	474		100,0

§ 306.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in grossen Octäedern des regulären Systems von $1,724$ sp. G., welche mitunter auch Würfelflächen darbieten. Sie ritzen Steinsalz, sind aber weniger hart als Kalkspat. Der Alaun schmeckt eigenthümlich herbe („styptisch“) und röthet Lakmus. Er wird gelöst von 25 Th. Wasser bei 0° , von 7 bei 20° , von $0,5$ bei 100° . Es ist, wenigstens für die Siedetemperatur, anzunehmen, dass der Alaun im Wasser in Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat zerfällt.

Er wird von warmem, entwässertem Glycerin reichlich aufgenommen, bleibt bei 17° in $1,7$ Th. lange gelöst und krystallisirt erst bei längerem Stehen in der Kälte in verzerren Octäedern heraus. Von einer Auflösung von Aluminiumsulfat wird der Alaun fast gar nicht aufgenommen.

Er verwittert bei gewöhnlicher Temperatur auch in trockener Luft nur wenig, gibt aber von 60° langsam $18\text{OH}^2 = 34,2$ pC Wasser ab, die er in der Kälte allmählich wieder anzieht. Bei 120° gehen 20OH^2 fort, bei 180° vermag der Alaun nur noch 1 Mol. OH^2 zurückzuhalten. Von 185° an verliert er auch dieses; kleine Mengen Alaun können selbst im Luftstrome von 100° , allerdings erst nach einigen Tagen, völlig ihres Wassers beraubt werden; der Rückstand bleibt in Wasser löslich. Glüht man wasserfreien Alaun stark, so destillirt die Schwefelsäure des Aluminiums, in Form von SO^3 , SO^2 und Sauerstoff, ab.

Bei 92° verflüssigt sich der Alaun im Krystallwasser und erstarrt bei ruhigem Stehen oft erst nach längerer Zeit wieder.

Frisch umkrystallisirter, lufttrockener Alaun gibt in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade eine klare Flüssigkeit, welche sich allmählich trübt, wenn sie wochenlang bei 100° stehen bleibt. Ohne Zweifel scheidet sich wasserfreier Alaun oder das Gemenge der Sulfate ab. Beim Erkalten erstarrt der flüssig gebliebene Antheil zu einer durchscheinenden Masse, einem basischen Aluminium-Kaliumsulfate, welches sich so plötzlich ausdehnt, dass das Glasrohr zersprengt zu werden pflegt. Dieser Zerfall des Alauns beginnt schon bei der Siedetemperatur des Alcohols; erhitzt man Alaun im geschlossenen Rohre einen Tag lang auf 78° , so zeigt er schon bei der Auflösung in siedendem Wasser eine sehr schwache Trübung.

Mit Zink entwickelt die Alaunlösung Wasserstoff, besonders beim Erwärmen in einer Platinschale; neben Zinksulfat entsteht der basische Alaun $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2 + 2\text{Al}^2\text{O}^6\text{H}^6 + \text{SO}^4\text{K}^2 + 3\text{OH}^2$, welcher als *Löwigit*, in Schlesien, Ungarn, und Tolfa vorkommt

und nur durch Krystallwassergehalt vom Alunit abweicht, den in der Natur begleitet. Eine schwer lösliche Verbindung von wahrscheinlich sehr ähnlicher Zusammensetzung scheidet sich aus, wenn Alaunlösung wochenlang im Sieden erhalten wird. — Mit Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat geschüttelt, sst die Alaunlösung alle Thonerde fallen.

Stumpft man die saure Reaction der bei 40° gesättigten Alaunlösung mittelst eines Alkalis, am besten mit Ammoniak, so krystallisirt beim Erkalten der Alaun in Octaëdern mit Würfelflächen oder in Würfeln, seltener in Rhombendodecaëdern, heraus, welche die p. 841 angegebene Zusammensetzung besitzen. Wurde so viel Alkali zugesetzt, dass ein bleibender Niederschlag zu entstehen begann, so enthielt derselbe alles Eisen, sofern der Alaun mit Ferrisalz verunreinigt war. Der *cubische Alaun* aus Italien (Römischer Alaun) war daher früher seiner Reinheit wegen besonders gesucht. Durch den Zusatz des Alkalis wird in der Alaunlösung die basische, dem Alunit entsprechende Verbindung $(SO_4)_3 Al^2 + SO_4 K^2 + 2 Al^2 (OH)^6$ gebildet, welche man in Rhomboëdern erhalten kann.

Prüfung. Die Krystallisationsfähigkeit des Alauns ist so gross, dass er mit Leichtigkeit rein geliefert werden kann. Schwermetalle, namentlich Zink und Eisen, dürfen darin nicht vorhanden sein.

Bei der Alaunfabrication verwendet die Industrie oft Ammoniumsulfat statt des Kaliumsulfates, so dass *Ammoniumalaun* entsteht, welcher der Kaliumverbindung in Betreff der Krystallform, der Löslichkeit und der meisten übrigen Eigenschaften entspricht:

$SO_4 2 NH^4$	132)	
$(SO_4)_3 Al^2$	342)	52,3
$24 OH^2$	<u>432</u>		<u>47,7</u>
$(SO_4)_4 Al^2 (NH^4)^2 + 24 OH^2$	906		100,0

In der Technik dient derselbe ohne Unterschied zu denselben Zwecken, wie der Kalialaun, er enthält sogar noch eine Kleinigkeit mehr Thonerde (11,2 pC). Auch in der Pharmacie besteht kein Grund, denselben auszuschliessen, und nur wegen der für alle Fälle zu wählenden Gleichförmigkeit ist es nothwendig, der einen Alaunsorte bestimmt den Vorzug zu geben, und zwar, nach dem Vorgange der meisten Pharmacopöen, dem Kaliumalaun.

Die Prüfung muss also beim Kochen des Alauns mit überschüssiger Aetzlauge ohne Ammoniakentwicklung eine klare Lösung liefern.

Der *Natriumalaun* löst sich bei 15° schon in 2 Th. Wasser und krystallisirt daher weniger gut, auch verwittert er sehr leicht, bei 50° vollständig, so dass er nicht rein in den Handel kommt, sondern statt seiner meist das oben p. 840 erwähnte Natriumaluminat. Eine Verwechslung des Natriumalauns mit den beiden andern ist daher nicht wohl möglich.

Entwässertes Alaun. Alumen ustum.

Wenn der Alaun rasch erhitzt wird, so bläht er sich stark auf und verwandelt sich in eine sehr lockere, leicht zerreibliche Masse, welche je nach der Temperatur alles oder beinahe alles Wasser verloren hat. Im ersteren Falle beträgt das zurückbleibende Gemisch der Sulfate des Kaliums und Aluminiums 54,4 pC, vorausgesetzt, dass nicht etwa durch übertriebenes Glühen auch Schwefelsäure verjagt worden war. Zur Entwässerung des Alauns reicht aber eine Hitze von 200° vollkommen aus; man zerschlägt ihn in kleine Stücke, die man während einiger Tage bei 80° verwittern lässt, zerreibt und dann im Wasserbade, schliesslich auf freiem Feuer in einer irdenen oder blanken eisernen Schale unter Umrühren vollends entwässert.

Für chirurgische Zwecke ist gänzliche Entwässerung erforderlich; das fein gepulverte Präparat ist nur in sehr gut verschlossener Flasche vor Wasseranziehung zu schützen. Es muss sich, wenn auch langsam, doch schliesslich ohne Rückstand in 20 Th. warmem Wasser auflösen und darf beim Erhitzen im Glasrohr nicht knistern und kein Wasser abgeben.

Der Ammoniumalaun verhält sich bis gegen 280° in Betreff der Wasserabgabe wie der Kaliumalaun; wird diese Temperatur nicht überschritten, so enthält der Rückstand noch alles Ammoniumsulfat, aber in stärkerer Hitze beginnt letzteres sich zu zersetzen.

Geschichte. Die auf Verwendung des Alauns beruhenden Gewerbe der Färberei und Weissgerberei haben sich schon im griechischen Alterthum entwickelt. Unter *Στυπτερία* verstand man, allerdings nicht ausschliesslich, den Alaun, und auch dieser letztere Ausdruck selbst dürfte mit dem griechischen *άλς*, Salz, zusammenhängen. Alaun oder doch Aluminiumsulfat wurde seit 580 v. Chr. von griechischen Ansiedlern auf den Liparischen Inseln gesammelt und den phönikischen Färbereien in Panormos (Palermo) geliefert. Auch in mehreren Gegenden Vorderasiens wurde der Alaun in früher Zeit schon aufgefunden; die

arabischen Chemiker des IX. Jahrhunderts erhielten ihn aus der Umgebung der Stadt Urfa (zwischen Aleppo und Diarbekir in Mesopotamien) oder Orfa, dem alten Edessa, von den Arabern Rochha genannt. Der hier aus Alunit bereitete Alaun, in Europa bis in das vorige Jahrhundert unter dem Namen *Alumen Rochae*, französisch Alun „*de Roche*“, sehr verbreitet, bildete einen wichtigen Einfuhrartikel der italienischen Handelsrepubliken. 1275 gelangten genuesische Patricier in den Besitz der grossen Alaunwerke von Fokia, dem alten Phokaia, nördlich von Smyrna. In Italien selbst wurde schon im XII. Jahrhundert Alaun auf Ischia und an andern Punkten der vulcanischen Umgebung Neapels dargestellt, seit 1462 auch in Tolfa, nördlich von Cività vecchia, der namentlich früher seiner Reinheit wegen gesuchte römische Alaun.

AGRICOLA erwähnte in der ersten Hälfte des XVI. Jahrhunderts Alaunsiedereien in Böhmen, bei Saalfeld und Lobenstein in Thüringen, bei Plauen und Lüneburg. Die grossartige Ausbeutung der Alaunschiefer in der Umgebung Lüttichs ist bis 1580 zurückzuverfolgen.

Durch Erhitzung des Alauns hatte man schon lange die Säure erhalten; PARACELsus hob hervor, dass derselbe im Gegensatz zu den Vitriolen eine „Erde“, kein Metall, enthalte. Erst HOFFMANN (1722) erklärte diese Erde für eigenthümlich, und MARGGRAF wies 1754 namentlich ihre Verschiedenheit von der Kalkerde, KLAPROTH 1789 ihre Löslichkeit in Aetzkalinach.

Zur Darstellung des Alauns wurde häufig gefaulter Urin verwendet, so dass ohne Zweifel nicht selten Ammoniumalaun erhalten wurde; KUNKEL erklärte in der That 1716, dass der Alaun flüchtiges Laugensalz (Ammoniak) enthalte. MARGGRAF zeigte 1774, dass die Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure erst nach Zusatz von Pottasche Alaun gebe, doch klärten erst CHAPTAL und VANQUELIN 1797 die Bedeutung des Alkalis für die Alaunbildung auf und Letzterer fand, dass das Kalium durch Ammonium vertreten werden kann.

XXXIII. EISENSALZE.

§ 307. FERRIACETAT. — FERRUM ACETICUM.

Bildung. Die Ferriacetate sind wenig beständige Verbindungen, ein Salz $(C^2H^3O^2)^6Fe^2 + 4OH^2$ soll zwar einmal in krystallinischer Form beobachtet worden sein, als eine bis zu 1,148 eingedampfte Auflösung eine Woche lang unter 0° stand, aber es gelingt nicht, dasselbe z. B. durch Auflösung von frisch gefälltem lufttrockenem Ferrioxyd in Eisessig zu erhalten und ebensowenig durch Zersetzung von $(SO^4)^3Fe^2$ mit essigsauerm Blei oder Baryum; durch Dialysiren der Auflösung des Ferriacetates entsteht nur die lösliche Form des Hydroxydes.

Wird Eisenhydroxyd in den erforderlichen Verhältnissen mittelst Essigsäure in Lösung gebracht, so kann man durch Eindampfen bei 70° einen ungefähr der Formel $(C^2H^3O^2)^4Fe^2(OH)^2$ entsprechenden Rückstand erhalten, welcher sich selbst nach schliesslichem kurzen Trocknen bei 100° wieder in Wasser und Alcohol löslich zeigt. Dieses amorphe Pulver lässt sich in geschlossenen Gefässen aufbewahren; es ist nicht eigentlich als bestimmte chemische Verbindung characterisirt.

Ein Gemenge von 2 Mol. $(C^2H^3O^2)^6Fe^2$ mit $Fe^2(OH)^6$ würde bei der Analyse die gleichen Zahlen ergeben, wie das angebliche Salz $(C^2H^3O^2)^4Fe^2(OH)^2$.

Beim Stehen der Ferriacetate an der Luft scheidet sich ein amorpher rothgelber Niederschlag aus, welcher vielleicht anfangs Diacetat $(C^2H^3O^2)^2Fe^2(OH)^4$ ist, aber auch als Gemenge von $(C^2H^3O^2)^6Fe^2$ mit zwei Mol. $Fe^2(OH)^6$ betrachtet werden mag. Durch weitere Beimischung von Ferrihydroxyd büsst der Absatz bald seine vollständige Löslichkeit ein.

Verdunstet man wässrige oder alcoholische Auflösungen von Ferriacetat unter stetem Umrühren in Temperaturen von etwa 60° , so weit es ohne Trübung möglich ist und trocknet den Syrup auf Glastafeln in gelinder Wärme vollends aus, so erhält man haltbare, dunkelrothe Blättchen, welche bei sorgfältiger Darstellung mit warmem Wasser oder Weingeist klare Auflösungen liefern.

Darstellung der Auflösung. Die trockenen Ferriacetate haben weniger Eingang gefunden, als Auflösungen derselben, welche leicht von bestimmtem Gehalte bereitet werden können. Nach Vorschrift der Pharmacopoea Germanica z. B. werden 10 Th. Ferrisulfatlösung mit 30 Th. Wasser verdünnt, das auf Zusatz von

8 h. Ammoniak in 160 Wasser niedergefallene Ferrihydroxyd ganz vollständig ausgewaschen und gepresst, so dass sein Gewicht höchstens noch $4\frac{1}{2}$ Theilen entspricht. Das Pressen kann umgehen oder doch sehr erleichtert werden, wenn man den Niederschlag zum Gefrieren bringt und wieder aufthauen lässt; er setz sich dann ziemlich dicht ab. Das Hydroxyd muss schon deswegen ganz von Ammoniumsulfat befreit werden, weil dieses die Haltbarkeit der Acetatlösung beeinträchtigt. Es scheint, dass der Zerfall oder doch die Abscheidung des Acetates durch Abwesenheit der meisten anderen Salze wesentlich befördert wird. Jede Ferriacetatlösung wird z. B. beim Kochen mit Kaliumacetat oder Natriumacetat gefällt.

In den erwähnten 10 Th. Eisensulfatlösung sind $0,8$ Th. Eisen enthalten; nach der obigen Formel $(C^2H^3O^2)^4 Fe^2(OH)^2$ erfordern $0,8$ Th. Eisen zur Bildung dieses Salzes $1,71$ Th. Essigsäure $C^2H^4O^2$, welche vorhanden sind in $5,7$ Th. officineller verdünnter Essigsäure (§ 43). Pharmacopoea Germanica lässt das Eisenoxydhydrat in 6 Th. derselben auflösen, was in der Kälte langsam erfolgt, aber höchstens durch Erwärmung, welche 50 bis 60° nicht überschreitet, unterstützt werden darf. Wird die Flüssigkeit auf 10 Th. verdünnt, so enthält sie 8 pC Eisen, entsprechend 11,4 pC Oxyd Fe^2O^3 und zgt $1,134$ bis $1,138$ sp. G. bei 15°.

Diese sehr auffallend dunkelrothe, herbe schmeckende Flüssigkeit ist mit Alcohol klar mischbar und zeigt bald grössere, bald geringere Neigung zur Ausscheidung von Ferrihydroxyd. Bei langer Aufbewahrung derselben, namentlich z. B. in zehnfach verdünntem Zustande, tritt dieses ohne weiteres ein, jedenfalls bei stundenlangem Verweilen in Wasserbadtemperatur; das Hydroxyd (oder basische Acetat) verstopft sehr leicht die Filter und sieht nicht so gallertartig aus, wie vermittelst Alcohol gefällttes Hydrat. Fügt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu einem Cubikcentimeter der Acetatlösung, so entsteht ebenfalls nach Kurzem ein Absatz (siehe bei Eisenhydroxyd p. 502).

Mit 300 Th. Wasser verdünnt, sieht die Lösung hellbraun aus und nimmt beim Aufkochen deutlicher röthliche Farbe an, welche nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Mit mehr als 2000 Th. Wasser verdünnte Ferriacetatlösung zeigt höchstens noch in Schichten von mehreren Centimetern lichte gelbliche Färbung. Von der noch schöner rothen Auflösung des Ferrisulfocyanates (Rhodaneisens) unterscheidet sich die Acetatlösung dadurch, dass sie auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelb wird und beim Schütteln mit Aether diesen nicht roth färbt.

Phosphorsäure fällt aus der Acetatlösung das Eisen als weisses amorphes Phosphat, welches sich wieder auflöst, wenn man noch mehr Phosphorsäure zugibt. Durch ätzende Alkalien und Carbonate wird alles Eisen als Hydroxyd niedergeschlagen.

Im Gegensatz zu andern Ferrisalzen, z. B. zum Chlorid und Sulfat, gibt die (mit 300 Th. Wasser) verdünnte Acetatlösung mit Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium) keine rothe Färbung, noch auch die bei Natriumthiosulfat (§ 604) erwähnte Reaction. Aus Jodkalium vermag die Acetatlösung nicht Jod abzuscheiden. Dieses letztere, sowie die Färbungen in den beiden erstern Fällen, treten jedoch sofort ein, wenn man einen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt. Zu Blutlaugensalz und Gerbsäure verhält sich das Acetat wie andere Ferrisalze.

Bei der Aufbewahrung ist Berührung mit organischen Stoffen zu vermeiden, weil dieselben auf Ferrisalze reducirend wirken.

Der herbe Geschmack des Eisenacetates tritt sehr zurück, wenn die Auflösung mit Weingeist und Essigäther versetzt wird, wie die Pharmacopöen unter *Tinctura ferri acetici aetherea* vorschreiben.

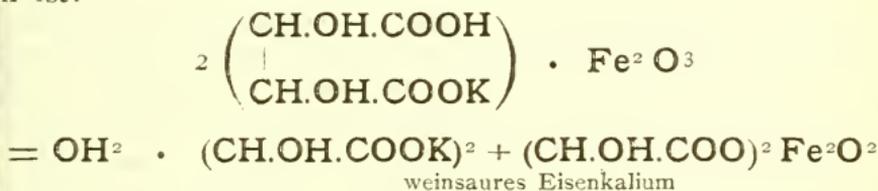
Prüfung. Das feste Salz muss in Weingeist und Wasser bei gelinder Erwärmung vollständig oder doch bis auf einen höchst geringen Rückstand löslich sein und darf hierbei nicht allzu stark nach Essigsäure riechen; streut man es auf Sodalösung (1 in 2 Wasser), so soll kein eigentliches Aufbrausen stattfinden.

Den richtigen Gehalt des flüssigen Präparates ermittelt man durch Bestimmung des sp. G. und des Eisenoxyds. Man versetzt 5 g der Flüssigkeit in einer Platinschale mit einigen Tropfen Salpetersäure, trocknet ein und glüht; der Rückstand soll 0,57 g wägen. Andere Methoden zur Bestimmung des Eisens gibt überdies die volumetrische Analyse an die Hand. Eine zweite Probe der Lösung verdünnt man mit gleich viel Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis alles Eisen abgeschieden ist. Das Filtrat prüft man auf Salzsäure und Schwefelsäure; es darf ferner beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Auch kann man das Eisen durch Schwefelwasserstoff beseitigen; die Fällung erfolgt in der Wärme vollständig, wenn keine anorganische Säure zugegen und die Verdünnung der Acetatlösung nicht das 600-fache übersteigt. Im letztern Falle ist einige Zeit zur Bildung des Schwefeleisens erforderlich.

Geschichte. Schon GEBER hatte Eisenacetat in Händen; die Vorschrift zu der Auflösung rührt von KLAPROTH (1801) her.

§ 308. KALIUMEISENTARTRAT. — TARTARUS FERRATUS.

Darstellung. Eisenhydroxyd in feuchtem Zustande mit Weinstein digerirt, löst sich zu einem unkrystallisirbaren Doppelsalze, worin (Fe^2O^2) als zweiwerthige Gruppe anzunehmen ist:



Dasselbe entsteht auch wohl bei der Einwirkung von feinst getheiltem metallischem Eisen und Wasser auf Weinstein unter Entwicklung übelriechenden Wasserstoffes.

Diese Methode ist die in der Pharmacie herkömmliche, so dass man in der Praxis meist 5 Weinstein und 1 Eisen mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt. Es bildet sich nämlich in der Kälte, rascher in der Wärme Ferrotartrat $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{Fe} + 2\text{OH}^2$, ein Salz, das selbst bis 100° über 20 Theilen Wasser zur Lösung bedarf und als weisses Krystallpulver zu erhalten ist, wenn man Weinsäurelösung bei Luftabschluss mit Eisenpulver digerirt. Bei der Darstellung des officinellen Präparates verbindet sich dasselbe ohne Zweifel zum Theil mit Kaliumtartrat zu einem wenig löslichen Doppelsalze, welches gleichfalls krystallisirt, aber sich und nach tritt Oxydation zu dem leicht löslichen Ferrisalz ein, dessen braungrüne Farbe sehr bald vorzuwalten beginnt. Wird dasselbe erwärmt, so erfolgt wieder Reduction von Ferrisalz zu Ferrosalz auf Kosten der Weinsäure. Die Digestion muss daher in sehr mässiger Wärme unter öfterem Anrühren und bei Luftzutritt geschehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat und das Gemisch schmutzig dunkelgrün und zum grössten Theil in Wasser löslich geworden ist. Wenn es vorzugsweise zum äusseren Gebrauch bestimmt ist, so wird die Masse ohne weiteres am besten portionsweise, in dünner Schicht zur Verdunstung gebracht. Der grünlich schwarze Rückstand lässt sich leicht zu Kugeln formen und vollends zur leichten Masse austrocknen oder pulvern. Ein auch zum innerlichen Gebrauche geeigneteres lösliches Tartrat erhält man

durch Digestion der eben erwähnten schwärzlich grünen Masse mit ungefähr 10 Th. Wasser. Die filtrirte Auflösung gibt in der bei Eisenacetat p. 846 erwähnten Art dunkelgrüne Schuppen. Der ungelöste Rückstand kann aus metallischem Eisen, dem schwarzen Oxyduloxyd, Calciumtartrat, basischem Eisentartrate, Ferrotartrat bestehen.

Eigenschaften der Auflösung. Diese enthält hauptsächlich die Doppeltartrate des Eisens und Kaliums und zwar sowohl in Form von Ferrisalzen als auch von Ferroverbindungen. Sie schmeckt nicht unangenehm, etwas süßlich und röthet Lakmuspapier nicht. Durch Alcohol wird der grösste Theil der Tartrate ausgefällt, auch in der anhaltend gekochten Flüssigkeit zeigt sich nach dem Erkalten ein gallertartiger Absatz, der in der Wärme wieder verschwindet. Schwefelwasserstoff gibt Schwefeleisen, welches sich langsam zu Boden senkt, aber das Filtrat enthält immer noch viel Eisen, doch ist die Fällung in der Wärme reichlicher. Durch Phosphorsäure wird der grösste Theil des Eisens als Phosphat ausgeschieden, aber durch wenig mehr Phosphorsäure wieder in Lösung gebracht. Natriumphosphat (§ 223) mischt sich klar mit der Eisenweinsteinlösung und trübt sich auch beim Kochen nicht, wohl aber nach kurzer Zeit, wenn die Auflösungen kalt zusammengegossen werden. Ammoniak, Aetzlauge, Sodalösung mischen sich klar mit dem Tartrat; in den beiden letzteren Fällen geht die grünlich braune Farbe der Flüssigkeit in braunroth über und beim Kochen fällt Eisenhydroxyd oder zum Theil ein dem schwarzen Oxyduloxyd entsprechendes schwarzbraunes Hydrat nieder. Verdünnt man die Auflösung des Kaliumeisentartrates angemessen, so sieht man darin auf Zusatz von gelbem oder rothem Blutlaugensalz keinen Niederschlag entstehen, der geringste Zusatz von Salzsäure jedoch genügt zur Bildung von Berlinerblau. Das Präparat enthält demnach sowohl das dem Oxydul als das dem Oxyd entsprechende Eisentartrat. Kaliumsulfocyanat (Rhodankalium) gibt die rothe Färbung ebenfalls erst nach Zusatz von Salzsäure; löst man Jodkalium im Tartrat, so wird auch erst nach dem Ansäuern Jod ausgeschieden.

Prüfung. Die zum innerlichen Gebrauch bestimmten, durch Eindunsten der filtrirten Auflösung gewonnenen Schuppen müssen mit dem fünffachen Gewichte Wasser wieder eine klare Lösung geben. Entfernt man daraus durch Kochen mit Natron das Eisen und versetzt das Filtrat mit Essigsäure, so muss sehr bald Weinstein auskrystallisiren, aber auf Zusatz von Schwefelwasserstoff darf keine Veränderung eintreten. Durch die Natron-

§ 309
 unge soll ke
 lsäure ver
 asserstoff m
 Der dur
 senweinstei
 cht erhebt
 schlämmen
 sen beigem
 uss desel
 e O, Fe² O
 äparates
 mnten Röh
 alk zu prüf
 Geschie
 ELUS SALA
 senfeile da
 amen Tartr
 ales u. s. f.
 eführt, bes
 zahlkugeln.
 ti Gegenwa
 arbonate
 r H. ROSE
 en Verhält
 186).
 309. FER
 Darste
 wird von C
 indampfen
 nten ang
 tr in ganz
 morphe Ve
 nder Wär
 ieder voll
 2 Mol.
 orin Fe² O
 usung mit
 ewaschen
 hydrates, w
 bei längerer
 Wärme w

lage soll kein Ammoniak entwickelt und die mit ein wenig Salzsäure versetzte Auflösung des Präparates durch Schwefelwasserstoff nur weiss getrübt werden.

Der durch Eintrocknen der ganzen Mischung erhaltene Eisen Weinstein muss, mit 20 Th. warmen Wassers ausgezogen, nicht erheblich mehr als 15 pC Rückstand lassen. Durch Abschlämmen desselben ist zu erkennen, ob noch metallisches Eisen beigemischt ist; in den meisten Fällen geht ein Ueberschuss desselben während der Arbeit in schwarzes Oxyd FeO , Fe^2O^3 über, welches auch die dunkle Farbe des rohen Präparates mit bedingt. Verdünnte Salzsäure muss den gesamten Rückstand aufnehmen; diese Auflösung ist auch auf Kalk zu prüfen.

Geschichte. Hierher gehörige Präparate stellte zuerst ANGLUS SALA ungefähr um 1620 aus Weinstein, Eisenvitriol und Eisenfeile dar; durch spätere Vorschriften wurden unter den Namen Tartarus chalybeatus, Tartarus martiatus, Globuli martiales u. s. f. verschiedene Formen dieses Doppeltartrates eingeführt, besonders im vorigen Jahrhundert die sogenannten Sahlkugeln, Boules de Nancy. Die Thatsache, dass Eisensalze bei Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien, auch durch ihre Carbonate und Succinate, nicht gefällt werden, bildete 1823 für H. ROSE den Ausgangspunct für die Beobachtung des gleichen Verhaltens anderer Metallsalze (vgl. auch bei Ferrihydroxyd §186).

§309. FERRICITRAT. — FERRUM CITRICUM OXYDATUM.

Darstellung. Frisch gefälltes, noch feuchtes Ferrihydroxyd wird von Citronsäure leicht aufgelöst und kann bei vorsichtigem Eindampfen in gelinder Wärme ein krystallinisches Salz von der oben angegebenen Zusammensetzung liefern. Doch wird dieses nur in geringer Menge erhalten, der Hauptsache nach entstehen amorphe Verbindungen, welche in dünnster Schicht in sehr gelinder Wärme zu Lamellen ausgetrocknet, in warmem Wasser jederzeit vollständig löslich sind.

2 Mol. Citronsäure (= 420) verlangen 1 Mol. Eisenhydroxyd, worin $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 160$; wenn 1400 Th. der officinellen Ferrisulfatlösung mit Ammoniak gefällt werden und der Niederschlag ausgewaschen wird, so erhält man 160 Th. Eisenoxyd in Form des Hydrates, welches sich mit 420 Th. Citronsäure leicht verbindet. Bei längerem Verweilen in flüssigem Zustande, besonders in der Wärme würde eine Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul auf

Kosten der Citronsäure einzutreten beginnen; man fügt daher das nicht ganz lufttrockene Hydroxyd der in gleich viel warmem Wasser gelösten Säure nach und nach bei und trocknet die Flüssigkeit in dünner Schicht ausgebreitet bei 50° bis 60° aus; fällt man die syrupdicke Auflösung mit Alcohol, so erhält man wasserfreies Citrat.

100 Th. Citronsäure geben 142 Th. des wasserhaltigen Präparates.

<i>Zusammensetzung.</i>	12 C	144		oder
	10 H	10		
	14 O	224	Säure	55,2
	2 Fe	112	Fe ² O ³	26,7
	6 O H ²	108	Wasser	18,1
				<hr/>
	(C ⁶ H ⁵ O ⁷) ² Fe ² + 6 O H ²	598		100,0

Eigenschaften. Das Ferricitrat bildet braunrothe, amorphe Schuppen, welche sich mit gelber Farbe in warmem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, die jedoch den herben Geschmack anderer Eisensalze nicht darbietet. Häufig gibt das käufliche Präparat nur eine trübe Auflösung und hinterlässt einen ansehnlichen Rückstand; meistens erhält man aber auf Zusatz von wenig Citronsäure eine klare Lösung, noch leichter, wenn man auch nur eine höchst geringe Menge Ammoniak zusetzt, weil die Doppelsalze, welche beim Zusammenreffen der Citronsäure mit Ammoniak und Basen von der Formel des Eisenoxyds entstehen, in Wasser sehr leicht löslich sind. Aus der Auflösung des Ferricitrates wird durch Schwefelwasserstoff das Eisen nicht gefällt, durch Phosphorsäure hingegen phosphorsaures Eisen niedergeschlagen, welches sich in mehr Säure wieder auflöst. (Vergl. Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat, § 321).

Prüfung. Schüttelt man das Ferricitrat mit kalter concentrirter Schwefelsäure, so muss diese auch nach einigen Stunden ungefärbt und die Mischung geruchlos bleiben. Streut man das Citrat auf kalte Sodalösung, so darf kein Aufbrausen, wohl aber nach einigen Stunden klare Lösung erfolgen. Kocht man das Salz mit Aetzkali, so wird das Eisen als Hydroxyd abgeschieden, wobei sich kein Ammoniak entwickeln soll. Das Filtrat mit Essigsäure übersättigt, würde nach kurzem Stehen Krystalle von Weinstein liefern, wenn das Präparat Weinsäure enthalten hatte. An Weingeist darf dasselbe nichts abgeben;

um die Citronsäure nachzuweisen, löst man das Salz unter Beihilfe von etwas Ammoniak in Wasser, schlägt das Eisen mit Schwefelammonium nieder, dampft das Filtrat ein, nimmt es mit Wasser wieder auf und verwendet es zu den entsprechenden Reactionen (§ 51). Chlorcalcium erzeugt darin z. B. einen in Ammoniak löslichen Niederschlag. Endlich ist auch das Eisenoxyd in der bei Eisenacetat § 307 angegebenen Art zu bestimmen.

Geschichte. Dieses Präparat wurde 1841 zuerst von BÉRAL empfohlen.

§ 310. AMMONIAKALISCHES EISENCITRAT. — FERRUM CITRICUM AMMONIATUM.

Ammoniak wird von Eisencitrat unter Erhitzung aufgenommen, aber die hierbei entstehende leicht lösliche Verbindung ist nicht in gut characterisirter Form darstellbar. Wenn man die Auflösung bei 60° bis 80° zur Syrupsconsistenz eindampft, nach dem Erkalten noch etwas Ammoniak zusetzt und die Flüssigkeit in dünner Schicht ausgebreitet in gelinder Wärme antrocknen lässt, so erhält man rothe Schuppen, die sich schon in kaltem Wasser leicht auflösen. Da aus einer Lösung von Ferricitrat durch Ammoniak kein Hydroxyd gefällt wird, und die geringste Menge Ammoniak hinreicht, um das Ferricitrat in Lösung zu bringen, so lässt sich das Präparat in verschiedener Art erhalten. Entweder begnügt man sich, dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Citrat Ammoniak zuzusetzen, oder man wendet einen Ueberschuss von Citronsäure an, so dass reichlich Ammoniakcitrat entsteht. Bei vollkommener Sättigung bildet sich während des Abdampfens das zerfließliche Salz $C^6H^6O^7(NH^4)^2$; wenn man die Citronsäure noch vorwalten lässt, vielmehr das beständigere saure Salz $C^6H^7O^7(NH^4)$. Es ist also von diesem Standpunkte aus zu empfehlen, die Ferricitratlösung in zwei gleiche Theile zu trennen und dieselben wieder zu vermischen, nachdem die eine Hälfte mit Ammoniak neutralisirt ist.

Wenn man nicht eigentlich auf die Bildung von Ammoniumcitrat ausgeht, so bringt man das aus 13 Th. Ferricitratlösung (§ 317) niedergeschlagene und ausgewaschene, noch feuchte Eisenhydroxyd mittelst 4 Th. Citronsäure in Lösung und verfährt damit wie oben angegeben, indem man möglichst niedriger Temperatur eindampft.

Das in der einen oder anderen Weise bereitete Citrat gibt eine nicht unangenehm, durchaus milde schmeckende Lösung, welche sich im wesentlichen so verhält, wie diejenige des reinen Eisencitrates und auch in ähnlicher Art geprüft wird. Um einem weiteren Ammoniakverluste vorzubeugen und das Salz trocken zu erhalten, muss es sorgfältig aufbewahrt werden.

Geschichte. MARTIUS empfahl 1843 dieses Präparat.

§ 311. EISENLACTAT. — FERRUM LACTICUM.

Darstellung. Man kocht 3 kg Rohrzucker mit 15 g Weinsäure und 10 Liter Wasser auf und fügt nach 2 Tagen 100 g faulenden Käses bei, den man mit 3 Litern Wasser zerreibt. Ferner mischt man 1500 g geschlemmte Kreide bei, welche man mit 4 Litern saurer Molken anrührt. Wenn das Gemenge bei 30° bis 35° stehen bleibt und häufig umgerührt wird, so erstarrt es nach einer Woche zu einem Brei von milchsaurem Calcium, den man mit möglichst wenig kaltem Wasser verdünnt, um die Hauptmenge der Mutterlauge coliren oder abpressen zu können. Hierauf wird das Calciumlactat mit 15 g Aetzkalk und 10 Liter Wasser 1 Stunde lang gekocht, durch Absetzen geklärt und zur Krystallisation eingedampft. Die nach einigen Tagen angeschossene krystallinische Masse befreit man durch Coliren, Pressen und Abwaschen mit etwas kaltem Wasser von der Mutterlauge und krystallisirt endlich das Calciumlactat aus dem doppelten Gewichte kochenden Wassers um. Es besitzt nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $(C^3 H^5 O^3)^2 Ca + 5 O H^2$; 1 Mol. desselben setzt sich mit 1 Mol. Eisenvitriol in Gyps und Ferrolactat um. 308 Th. des Calciumsalzes im vierfachen Gewichte kochenden Wassers gelöst werden mit 278 Th. oxydfreien Eisenvitriols im dreifachen Gewichte kalten Wassers gemischt und einige Blasen Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit geleitet, um die Bildung von Eisenoxyd zu hindern und etwas Milchsäure in Freiheit zu setzen, welche die Krystallisation begünstigt. Schwefeleisen und die Gypskrystalle werden rasch durch Filtration beseitigt und die Flüssigkeit in die Kälte gesetzt. Die nicht sehr harten, nach einigen Tagen angeschossenen Krystallkrusten werden herausgenommen, mit etwas Weingeist angerieben, gepresst, an der Luft unter 50° getrocknet und in verschlossenem Gefässe aufgehoben. Je rascher diese Arbeiten ausgeführt werden, desto heller und oxydfreier fällt das Salz aus. Die Abscheidung des noch übrigen Lactates lässt sich befördern, indem

an den Mutterlaugen Weingeist zusetzt; doch erhält man auf diese Art nicht eben ansehnlichere, stark gypshaltige Krystalle.

<i>Zusammensetzung.</i>	6 C	72	}	81,2
	10 H	10		
	6 O	96		
	Fe	56		
	3 O H ²	54		18,8
	(C ³ H ⁵ O ³) ² Fe + 3 O H ² 288			100,0

Eigenschaften. Das Ferrolactat bildet grünlich weisse krystallnadeln oder krystallinische Krusten, erstere besonders weingeisthaltiger Lösung. Es wird von 40 Th. Wasser bei 60° nur sehr langsam, rascher von 12 Th. bei 100°, kaum von Weingeist aufgenommen. Die Auflösung röthet Lakmus und schmeckt nicht eben unangenehm süsslich salzig; zuerst farblos, nimmt sie fast augenblicklich eine gelbe Farbe an, welche durch Mineralsäuren wieder aufgehoben wird. Setzt man die gelbliche Lösung in geschlossenem Glase dem Sonnenlichte aus, so wird sie rasch entfärbt, an der Luft aber sofort wieder gelb. Die Entfärbung beruht wohl auf einer Reduction, doch enthält die farblose Lösung immerhin noch Ferrisalz; sie wird durch Ferrocyankalium blau, und durch Kaliumsulfocyanat, doch erst nach Zusatz von Salzsäure roth. Beim Kochen wird die Auflösung des Eisenlactates braun, Ammoniak schlägt aus der ursprünglichen Lösung grünliches Hydroxyd nieder; Alkohol bewirkt nicht sofort Trübung. An der Luft stehend bräunt sich die Auflösung und geht nach und nach ganz in Ferrisalz über, ohne einen Absatz zu bilden; erst nach sehr anhaltendem Kochen fällt Eisenoxydhydrat nieder. Dampft man die Lösung selbst in gelindeste Wärme ein, so erhält man einen zerfliesslichen, in Wasser sehr viel leichter löslichen, gelbgrünen Rückstand, worin sich beide Oxydationsstufen des Eisens und verdichtete Milchsäure vorfinden. Die kalt gesättigte, wässrige Lösung des Eisenlactates gibt mit Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag; das farblose, noch völlig mit dem Gase gesättigte Filtrat lässt aufs neue Schwefeleisen fallen, sobald man es erwärmt und wieder Schwefelwasserstoff einleitet. Aber selbst die jetzt abfiltrirte Flüssigkeit ist noch eisenhaltig; empft man sie auf ein Viertel ein, so wird sie durch Schwefelwasserstoff wieder schwarz.

Das Ferrolactat färbt sich von 60° an grau, dann braun, endlich schwarz und liefert, im Wasserbade getrocknet, einen nach in Weingeist leicht löslichen, grösstentheils Ferrisalz ent-

haltenden Rückstand. Im Wasserstoffströme gibt es ohne weitere Veränderung bei 100° das Krystallwasser ab.

Prüfung. Der dem Präparate selbst in reinster Form eigene, an gewisse Käsesorten erinnernde Geruch darf nicht sehr stark ausgeprägt sein, wie es bei weniger guter Beschaffenheit wohl der Fall ist. Die in der Kälte gesättigte Lösung des Ferrolactates soll grünlich gelb, nicht braun aussehen und durch Bleiessig kaum getrübt, durch gelbes Blutlaugensalz nur wenig gefärbt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure darf dieselbe durch Schwefelwasserstoff höchstens eine äusserst schwache Opalescenz zeigen. Das durch Verbrennung erhaltene Eisenoxyd soll 27,8 pC betragen und an kochendes Wasser nichts abgeben.

Streut man Stückchen des Salzes auf kalte concentrirte Schwefelsäure und schüttelt sie damit, so darf keine Braunfärbung und keine Gasentwicklung, auch nach einem Tage keine Schwärzung eintreten. Zucker, Gummi und andere Kohlehydrate werden auch in der Kälte in einigen Stunden verkohlt. Um jedoch rascher, wenn auch nicht schärfer, auf Rohrzucker, Milchzucker, Gummi, Stärke und Dextrin zu prüfen, muss die gesättigte Auflösung des Eisenlactates einige Minuten mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und dann mit Aetznatron neutralisirt werden. Das Filtrat mit alkalischem Kupfertartrat (p. 225) versetzt, darf kein Kupferoxydul fallen lassen.

Die Auflösung des Lactates ist auch auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen; bei der oben angegebenen Darstellungsweise ist eine geringe Menge Gyps in dem Präparate zu erwarten. Die Beimischung desselben lässt sich nicht in der Art vermeiden, dass man milchsaures Baryum zur Umsetzung mit dem Eisenvitriol nimmt, weil jenes nicht krystallisirt. Wohl aber erreicht man jenen Zweck, wenn man Eisenchlorür statt des Vitriols zur Zersetzung des Calciumlactates wählt. Der Anwendung eines Präparates, welches höchst wenig Gyps enthielte, dürften kaum Bedenken entgegenstehen.

Geschichte. Nachdem seit ungefähr 1826 das Vorkommen der Milchsäure im Magensaft bekannt war, sprachen 1840 GÉLIS und CONTÉ die Vermuthung aus, dass beim Gebrauche von Eisenpräparaten im Magen Eisenlactat entstehe und empfahlen die directe Anwendung dieser Verbindung, welche sie mittelst Milchsäure und Metall darstellten.

Darstellung.
 Ranken Eis
 appen abg
 zusammen
 Salzsäure v
 Kolben sel
 is einige T
 krystallisir
 reten lässt
 von derselb
 schale filtr
 Wasserbade
 man sie ras
 erhaltigen
 und Zerret
 ringt, so b
 eignet sich
 stoff und W

Zusamm

Eigensch
 schluss se
 schwach bl
 wauerstoff
 Krystalle
 Krystalle
 welche sich
 lösen sich
 Weingeist,
 erwärmt, le
 sation erbr
 Das en
 unvermeidl
 Luftzutrit
 Chlorid über
 wenn Chlor
 von Sauerst
 reies Chlor

§ 312. EISENCHLORÜR. — FERRUM CHLORATUM.

Darstellung. Man bringt in einem Kolben 56 Th. (1 Atom) anken Eisendraht, den man vorher mit einem reinen Zeug-
 ppen abgerieben hat, mit 73 Th. (2 Mol.) Chlorwasserstoff
 sammen. Letztere Menge ist enthalten in 292 Th. reiner
 alsäure von 1,124 sp. G. Die Auflösung wird am besten im
 olben selbst mit überschüssigem Eisen so weit eingekocht,
 s einige Tropfen, die man heraus nimmt, beim Erkalten kry-
 allisiren, worauf man etwas Schwefelwasserstoff in die Lösung
 eten lässt, um die Bildung von Ferrichlorid zu unterdrücken.
 on derselben werden kleine Mengen rasch in eine erwärmte
 chale filtrirt und jeweilen unter Umrühren ohne Verzug im
 Wasserbade eingedampft, bis die Masse breiartig wird. Kühlt
 an sie rasch ab, so besteht sie aus Krystallkrusten des was-
 erhaltigen Salzes; wenn man dieselben durch weiteres Rühren
 id Zerreiben auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne-
 ringt, so bleibt entwässertes Chlorür zurück. Dieses letztere
 gnet sich besser zur Aufbewahrung, da es langsamer Sauer-
 off und Wasser anzieht.

Zusammensetzung des wasserhaltigen Salzes.

Fe	56	28,1
2 Cl	71	35,7
4 O H ²	72	36,2
Fe Cl² + 4 O H²	199	100,2

Eigenschaften. Bei langsamer Krystallisation unter Luft-
 oschluss schießen aus der blass bläulichen Lösung ebenfalls
 schwach bläuliche Krystalle an, aber die geringste Menge
 auerstoff hat eine hell grünliche Färbung der Lösung und der
 rystalle zur Folge. Das wasserhaltige Salz bildet grosse
 rystalle des monoklinischen Systems von 1,93 spec. Gew.,
 elche sehr rasch Sauerstoff anziehen und zerfließen. Sie
 sen sich bei 15° in $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes Wasser, auch in
 eingeist, nicht in Aether, und schmelzen bei Luftabschluss
 wärmt, leicht in ihrem Krystallwasser. Bei gestörter Krystal-
 sation erhält man ein grünlich weisses krystallinisches Pulver.

Das entwässerte Salz ist weiss, aber durch eine beinahe
 ivermeidliche Beimengung von Chlorid etwas grünlich. Bei
 uftzutritt stärker erhitzt, geht es rasch in Oxyd und Ferri-
 chlorid über; vollkommen reines Chlorür lässt sich erhalten,
 enn Chlorwasserstoff in trockenem Zustande bei Ausschluss
 on Sauerstoff auf glühendes Eisen oder Wasserstoff auf wasser-
 eies Chlorid Fe² Cl⁶ wirken.

Das Eisenchlorür schmeckt salzig, nicht herbe wie das Chlorid.

Das feste Salz ist so veränderlich, dass es sich nicht gut handhaben lässt; zur practischen Anwendung ist eine Auflösung geeigneter. Dieselbe nimmt zwar ebenfalls begierig Sauerstoff auf und trübt sich, ist aber leicht für den augenblicklichen Gebrauch herzustellen oder in kleineren gut geschlossenen Gläsern vorrätzig zu halten. Wenn 520 Th. reiner Salzsäure von $1,124$ sp. G. mit überschüssigem Eisen, z. B. 110 Th., statt der eigentlich genügenden 99,7, zusammengebracht werden und man die rasch filtrirte Auflösung mit Wasser bis zum Gewicht von 1000 Th. verdünnt, so enthält sie 226 Th. Fe Cl^2 oder 99,7 Th. Metall. Im ersten Augenblick sehr blass bläulich, nimmt diese Lösung durch Chlorid, das sich alsbald bildet, eine hellgrünliche Farbe an. Sie wird durch Alcohol nicht getrübt, von Schwefelwasserstoff nur in Folge der höchst geringen Menge Schwefel, welcher durch die unvermeidliche Spur von Ferrisalz zur Abscheidung gelangen kann. Der Luft dargeboten, nimmt die Chlorürlösung sehr bald gelbe Farbe an und lässt gelbbraune Flocken des Oxychlorides $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6, 6 \text{Fe}^2 \text{O}^3 + 9 \text{OH}^2$ fallen, bis schliesslich nur noch etwas Chlorid in Lösung bleibt.

Tinctura ferri chlorati würde wohl zweckmässiger erhalten durch Verdünnung von 35 Th. der obigen wässerigen Lösung mit 65 Th. Weingeist ($0,830$ sp. G.), als durch Auflösung des festen Salzes im fünffachen Gewichte verdünnten Weingeistes; durch vorheriges Eindampfen wird nur die Oxydation begünstigt.

Prüfung. Dieselbe ist zunächst auf Ferrisalz zu richten, dessen völlige Abwesenheit in der Praxis nicht gefordert werden kann. Doch muss das Salz mit Wasser und Weingeist eine klare grünliche, nicht gelbe Lösung geben, in welcher allerdings Spuren von Ferrisalz nicht fehlen. Man kann nicht verlangen, dass dieselbe auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz ganz ungefärbt bleibe. Durch Schwefelwasserstoff darf, auch nach längerem Stehen in der Wärme, abgesehen etwa von einer höchst geringen Schwefelausscheidung, keine Fällung hervorgerufen werden; dampft man die Auflösung mit etwas Salpetersäure ein und fällt das Eisenhydroxyd mit Ammoniak, so soll das Filtrat keine Schwefelsäure enthalten und keinen Glührückstand liefern. Freie Säure verräth sich durch die sauren Dämpfe, welche bei kurzem Aufkochen der wässerigen Lösung entweichen. Endlich ist auch die Abwesenheit der übrigen durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metalle zu ermitteln.

Nachdem die Reinheit des festen und flüssigen Präparates dieser Art festgestellt ist, kommt noch der Eisengehalt der Auflösung in Frage. Derselbe kann durch Trocknen, Glühen und Wägen des, wie eben angedeutet, erhaltenen Eisenoxydes ausgeführt werden oder besser nach den Methoden der volumetrischen Analyse, ergibt sich übrigens auch, die Reinheit des Präparates vorausgesetzt, aus dem specifischen Gewicht.

Geschichte. GLAUBER bemerkte 1648 die Zerfliesslichkeit des durch Auflösen von Eisen in Salzsäure entstandenen chloridhaltigen Eisenchlorürs, BOYLE fand 1690 diesen Rückstand krystallisirbar und in Weingeist löslich.

313. EISENCHLORID. — FERRUM SESQUICHLORATUM.

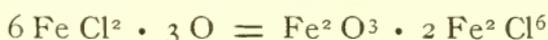
Darstellung. Durch Abdampfen der Auflösung (§ 314) erhält man am leichtesten Krystalle des Salzes $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 6\text{OH}^2$ in grossen rothen Tafeln, welche mit 6OH^2 zusammengebracht unter Wärmeentwicklung in das Salz mit 12OH^2 übergehen. Dieses entsteht auch allmählich, wenn jene Krystalle aus der Luft Wasser anziehen und die gleiche Verbindung erhält man ferner durch Auflösung von 3 Th. wasserfreiem Eisenchlorid in 2 Th. Wasser. Diese Flüssigkeit besitzt bei 25° Syrupconsistenz und zeigt $1,67$ spec. Gew. Concentriert man die Chloridlösung bis zu diesem Punkte, so liefert sie, oft nicht sehr rasch, das zweitgenannte Salz ebenfalls. Man dampft am besten kleinere Mengen unter Umrühren ein, um die Zersetzung des Chlorids möglichst zu beschränken.

<i>Zusammensetzung.</i>	2 Fe	112	20,70	}	60,07
	6 Cl	213	39,37		
	12 OH ²	216			
	Fe² Cl⁶ + 12 OH²	541			39,93
					100,00

Eigenschaften. Dieses Salz tritt nur in Form ziemlich harter hellgelber Krystallwarzen auf, welche bei 36° zu einer Flüssigkeit von tief braunrother Farbe schmelzen und an der Luft bald, doch weniger rasch als das Salz mit 6OH^2 zerfliessen. Erhitzt man das geschmolzene Salz anhaltend, so verflüchtigt es Salzsäure und verwandelt sich in ein gelbes Gemenge von Oxyd und Chlorid. Das Eisenchlorid schmeckt sehr herbe salzig.

§ 314. EISENCHLORIDLÖSUNG. — LIQUOR FERRI
SESQUICHLORATI.

Darstellung. Zu pharmaceutischen Zwecken dient eine Auflösung, welche 15 pC Metall, also 43,5 pC Chlorid Fe^2Cl^6 enthält; sie wird erhalten, wenn man 43,5 Th. des wasserfreien Chlorids mit 56,5 Th. Wasser zusammenbringt und das Entweichen des bei der beträchtlichen Wärmeentwicklung auftretenden Wasserdampfes verhindert, indem man die sogleich zu verschliessende Flasche abkühlt. Bei 24° zeigt diese Auflösung 1,445 sp. G.; beträchtlich höhere Angaben beziehen sich auf oxydhaltige Chloridlösung. Das wasserfreie Eisenchlorid lässt sich erhalten z. B. durch Abdampfen der Chlorürlösung und Trocknen des Rückstandes in einem von Wasser befreiten Luftstrome, in welchem schon bei sehr mässiger Glühhitze Krystalle des Chlorides sublimiren:

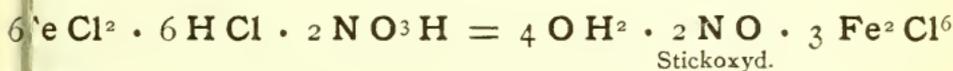


Abgesehen von dem allzu hohen Preise dieses Präparates ist es auch wegen seiner Zerfliesslichkeit zur Handhabung wenig geeignet und eine vollkommen reine, von Oxyd und Salzsäure ganz freie Auflösung, wie sie allerdings nur auf diesem Wege erlangt wird, ist für die Praxis nicht erforderlich. Es genügt zu diesem Zwecke, das Metall in Salzsäure aufzulösen und das Chlorür in die Ferriverbindung überzuführen; nur ausnahmsweise wird natürliches oder künstlich dargestelltes Eisenoxyd von hinlänglicher Reinheit zu Gebote stehen, das sich leicht genug in Salzsäure löst.

Das Chlorür kann einfach durch Chlorzufuhr in Chlorid verwandelt werden. Die Aufnahme des Chlors erfolgt jedoch z. B. bei Anwendung der § 312 erwähnten Eisenchlorürlösung nur langsam, noch langsamer bei grösserer Concentration, etwas rascher in der Wärme und ist jedenfalls keine förderliche Arbeit. Wird die Flüssigkeit eingedampft, um sie auf das richtige spec. Gew. oder zur Krystallisation zu bringen und das überschüssige Chlor zu verjagen, so verliert sie auch Chlorwasserstoff und die Auflösung wird oxydhaltig oder lässt sogar Oxychlorid fallen. Allerdings kann diese Concentration durch Umrühren und allmähliche Verarbeitung der Flüssigkeit in kleineren Mengen sehr befördert werden und ein durchaus brauchbares Präparat liefern. Immerhin wäre es zweckmässiger, die Concentration nicht bis zu dem specifischen Gewichte von 1,445 zu treiben, sondern z. B. bei 1,33 stehen zu bleiben, eine

solche Flüssigkeit von 11,2 pC Metallgehalt (= 32,6 pC Ferrichlorid) würde für alle Fälle genügen.

Viel leichter wird das Chlor aufgenommen, wenn man es in der Flüssigkeit selbst entwickelt. Gibt man zu Eisenchloridlösung noch halb so viel Salzsäure, als zu ihrer Darstellung erforderlich war, erwärmt in einer sehr geräumigen Schale zum Kochen und tropft nach und nach Salpetersäure von 1,20 sp. G. zu, so wirkt letztere der Hauptsache nach in folgender Art:



Die Reductionsproducte der Salpetersäure, vorwiegend Stickoxyd, werden zunächst in reichlicher Menge von Eisenchlorür fetgehalten und erst entlassen, wenn dasselbe vollständig in Chlorid übergeht. Die plötzliche Entwicklung dieser „Nitrogase“ (1521) veranlasst heftiges Aufschäumen der Flüssigkeit, welches die oben angedeuteten Vorsichtsmassregeln nöthig macht.

Die Durchführung der Oxydation verfolgt man, indem von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Lösung verdünnt und mit rothem Bitlaugensalz geprüft werden; so lange noch ein blauer Niederschlag von TURNBULL's Blau entsteht, fährt man mit dem Zusatze der Salpetersäure fort; auf 2 Theile der zugesetzten Salzsäure wird ungefähr 1 Theil Salpetersäure nöthig sein. Ist ein erheblicher Ueberschuss der Säure vermieden worden, so entweichen die letzten Spuren derselben beim Eindampfen leicht. Auch kann man den Zusatz von Salpetersäure einstellen, wenn das Chlorür beinahe ganz in Chlorid übergegangen ist und schliesslich die nöthige Ueberführung durch Chlor bewirken.

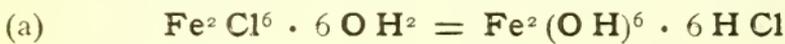
Eigenschaften der Eisenchloridlösung. Bei dem anfangs angegebenen Gehalte zeigt die Auflösung tief röthlichbraune, bei Siedhitze entschieden rothe Farbe; Schichten von 6 cm Dicke sind schon undurchsichtig, besonders in der Wärme.

Auf Papier erscheint die Flüssigkeit röthlichgelb, bei Verdünnung mit Wasser geht die Farbe mehr und mehr in gelb über. Wird die Verdünnung so weit getrieben, dass in 8000 Th. der Flüssigkeit nur noch 1 Th. Eisen vorhanden ist, so findet man sie erst bei Betrachtung einer Schicht von 1 dcm Dicke noch gelblich; sie schmeckt aber immer noch herbe. Wie bei anderen Ferriauflösungen kommt auch dieser die Eigenschaft zu, bei der Wärme viel stärkere Farbe anzunehmen. Eisenchloridlösung, welche in 8000 Th. 1 Th. Eisen enthält, ist ganz

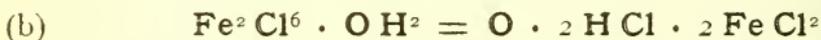
farblos, wird aber nach kurzem Verweilen im Wasserbade deutlich und bleibend gelb. Verdünnt man concentrirte Eisenchloridlösung mit Alcohol, so erfolgt die Entfärbung gleich wie in wässriger Lösung; setzt man aber der letztern Salzsäure, Salmiak, Chlornatrium oder auch Antimonchlorür zu, so tritt gleiche Abschwächung der gelben Farbe erst bei viel grössern Mengen des Verdünnungsmittels ein. Ohne Zweifel bilden sich hierbei Doppelverbindungen, denen viel stärkere Farbe zukommt.

Mit Alcohol mischt sich die Eisenchloridlösung klar, Zusatz von Aether bewirkt ebensowenig Trübung. Der wässrigen Lösung wird durch Aether Eisenchlorid entzogen, weniger durch Chloroform.

Das Chlorid schmeckt sehr herbe, nicht eigentlich sauer, wenn es frei von Salzsäure ist; es röthet Lakmus. Dasselbe ist keineswegs eine sehr beständige Verbindung, sondern unter äusserst verschiedenen Umständen zum Zerfall geneigt, indem in der Auflösung Hydroxyd und Salzsäure entstehen oder auch Eisenchlorür, wenn oxydationsfähige Körper zugegen sind:



und



Die Zersetzung (a) erfolgt schon beim Kochen der Eisenchloridauflösung in offener Schale bis zu einem gewissen Grade; wenn die Flüssigkeit in geschlossenem Rohre auf 170° erhitzt wird, so legt sich wasserfreies Eisenoxyd an das Glas, bis seine fernere Abscheidung durch die zugleich auftretende Salzsäure gehindert wird. Das nach (a) entstandene Eisenoxyd kann in Form eines basischen Chlorides (Oxychlorides) als Niederschlag erscheinen oder auch in Lösung verbleiben. In einfachster Weise lässt sich der Zerfall nach (a) darthun, indem man Chloridlösung mit ungefähr 800 Th. Wasser verdünnt, wodurch sie beinahe farblos wird. Nach wenigen Tagen oder spätestens in einigen Wochen trübt sich dieselbe, sowohl am Licht als im Dunkeln, in der Kälte sowohl, als bei Mitteltemperatur, und wird durch ausgeschiedenes Hydroxyd schwach gelbbraun opalisirend.

Letzteres bleibt, noch lange in der Flüssigkeit schwebend, in einem Zustande, der sich mit dem des dialysirten Hydroxydes p. 503 vergleichen lässt, senkt sich aber doch nach einigen Monaten. Dieses tritt hingegen nicht ein in einer bis beinahe zur Farblosigkeit verdünnten Auflösung, welche im Wasserbade braungelbe Farbe angenommen hat; letztere bleibt klar.

Auch die dunklere Färbung, welche die Eisenchloridlösung in der Wärme annehmen, hat ohne Zweifel ihren Grund in einem Zerfalle des Chlorids nach (a).

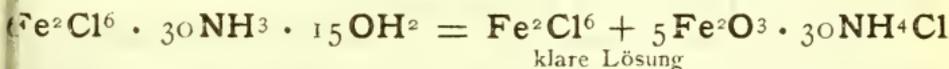
Bei Auflösungen, welche mehr als 4 pC. Chlorid enthalten, vermag die Salzsäure in der Kälte wieder das Eisenoxyd in Chlorid überzuführen, nur bei geringhaltigeren Lösungen bleiben die durch Erwärmung hervorgerufenen dunkleren Farbentöne auch in der Kälte erhalten.

Es ergibt sich hieraus, dass es eigentlich in der Praxis so gut wie unmöglich ist, eine „oxydfreie“ Chloridlösung herzustellen, obwohl concentrirtere Lösungen beständiger sind, als verdünnte. Selbst wenn sublimirtes, wasserfreies Chlorid in nicht unverhältnissmässig grossen Mengen Wasser aufgelöst wird, ist die Erhitzung so gross, dass der Zerfall beginnen muss.

Die Reduction des Eisenchlorids nach Gleichung (b) erfolgt mit Leichtigkeit durch die Berührung der Flüssigkeit mit den verschiedensten anorganischen und organischen Substanzen. Sie wird bewirkt durch Eisen und die meisten andern Metalle, auch Silber, Gold, sowie Antimon und Arsen, durch Schwefelwasserstoff so gut, wie durch schwefelige Säure.

Quecksilber veranlasst bei längerem Stehen und Schütteln mit einem grossen Ueberschusse von Eisenchloridflüssigkeit die Abscheidung eines citrongelben krystallinischen Oxychlorides. Organische Körper wirken namentlich, wenn sie durch Licht und Wärme unterstützt werden; schon Papierschnitzel, welche man mit officineller Eisenchloridlösung digerirt, vermögen die Bildung von Chlorür herbeizuführen. Mit Eisenchloridlösung befeuchtetes Papier verliert im Lichte in wenigen Tagen die schön gelbe Farbe, wird bräunlich grau und nimmt, mit Ferricyankalium betupft, blaue Farbe an.

Tropft man Ammoniak zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Hydroxyd beim Umschütteln wieder auf und die Flüssigkeit nimmt eine tief rothe Farbe an. Kommen mehr als 5 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Fe^2Cl^6 , so verhindert der hierbei entstehende Salmiak die Wiederauflösung durch weiterer Mengen Hydroxyd:



Setzt man Chlornatrium oder Salmiak in gesättigter Lösung zu, so fällt aus der Flüssigkeit, welche in das Oxychlorid $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 5\text{Fe}^2\text{O}^3$ verwandelt ist, letzteres, besonders bei Siedhitze, vollständig nieder und das Filtrat ist eisenfrei. Wie das Ammoniak, wirken auch Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniumhydroxyd und die betreffenden Carbonate.

Noch weit mehr Oxyd wird jedoch aufgenommen, wenn man frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit der Chloridlösung digerirt; es gelingt, 10 bis 20 Mol. Fe^2O^3 mit 1 Mol. Fe^2Cl^6 zu verbinden. Die erstere Auflösung liefert, in dünner Schicht bei gelinder Wärme eingetrocknet, schwarze, in Wasser klar lösliche Schuppen. Die Auflösungen dieser oxydreichen Chloride mischen sich ohne Trübung mit Weingeist, werden aber getrübt, wenn man noch Aether beifügt. Schüttelt man die Oxychloridlösung mit einem Ueberschusse von Ferrihydrat, so fällt alles Eisen heraus wie wenn man dem Oxychlorid gesättigte Lösungen der verschiedensten Salze zusetzt. Die niedergefallenen Oxychloride werden durch Wasser gelöst, verhalten sich aber dann zu Reagentien ähnlich wie das dialysirte Eisenhydroxyd p. 503.

Officinelle Eisenchloridlösung nimmt auch Chromhydroxyd, nicht aber frisch gefällte Thonerde auf; umgekehrt wird auch Eisenhydroxyd von Chromchlorid, nicht von Aluminiumchlorid gelöst. Mit Gummischleim (1 : 2) mischt sich die Chloridlösung nicht und Eiweiss wird durch dieselbe coagulirt.

Prüfung. Man fällt 4 bis 5 g der Lösung, angemessen verdünnt, durch überschüssiges Ammoniak, wäscht das Hydroxyd aus, trocknet und glüht es. Bei 15 pC. Metallgehalt müssen aus 5 g Flüssigkeit 1,07 g Fe^2O^3 erhalten werden. Rascher auszuführende Methoden zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand. Das ammoniakalische Filtrat hinterlässt beim Eintrocknen im Wasserbade Salmiak, dessen Gewicht bei Anwendung von 5 g des Liquor nicht viel von 2,15 g abweichen wird. Dass jedoch diese Gewichtsbestimmung nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann, folgt aus den Eigenschaften des Salmiaks § 209. In gelinder Glühhitze muss derselbe verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Ist übrigens die Abwesenheit anderer Metalle, sowie auch des Arsens und der Schwefelsäure nachgewiesen, so ist ersichtlich, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts allein schon genügenden Aufschluss über den richtigen Gehalt des Präparates gibt.

Es kann sich immerhin noch um das Vorkommen von Eisenchlorür, von Salpetersäure und überschüssiger Salzsäure und von Eisenoxyd handeln. *Eisenchlorür* erkennt man in der hundertfach verdünnten Flüssigkeit mittelst Ferridcyankalium und Kaliumpermanganatlösung; diese letztere (1 in 10000) zu dem Eisenchlorid getropfelt, darf nicht entfärbt werden. Auch Stickoxyd und salpetrige Säure würden das Permanganat entfärben. Auf *Salpetersäure* kann man nicht ohne weiteres mit Indigo-

tur prüfen, da das Eisenchlorid beim Kochen schon selbst die Indigoblau zerstört; man muss zuvor das Eisen mittelst Ammoniak fällen und das concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, mittelst Indigo, Eisenvitriol oder Brucin (§ 144) auf Salpetersäure prüfen. Ueberschüssige *Salzsäure* kann in Betracht der Zersetzbarkeit des Eisenchlorids, nicht etwa durch Adestilliren, nachgewiesen werden. Doch gibt ein richtig beschaffener Liquor bei einmaligem kurzem Aufkochen nicht so viel Salzsäure aus, dass der Dampf befeuchtetes Lakmuspapier geschieden röthet. Es kann sich nicht darum handeln, in diesen Präparate Spuren von freier Salzsäure aufzusuchen; ungehörliche Mengen derselben würden aber ausserdem noch zu ermitteln sein durch den Gewichtsüberschuss des von 4 bis 5 g Liquor nach Fällung mit Ammoniak zu erlangenden Salmiaks. Ferner löst die Salzsäure in der Kälte mit Leichtigkeit frisch gefällte Thonerde auf, aber die säurefreie Eisenchloridlösung ist ohne Wirkung. Letztere gibt, auf Krystalle von Natriumthiosulfat (§ 220) gegossen, die bei Gelegenheit dieses Salzes ertheilte Färbung, entwickelt aber keine schwefelige Säure. Der Geruch der letztern tritt aber sofort auf, wenn das Präparat freie Salzsäure enthält.

Kleinere Mengen von *Eisenoxyd* wären in dem Präparate zu ermitteln, indem man den Chlorgehalt mit dem Metallgehalte vergleicht. Für die practische Verwendbarkeit kommt jedoch das Oxyd höchstens dann in Betracht, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist. Dann kann eine solche Chloridlösung schon beim Aufkochen trüben, sei es in concentrirtem, sei es in 100fach verdünntem Zustande; jedenfalls würde dieses erfolgen, wenn der officinelle Liquor mit gleichviel gesättigter Kochsalzlösung gekocht wird, während oxydfreies Chlorid unter diesen Umständen, d. h. bei kurzem Sieden klar bleibt. Eine Chloridlösung vermag mit Leichtigkeit frisch gefälltes Eisenhydroxyd aufzunehmen, wenn sie kein Oxyd enthält; je mehr desselben vorhanden ist, desto geringer wird die lösende Kraft des Chlorids dem Oxyd gegenüber. Endlich ist auch oxydreiches Chlorid nicht mit absolutem Alcohol mischbar.

Die Chloridlösung, welche durch Ammoniaksalz oxydhaltig gemacht worden wäre, ist ferner an ihrem Ammoniakgehalte zu erkennen. — Zu chirurgischen Zwecken wird übrigens bisweilen geradezu oxydhaltiges Eisenchlorid vorgezogen.

Geschichte. Die bei Eisenchlorür erwähnten Beobachtungen von GLAUBER's sind zum Theil auf Eisenchlorid zu beziehen; was er und die spätern Chemiker *Oleum martis per deliquium*

nannten, war wohl der Hauptsache nach das an der Luft zerflossene Chlorid. Obwohl schon seit dem vorigen Jahrhundert gelegentlich gebraucht, erlangte die Eisenchloridlösung erst seit 1853 durch PRAVAZ höhere medicinische Bedeutung, hauptsächlich wegen der ihr, wie andern Ferrilösungen, zukommenden Fähigkeit, Eiweiss und Blutfibrin zur Coagulation zu bringen.

Aetherhaltige Chloreisentinctur. — Tinctura ferri chlorati aetherea.

Eine Mischung von 2 Th. Eisenchloridlösung, 7 Th. Aether und 21 Th. Weingeist (O_{330} sp. G.) verliert im Sonnenschein, besonders im Sommer, bald ihre gelbe Farbe, indem das Chlorid durch den Alcohol und Aether in Chlorür übergeführt wird. Diese nunmehr beinahe farblose Flüssigkeit nimmt bei Luftzutritt, wie bei Eisenchlorür § 312 erwähnt, gelbe Farbe an indem sich Oxychlorid bildet, welches in so geringer Menge gelöst bleiben kann oder nur eine geringe Trübung veranlasst. Wird das obige gelbe Gemisch in geschlossener Röhre auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt nicht Entfärbung, sondern sogleich Abscheidung von Oxychlorid ein.

Derartige Präparate gelangten zu hohem Ansehen, als ein mit alchemistischen Bestrebungen beschäftigter Russe BESTUSCHEFF 1725 zuerst darin Mittel gegen Nervenleiden erblickte. Er bereitete das Eisenchlorid durch Einwirkung von Schwefelkies auf Quecksilberchlorid und löste es in Branntwein. Der französische Officier LAMOTTE wusste sich die geheimnissvolle Vorschrift zu verschaffen, so dass die „Goldtropfen“ auch unter seinem Namen Ruf erlangten. KLAPROTH gab 1782 die zweckmässigere Darstellung des Eisenchlorids an.

§ 315. JODEISEN. — FERRUM JODATUM.

Darstellung. Jod und Eisen vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, wenn man sie gepulvert erwärmt oder mit Wasser befeuchtet. Die Erhitzung geht so weit, dass Jod unverbunden verdampft, selbst wenn es nur im Verhältnisse der Formel $Fe J_2$ genommen wurde. Die Eigenschaften des wasserfreien Jodürs sind ebensowenig festgestellt, wie diejenigen des muthmasslichen Jodids. Letzteres scheint wohl zu entstehen, wenn Eisenhydroxyd in Jodwasserstoffsäure gelöst wird, vielleicht auch, wenn Jod unter Wasser mit Eisen zusammentrifft. Die braune Flüssigkeit nimmt bald grünliche Farbe an und liefert bei angemessener Concentration Krystalle von Jodür

$\text{FeJ}^2 + 5 \text{OH}^2$, welches sich in festem Zustande eben so rasch oxydirt, wie in Auflösung; letztere verliert beim Eindampfen Jod und hinterlässt schliesslich mit Jodeisen gemengtes Oxyd. Darstellung und Aufbewahrung des Jodeisens bieten daher noch grossere Schwierigkeiten dar, als es bei Eisenchlorür der Fall ist; man umgeht letztere einigermassen, indem man das Jodür sogleich möglichst von der Luft abschliesst. Zur Umhüllung desselben eignet sich sehr wohl die Kapselform, auch schon Zucker allein, wobei noch in Betracht kommt, dass Ferrisalze, wie bei Gelegenheit des Chlorids p. 863 erwähnt, durch organische Stoffe leicht wieder reducirt werden. Bringt man z. B. Jod und gepulvertes Eisen oder feinen Draht in den entsprechenden Gewichtsverhältnissen, 56 und $2 \cdot 127 = 254$, zusammen und lässt die Einwirkung durch eine genügende Menge Wasser, so löst sich das Jodür entweder mit Zucker, am besten Milchzucker, zur Trockne abdampfen oder mit Rohrzucker in Syrupform verwenden. In letzterem Falle wird die Oxydation des Ferrisalzes noch weiter verhindert, indem man eine Spirale von reinem Eisendraht in den Syrup senkt und denselben am Lichte aufbewahrt, da die Reduction der Ferrisalze durch directe Feuchtigkeitsbeförderung befördert, also die Oxydation des Jodürs mindestens aufgehalten wird.

Bei der Darstellung dieser Präparate wendet man einen reichlichen Ueberschuss von Eisen an, um seine Berührungspunkte mit dem Jod zu vermehren, man bringt z. B. 3 Th. Eisen mit 10 Th. Wasser und 8 Th. Jod zusammen, filtrirt die Lösung, nachdem sie durch höchst gelinde Erwärmung günstig geworden, zu 40 Th. gepulvertem Milchzucker und dampft unter stetem Rühren zur vollständigen Trockne ab. 8 Th. Jod geben $9,76$ Th. FeJ^2 , welche nunmehr in $49,76$ Th. des Gemenges enthalten sind, so dass dieses Präparat, *Ferrum jodatum saccharatum*, ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes an Jodeisen darstellt. Vollkommen trocken in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt, hält es sich jahrelang.

In derselben Art erhält man mit 4 Jod, 30 Wasser und 2 Eisen, $4,88$ Th. FeJ^2 , dessen Auflösung, sogleich mit 60 Th. Zucker zu 100 Th. Syrup verarbeitet, ein ziemlich haltbares Medicament mit ungefähr 5 pC Jodeisen abgibt. Immerhin nimmt es allmählich die gelbliche Färbung an, welche auf Ferrisalz deutet und lässt endlich braune Flocken von Hydroxyd fallen; es darf daher nicht auf längere Zeit vorräthig bleiben.

§ 316. FERROSULFAT, EISENVITRIOL. — FERRUM SULFURICUM OXYDULATUM.

Bildung. Schwefeleisen, in der Natur sehr weit verbreitet und oft massenhaft vorkommend (vgl. bei Schwefelsäure p. 513 und Alaun § 305), ist in manchen Varietäten sehr zu Verwitterung geneigt und liefert bei Einwirkung von Luft und Wasser Eisenvitriol oder auch Ferrisulfat $(SO^4)_3 Fe^2$, welche letztere durch Erwärmen mit Wasser und metallischem Eisen in Ferrosulfat übergeführt werden kann. Die Industrie gewinnt bei manchen Arbeiten unreine Schwefelsäure wie auch Eisen oder Eisenoxyd als Abfall, den man häufig zur Darstellung von Vitriol verwerthet, indem grosse Mengen des letztern in rohem Zustande benutzt werden.

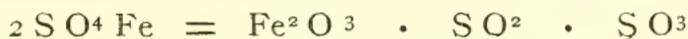
Darstellung. Der rohe Vitriol ist nicht rein, namentlich nicht frei von Ferrisalz, weshalb man das Ferrosulfat zu pharmaceutischen Zwecken eigens darstellt. Man übergiesst 2 Th. reinen Draht oder Drahtstiften mit 3 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit 8 Th. Wasser verdünnt worden, und filtrirt die Lösung, sobald die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, in 4 Th. Weingeist von 0,830 sp. G., den man in kreisender Bewegung erhält. Das niedergefallene Krystallmehl gibt man ohne Verzug auf ein Filtrum, befördert durch Klopfen das Abfließen des Weingeistes, presst den Vitriol und breitet ihn auf Löschpapier aus, das man erneuert, bis es sich nicht mehr feucht zeigt. Das trockene Salz wird nach kurzem Verweilen an der Sonne oder in einem Raume von höchstens 30° in kleinere trockene Gläser untergebracht. Am besten erreicht man das Trocknen des Krystallmehles durch „Ausschleudern“ mittelst der Centrifugalmaschine.

<i>Zusammensetzung.</i>	SO ⁴	96	34,15
	Fe	56	20,22
	7OH ²	126	45,33
	SO⁴ Fe + 7 OH²	278	100,0

Man erhält auch dann dieses Salz, wenn man die Auflösung in absoluten Alcohol oder Eisessig fallen lässt. Vermittelt concentrirter Schwefelsäure können krystallinische Sulfate mit 2, 3, 4 und 5 Mol. OH² dargestellt werden.

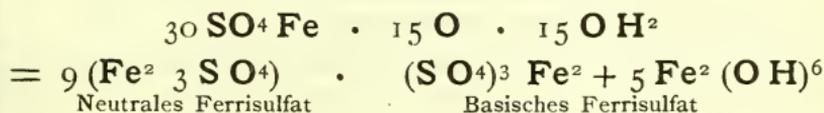
Eigenschaften. Dieses zu pharmaceutischen Zwecken allein verwendbare Ferrosulfat stellt ein grünlich weisses Krystall-

per dar. Aus der concentrirten wässerigen Auflösung kann man grosse monöklinische Krystalle von blass bläulich grüner Farbe und 1,88 sp. G. erhalten, deren Härte etwas geringer ist als die des Gypsés. Als mineralogische Seltenheit sind auch schon rhombische Krystalle (Tauriscit) beobachtet worden. Der rohe Eisenvitriol bedeckt sich, besonders wenn er fecht ist, sehr bald unter Sauerstoffaufnahme mit einer harten Kruste von bräunlich gelbem basischem Ferrisulfat, welche sich bei dem richtig dargestellten und sorgfältig aufbewahrten pharmaceutischen Eisenvitriol nicht einstellt. Von 33° ab bis 90° verliert der Vitriol 6 Mol. Wasser, das letzte erst bei 280°; in der Glühhitze zerfällt das entwässerte Salz wie folgt:



Bei noch weiter gesteigerter Hitze trennt sich das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid) in Dioxyd (Schwefligsäure-Anhydrid) und Sauerstoff. Beim Erwärmen im geschlossenen Rohr entlässt das Ferrosulfat Krystallwasser, ohne sich zu verflüssigen; es scheidet sich weisses wasserfreies Ferrosulfat sowie basisches gelbes Ferrisulfat ab.

Der Eisenvitriol gibt mit 1,3 Th. Wasser bei 17°, mit 0,3 Th. bei 100° grünlich blau gefärbte Lösungen von herbem, zetzt fast süsslichem, unangenehmem Geschmacke, wesentlich verschieden von dem der Ferrisalze. Mit frisch ausgekochtem, abgeschlossener Flasche erkaltetem Wasser übergossen, vermag das Ferrosulfat kaum saure Reaction zu äussern, röthet aber an der Luft stehend sehr bald das Lakmuspapier stark, indem unter Aufnahme von Sauerstoff sauer reagirendes Ferrisalz, namentlich das oben genannte basische Sulfat entsteht. Die Auflösung geht dadurch, besonders in der Wärme, mehr und mehr in grün, dann in gelb über, und das basische Ferrisulfat scheidet sich bald als amorpher gelbbrauner Absatz aus, während neutrales Ferrisulfat in Auflösung bleibt und beim Eindampfen einen nicht leicht krystallisirenden, dunkel rothbraunen Syrup von stark saurer Reaction liefert.



Diese Zersetzung erstreckt sich erst nach sehr oft wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen auf die ganze Menge oder doch den grössten Theil des Vitriols. Kaliumchlorat, welches man der Vitriollösung beimischt, beschleunigt schon in der Kälte die Abscheidung des basischen Sulfates sehr, wie

denn überhaupt das Ferrosulfat als kräftiges Reductionsmittel wirkt.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Eisenvitriollösung kein Schwefeleisen gefällt; dieses tritt aber augenblicklich ein, sobald man ein Körnchen Baryumcarbonat damit schüttelt oder eine Spur eines neutralen Alkali-Acetates zugibt. Gerbsäure, welche man in frisch aufgekochtem und wieder abgekühltem Wasser auflöst, bewirkt in einer mit gleicher Sorgfalt hergestellten Vitriollösung zunächst keine Veränderung. Nach wenigen Minuten jedoch beginnt die Mischung sich in Folge von Sauerstoff-Aufnahme schön violett zu färben, was unter dem Einflusse von Baryumcarbonat, Kreide oder Natriumacetat sofort erfolgt.

Löst man 1 Mol. (278 Th.) Eisenvitriol in möglichst wenig kaltem Wasser und mischt 1 Mol. (132 Th. in 170 Th. warmem Wasser) Ammoniumsulfat bei, so scheiden sich während des Umrührens in der Kälte kleine bläuliche Krystalle des „*Eisendoppelsalzes*“ $\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4 2\text{NH}_4 + 6\text{OH}^2$ ab, welche blaues Lakmuspapier noch weniger verändern und weniger zur Oxydation geneigt sind, als der Vitriol. Dieses *Ferroammoniumsulfat* findet deshalb statt des Eisenvitriols in der volumetrischen Analyse Anwendung. Seines Ammoniumgehaltes wegen erleidet es durch Chlor Zersetzung, kann daher z. B. bei der Prüfung des Chlorkalkes und Chlorwassers (§ 1 und § 260) das einfache Eisensulfat nicht ersetzen.

Prüfung. Die mit frisch ausgekochtem Wasser dargestellte Auflösung des reinen Eisenvitriols darf Lakmus im ersten Augenblicke nur sehr schwach röthen und durch Schwefelwasserstoffwasser auch bei längerem Stehen im geschlossenen Glase nicht verändert werden. Durchfeuchtet man das Salz mit wenig verdünnter Salpetersäure (sp. G. 1,08), dampft zur Trockne ein, zieht mit heissem Wasser aus und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, so muss die farblose, von dem rein rothbraunen Eisenhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Eindampfen Ammoniumsulfat zurücklassen, welches sich in der Glühhitze ohne Rückstand verflüchtigt.

Sehr förderliche und genaue Mittel zur Bestimmung des Eisengehaltes gibt die volumetrische Analyse an die Hand (vgl. Kaliumpermanganat).

An den zu äusserlicher Verwendung bestimmten rohen Vitriol können die obigen Anforderungen nicht gestellt werden. Er ist besonders auf Kupfer, Thonerde, Magnesia, Zink, Arsen zu prüfen.

Entwässertes Eisenvitriol. — Ferrum sulfuricum siccatum.

In der Receptur ist aus den bei Natriumsulfat angedeuteten Gründen bisweilen ein wasserärmerer Eisenvitriol erforderlich. Besonders das klein krystallisirte Präparat gibt über Schwefelsäure sehr leicht 6OH^2 ab, und eben so viel, wenn es im Wasserbade erwärmt wird. Da der mit vollem Wassergehalte krystallisirte Vitriol sich nicht eigentlich zu verflüssigen vermag, so bietet die Behandlung desselben im Wasserbade, wenn man mit einer nur etwas niedrigeren Temperatur beginnt und rührt, keine Schwierigkeit, und die Arbeit kann alsbald bei voller Wasserbadwärme zu Ende geführt werden. Der trockene Vitriol nimmt zwar selbst in der Wärme weniger leicht Sauerstoff auf, als seine Auflösung; um jedoch die Berührung mit der Luft abzukürzen, ist es immerhin besser, die Entwässerung so weit zu treiben, dass ungefähr 34 pC Wasser abdunsten und nicht bis zur vollständigen Umwandlung in $\text{SO}^4\text{Fe} + \text{OH}^2$, was einem Verluste von 38,8 pC entspräche.

Das so erhaltene Sulfat ist amorph, beinahe rein weiss, von 2,84 sp. G. Wenn es nicht in gut schliessenden Gläsern aufgehoben wird, so zieht es wieder den vollen Wassergehalt an. Am schönsten fällt das Präparat aus, wenn das durch Weingeist gefällte Krystallpulver über concentrirte Schwefelsäure gestellt wird.

Geschichte. Der Eisenvitriol wurde von den Römern zur Bereitung einer zu verschiedenen Zwecken, unter anderen auch als Lederschwärze dienenden Brühe, des Atramentum sutorium, verwendet. Die arabischen Chemiker, sowie ALBERTUS MAGNUS, kannten diesen Vitriol ebenfalls, und BASILIUS VALENTINUS stellte Schwefeleisen und daraus Vitriol dar. AGRICOLA erkannte die Bildung desselben aus Schwefelkies. Dass kupferhaltiger Eisenvitriol mittelst Eisen gereinigt werden kann, war zu Ende des XVII. Jahrhunderts wohl bekannt, sogar schon früher von BASILIUS VALENTINUS beobachtet worden (siehe Geschichte des Kupfervitriols). Dem Eisenvitriol wurde gelegentlich auch der Name Cuperose beigelegt, worunter ursprünglich Kupfervitriol und Grünspan verstanden waren.

§ 317. FERRISULFATLÖSUNG. — LIQUOR FERRI SULFURICI OXYDATI.

Darstellung. Der Eisenvitriol geht durch Aufnahme von Sauerstoff und Schwefelsäure in neutrales Ferrisulfat über:



Den Sauerstoff führt man demselben am besten in Form von Salpetersäure zu, welche durch den Vitriol leicht zersetzt wird: $2 \text{NO}^3\text{H} = \text{OH}^2 \cdot 2 \text{NO} \cdot 3 \text{O}$

Der ganze Vorgang wird demgemäss durch folgende Gleichung zusammengefasst: $6 \text{SO}^4\text{Fe} \cdot 3 \text{SO}^4\text{H}^2 \cdot 2 \text{NO}^3\text{H} = 4 \text{OH}^2 \cdot 2 \text{NO} \cdot 3 (\text{Fe}^2 3 \text{SO}^4)$

6 Mol. Eisenvitriol, unter Berücksichtigung des Krystallwassers = $6 \cdot 278 = 1668$, 3 Mol. Schwefelsäure = $3 \cdot 98 = 294$ und 2 Mol. Salpetersäure = $2 \cdot 63 = 126$. — 294 Th. Schwefelsäure sind enthalten in etwas weniger als 300 Th. officineller Säure, 126 Th. Salpetersäure in 420 Th. Säure von 1,185 sp. G. Man bedarf also in runden Zahlen 278 Eisenvitriol, 50 Schwefelsäure und 70 Salpetersäure. Der Vitriol wird in gleich viel warmem Wasser gelöst, die Schwefelsäure dazu gegeben und die Salpetersäure allmählich tropfenweise zugesetzt, indem man die Mischung in einer sehr geräumigen Schale heiss erhält und jedesmal die unter heftigem Aufwallen vor sich gehende Entwicklung des Stickoxydgases abwartet, bevor man wieder Salpetersäure beifügt. Anfangs wird dasselbe mit dunkelbrauner Farbe von dem noch nicht zersetzten Ferrosalze zurückgehalten. Ist dieses nicht mehr der Fall, so verdünnt man eine Probe der Flüssigkeit mit der zwanzigfachen Menge Wasser und fügt einige Tropfen rothes Blutlaugensalz bei. Ist noch Ferrosalz vorhanden, so vollendet man die Oxydation durch weiteren angemessenen Zusatz von Salpetersäure. Ein Ueberschuss derselben muss auf das sorgfältigste vermieden werden, da er durch Abdampfen nicht zu beseitigen ist, selbst wenn man das Sulfat zur Trockne eindampft. Hierauf wird die eingedampfte Flüssigkeit auf 700 Th. oder genauer so weit verdünnt, dass ihr sp. G. 1,319 bei 15° beträgt; sie enthält dann in Procenten 28,5 Sulfat $(\text{SO}^4)^3\text{Fe}^2$, entsprechend 11,4 Oxyd Fe^2O^3 , oder 8 Metall.

Eigenschaften. Die Färbung dieser Auflösung ist bei weitem geringer als die der Chloridlösung mit gleichem Metallgehalte, in der Kälte in dünner Schicht grünlich gelb; einige Centimeter starke Flüssigkeitssäulen, besonders von oben betrachtet, erscheinen röthlich. Erwärmt man die Sulfatlösung am Kochen, so nähert sich ihre Farbe völlig, auch in Betreff der Intensität, derjenigen der kalten Chloridlösung von gleicher Concentration; wird diese letztere erhitzt, so unterscheidet sie sich durch die nunmehr eintretende rothe Farbe sehr auffallend. Enthält die Sulfatlösung in 200 Th. nur noch 1 Th. Eisen, so gehört schon eine ungefähr 1 Decimeter mächtige Schicht dazu, um die gelbliche Färbung noch gewahr zu werden; doch ist dieses selbst bei viel grösserer Verdünnung noch möglich. Wenn die Flüssigkeit in 100,000 Th. 1 Th. Metall enthält, so entzieht sich die Färbung der Beobachtung; lässt man sie jedoch bei 100° einige Minuten verweilen, so wird sie deutlich gelb und lässt nach einigen Stunden fast alles Eisen als Hydroxyd fallen. In der That zeigt sich das Ferrisulfat noch mehr zur Zersetzung geneigt als das Chlorid; mässig concentrirte Auflösungen geben beim Kochen Niederschläge von basischen Sulfaten, namentlich wenn man sie nach und nach mit Alkalien versetzt, die Wiederauflösung des gefällten Hydroxydes abwartet und dann erst erhitzt. Die Farbe der oxydhaltigen Ferrisulfatlösung ist eben so dunkelroth wie die der entsprechenden Oxychloridlösung; Chlorid und Sulfat verhalten sich überhaupt in ihren Auflösungen in den meisten Beziehungen gleich. Gummi und Eiweiss sind mit denselben so wenig mischbar, dass besonders Ferrisulfat diese beiden Körper sogar aus verdünnten Lösungen niederschlägt; hierauf beruht grösstentheils die medicinische Anwendung der genannten Eisensäurepräparate.

Auf dem Wasserbade lassen sich geringere Mengen der Sulfatlösung wohl zur Trockne eindampfen, aber die amorphe braungelbliche Salzmasse lässt sich nicht gut aufheben, sondern tritt im höchsten Grade geneigt, zu einem bräunlichen Syrup zu erfließen. Bei längerer Aufbewahrung desselben über Schwefelsäure scheiden sich daraus blau grünliche Krystalle eines wasserhaltigen Salzes ab, vermuthlich dem bei Copiapò in der chilenischen Provinz Atacama in kleinen Mengen vorkommenden hexagonal krystallisirten *Coquimbit* $(\text{S O}_4)^3 \text{Fe}^2 + 9 \text{OH}^2$ entsprechend. Wasserfreies Pulver des Ferrisulfates erhält man auch durch Vermischung seiner gesättigten Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure; durch Eintragen des entwässerten Eisenvitriols in kochende concentrirte Schwefelsäure werden rhombische Schuppen und Octaëder des wasserfreien Sulfates gebildet.

Prüfung. (Vgl. auch Prüfung der Eisenchloridlösung § 314). Die Auflösung muss sich auch nach der Concentration im Wasserbade klar mit Weingeist von 0,830 sp. G. mischen und darf sich bei kurzem Aufkochen nicht trüben, wie es der Fall wäre, wenn sie oxydhaltig wäre; die eigenthümliche Farbe der Sulfatlösung geht übrigens schon bei geringen Oxydmengen in roth über. Umgekehrt wird die Farbe der Ferrisulfatlösung durch Säuren sehr abgeschwächt, so dass schon das Aussehen des Präparates einen Schluss in dieser Richtung gestattet; eine Schicht desselben, welche bei 5 cm Dicke im durchfallenden Lichte nicht deutlich grünlich gelb erscheint, wird aller Wahrscheinlichkeit nach freie Säure enthalten. Richtig beschaffene Auflösung muss durch wenige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auffallend blasser werden. Eine genauere Prüfung auf überschüssige Schwefelsäure ist durch quantitative Analyse zu erreichen.

Ferrosalz lässt sich durch Kaliumpermanganat nachweisen, dessen Farbe durch angemessen verdünnte Ferrisulfatlösung nicht verändert wird. Die hier ebenfalls in Frage kommenden Oxydationsstufen des Stickstoffes lassen sich erkennen, indem man die Flüssigkeit mit etwas Eisen schwach erwärmt und einen mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen, am besten in ein Trichterchen eingeschoben, darüber hält. Durch Untersalpetersäure oder Salpetersäure wird sogleich Jod abgeschieden und Jodstärke gebildet. Das Ferrisulfat wird hierbei theils in Ferrosulfat, theils in basisches Ferrisalz übergeführt, welches letztere sich in gelben Flocken ausscheidet; gleichzeitig entwickelt sich auch Wasserstoff. Etwas ansehnlichere Mengen Salpetersäure geben sich schon beim Aufkochen am Geruch oder durch die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure zu erkennen. Die letzten Spuren von Salpetersäure können durch Zusatz von etwas Eisenvitriol beseitigt werden, wodurch aber eine entsprechende Menge basischen Sulfates in dem Präparate entsteht, welches allerdings kaum jemals zu be-
anstanden sein wird.

Schliesslich ist die Ferrisulfatlösung auch auf Chlor zu prüfen.

Geschichte. Eine Ferrisulfatlösung von 1,454 sp. G., erhalten durch Behandlung der Vitriollösung mit Salpetersäure und einer zur Bildung neutralen Ferrisulfates nicht ganz hinlänglichen Menge Schwefelsäure, ist 1857 von MONSEL als Haemostaticum und Adstringens eingeführt worden. Sie enthält basisches, ungefähr der Formel $(SO_4)_5 Fe^3 H + Fe(OH)_3$ entsprechendes Salz.

§318. EISENAMMONIUMALAUN. — FERRUM SULFURICUM OXYDATUM AMMONIATUM.

Darstellung. Man mischt 33 Th. Ammoniumsulfat, gelöst in 100 Th. heissen Wassers, mit 350 Th. officineller Ferrisulfatlösung, enthaltend 100 Th. Sulfat, und stellt zur Krystallisation in die Kälte. Die Krystalle werden durch leichtes Abstritzen von Mutterlauge befreit, bei 20° bis 30° getrocknet und vor Verwitterung geschützt.

<i>Zusammensetzung.</i>	$\text{S O}^4 (\text{N H}^4)^2$	132	13,7
	$(\text{S O}^4)^3 \text{Fe}^2$	400	41,5
	24 O H^2	432	44,8
	$(\text{S O}^4)^3 \text{Fe}^2 + \text{S O}^4 2 \text{N H}^4 + 24 \text{O H}^2$	964	100,0

Eigenschaften. Wie andere Alaune bildet auch der vorliegende leicht grosse, häufig durch die Würffflächen abgeumpfte Octaëder. Lässt man die Krystalle aus stark angeuerter Auflösung anschliessen, so sind sie vollkommen klar und von schöner Amethystfarbe, welche nicht mehr bemerklich ist, wenn kleinere Krystalle in einer Lösung entstehen, die eine überschüssige Säure enthält. In dieser Flüssigkeit ist Ferrisulfat anzunehmen, durch dessen gelbgrünliche Farbe die Amethystfarbe des Alauns aufgehoben wird oder sich doch nur in grösseren Krystallen bemerklich macht. In Betreff des spec. Gew. kommt der Eisenalaun mit dem gewöhnlichen Alaun überein, löst sich aber schon im dreifachen Gewichte Wasser von 5° auf. Die anfangs braungelbe, dann röthliche Farbe der Auflösung deutet auf den Zerfall dieses Alauns, und in der That scheidet sich basisches Ferrisulfat ab, sobald man z. B. 100 Th. kaltes Wasser zur Auflösung nimmt. Weit rascher wird der Eisenalaun zersetzt, wenn man seine Lösung in 60 Th. Wasser oder mehr aufkocht oder auch nur die Krystalle selbst in geschlossenem Rohre auf das Wasserbad legt. Obchon sie hierbei unlösliches gelbbraunes basisches Salz liefern, so vertragen sie aus concentrirter Auflösung, besonders nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, das Umkrystallisiren sehr wohl, was bei dem Kaliumeisenalaun nicht der Fall ist. Die Auflösungen der Eisenalaune werden durch Schwefelsäure und Salpetersäure beinahe entfärbt; tropft man zu der concentrirten Auflösung des Eisenalauns vorsichtig ätzendes Alkali, so löst sich das anfangs ausgeschiedene Ferrihydroxyd mit rother Farbe wieder auf.

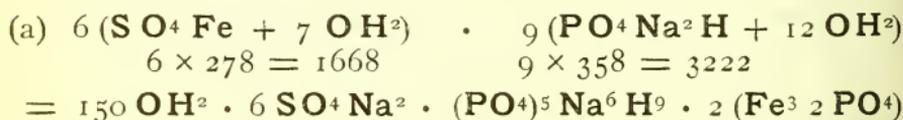
Der Geschmack der Eisenalaunlösung ist sehr herbe, ähnlich dem des Aluminiumalauns.

Prüfung. Die Aluminiumalaune können dem Eisenalaun sehr leicht beigemischt werden; aus letzterem wird mit Natriumhydroxyd das Eisen gefällt und das Filtrat mit Salmiak auf Thonerde geprüft. Der Eisenalaun des Kaliums ist schwer, der entsprechende Natriumalaun gar nicht darstellbar, daher keiner der beiden im Eisenammoniumalaun zu erwarten; immerhin ist mit Rücksicht auf den gewöhnlichen Alaun auch auf Kalium zu prüfen.

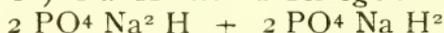
§ 819. EISENPHOSPHAT. — FERRUM PHOSPHORICUM.

Vorkommen. Der monoklinisch krystallisirende *Vivianit* $(\text{PO}^4)^2 \text{Fe}^3 + 8 \text{OH}^2$, ursprünglich vermuthlich farblos, findet sich als nicht eben seltenes Mineral von blauer oder schwärzlichgrüner Farbe. Erdige Formen desselben sind oft wenig oder gar nicht gefärbt, gehen aber nach und nach in „Blau-eisenerde“ über.

Bildung. Natriumphosphat fällt aus Ferrosalzen das Phosphat $(\text{PO}^4)^2 \text{Fe}^3 + \text{OH}^2$ als anfangs weisse Flocken, welche in Folge oberflächlicher Oxydation sehr bald bläuliche oder grünliche Farbe annehmen. Je nach den Gewichtsverhältnissen, in welchen die beiden Salze zusammentreffen, ist der Vorgang verschieden:

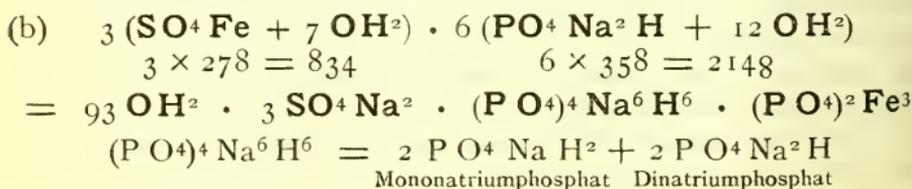


Alles Eisen wird niedergeschlagen und das Filtrat ist sauer; der Ausdruck $(\text{PO}^4)^5 \text{Na}^6 \text{H}^9$ ist zu zerlegen in



und freie Phosphorsäure $\text{PO}^4 \text{H}^3$. Wird das Filtrat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alcohol ausgezogen, so lässt sich nach Zusatz von Wasser und Verjagung des Alcohol Phosphorsäure nachweisen.

Erfolgt die Umsetzung zwischen 1 Mol. Eisenvitriol und 2 Mol. Phosphat, so ist das eisenfreie Filtrat neutral, oder doch nur schwach sauer:

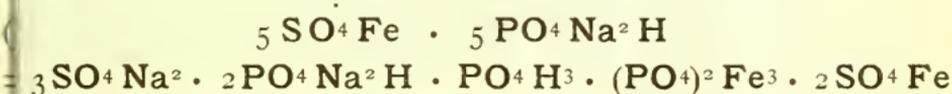


Die saure Reaction des Mononatriumphosphates wird aufgehoben durch die alkalische Beschaffenheit des andern Phosphats.

Wählt man die Gewichtsverhältnisse so, dass mehr Eisenvitriol genommen wird, als der Gleichung (a) entspricht, so bleiben sowohl Ferrosulfat und Phosphorsäure, als auch Natriumphosphat im Filtrat. Nimmt man mehr als die in (b) angedeutete Menge Natriumphosphat, so enthält das nunmehr alkalische Filtrat einen Ueberschuss desselben. Die Umsetzung von 1 Mol. Eisenvitriol mit nur 1 Mol. Natriumphosphat, ein von manchen Vorschriften angenommenes Verhältniss, z. B. 1 Th. Vitriol auf 9 Phosphat, erfolgt *nicht* in nachstehender Art:



Das Eisen wird nicht vollständig ausgefällt, das Filtrat ist nicht neutral, sondern stark sauer und enthält noch Phosphat. Die Ausfällung des Eisens wird durch frei gewordene Phosphorsäure verhindert, vielleicht in nachstehender Weise:



Während durch Fällung aus Ferrosalzen das neutrale Phosphat $(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3$ erhalten wird, bildet die freie Phosphorsäure mit metallischem Eisen das Salz $\text{PO}^4\text{FeH} + \text{OH}^2$, welches aus der Auflösung durch Zusatz von Alcohol als weisser amorpher Niederschlag zu gewinnen ist. Erhitzt man aber die äusserst schwach grünlich gefärbte Auflösung des sauren Salzes PO^4FeH zum Kochen, so scheidet sich das Hydrat des neutralen Phosphates in Form eines dicken, anfangs farblosen Schleimes ab, welcher alsbald blaugraue Farbe annimmt:



Darstellung. I. Am einfachsten würde es sein, das saure Salz zu bereiten. Man digerirt zu diesem Zwecke reinen Eisenchant bei 50° bis 60° mit officineller Phosphorsäure (§ 197), welche mit gleich viel Wasser verdünnt war, bis zum Nachlassen der Gasentwicklung, und lässt die filtrirte Auflösung in ein gleiches Volum Weingeist von 0,830 sp. G. fallen. Nachdem der Niederschlag sich gesenkt hat, giesst man den Weingeist ab und rührt das Phosphat mit Wasser an, welches man gleichfalls abgiesst, worauf man den Niederschlag auf das Filtrum bringt und mit Wasser wäscht, bis das Filtrat nicht mehr sauer schmeckt. Bei ungefähr 80° getrocknet, bildet das Präparat

ein bläulich weisses, sehr schwach tintenartig schmeckendes amorphes Pulver. Lässt man das gefällte Phosphat, ohne auszuwaschen, längere Zeit mit Wasser befeuchtet liegen, verwandelt es sich zum grossen Theil in kurze, schwach geliche harte Säulen von Ferriphosphat.

II. Da jedoch das neutrale Ferrophosphat, nicht das eben erwähnte saure, gebräuchlich ist, so wird ersteres dargestellt durch Kochen der Auflösung, welche die verdünnte Phosphorsäure, wie eben erwärmt, mit Eisen liefert. Hierbei muss die grosse Neigung zum Aufstossen, welche dieselbe zeigt, durch Rühren unschädlich gemacht werden. Den Absatz sammelt man ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer schmeckt und trocknet ihn bei 80° . Die freigewordene Phosphorsäure kann nochmals mit Eisen digerirt werden, und zuletzt kocht man die sauren Mutterlaugen, in welchen sich nach und nach sehr viel Ferrisalz anhäuft, mit Natron, um die Säure in Form von Phosphat wieder zu gewinnen. Um das auf diese Weise gewonnene Ferrophosphat ganz vollständig von saurem Phosphat zu befreien, ist anhaltendes Waschen erforderlich. Rasch wird dieses erreicht, wenn das Phosphat durch Umsetzung dargestellt wird wie folgt:

III. Der Gleichung (a) entsprechend filtrirt man 17 Th. Eisenvitriol, gelöst in 90 Th. Wasser, zu 33 Th. Natriumphosphat, gelöst in 160 Th. Wasser, sammelt und wäscht den Niederschlag, wobei seine weisse Farbe in graublau übergeht. Nachdem das Filtrat frei von Sulfat geworden ist, presst man das Salz und trocknet es in gelinder Wärme.

Zusammensetzung. Das nach I erhaltene, anfangs weisse Phosphat, der Formel $\text{PO}^4\text{FeH} + \text{OH}^2$ entsprechend, ist das Calciumphosphat (§ 262) als saures Salz zu betrachten. Nach II erhält man das neutrale Phosphat $(\text{PO}^4)^2\text{Fe}^3 + \text{O}$ getränkt mit der Auflösung des sauren Salzes; nach III gewinnt man leicht reines neutrales Salz. Alle diese Präparate oxydiren sich bald, wenn auch weniger rasch als z.B. das Ferrisulfat.

Eigenschaften. Nach I gewonnen ist das Ferrophosphat schön bläulich grau, nach II und III pflegt es noch mehr gelblich zu sein, und nach III oft grünlich blau auszufallen. Dieser Farbenübergang von rein weiss zu blau oder grün, welcher durch Oxydation zurückgeführt werden muss, ist insofern auffallend, als die Ferriphosphate weder blau, noch grün oder grau, sondern gelb aussehen. Das Präparat verdankt also wohl seine

Erbe einem Phosphate, das einem zwischen Oxydul und Oxyd liegenden Eisensalze entspricht, welches jedoch nicht näher bekannt ist. Man erhält ein solches z. B. auch nicht, wenn man das schwarze Oxyd Fe^3O^4 in Salzsäure löst und mit Natriumphosphat fällt oder selbst das in Salzsäure gelöste Ferrophosphat mit Ammoniak übersättigt. Im letzteren Falle geht der Niederschlag rasch in braun über. Ganz anders verhält sich Phosphorsäure, in welcher ein wenig Ferrophosphat gelöst ist; nach Zusatz von Ammoniak fällt weissliches Phosphat nieder, welches graublau, aber nicht braun wird. Niemals zeigt das künstliche Phosphat so schön blaue Farbe wie der Vivianit; sie erinnert bisweilen an das durch Alkalien aus Ferrosalzen gefällte grüne Eisenoxydulhydrat, das aber sehr rasch in braunes Hydroxyd übergeht. Mit je grösserem Ueberschusse von Natriumphosphat man in der Kälte Ferrophosphat fällt, desto deutlicher grün fällt es aus; um die Farbe zu beurtheilen, muss man das Präparat mit Wasser schütteln, da es in trockenem Zustande nur matt erscheint. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das bläuliche nach II und III bereitete Salz, weit weniger das nach I erhaltene, bald in grün über.

Das Phosphat I ist, sofern es noch PO^4FeH enthält, in Wasser etwas löslich; damit geschütteltes Wasser reagirt sauer, was bei dem neutralen Phosphat nicht der Fall ist; das erstere schmeckt kaum wahrnehmbar den andern Ferrosalzen ähnlich, das mit Natriumphosphat erhaltene ist geschmacklos.

Am Platindraht schmelzen beide Phosphate zu undurchsichtigem braunem Glase von ziemlicher Härte.

Prüfung. An kochendes Wasser darf das Ferrophosphat keine Salze der Schwefelsäure oder Salzsäure abgeben, mit ciniceller Phosphorsäure muss es eine farblose klare Lösung geben, während die Auflösung in Salzsäure wegen des nie fehlenden Ferrisalzes gelb ist. Lakmuspapier darf durch Wasser, welches man mit dem Präparate schüttelt, nicht blau, im Falle des Präparates III auch nicht roth gefärbt werden. Unter dem Microscop zeigen sich diese Phosphate nur amorph. Die Lösung in Phosphorsäure darf durch Schwefelwasserstoff höchstens etwas opalisirend werden und soll keine Schwefelsäure enthalten.

Geschichte. Eisenphosphate kamen schon zu Anfang des Jahrhunderts in Anwendung, das Ferrophosphat III namentlich seit 1835 in der Hamburger Pharmacopöe neben Ferriphosphat Aufnahme.

gummiähnliche, eckige Klümpchen zerfällt. Bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet, lösen sie sich in 20 Th. Wasser von 15° sehr langsam zu einer geschmacklosen, neutralen oder nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit von grünlicher, in der Wärme deutlich hervortretender Farbe; aber in höherer Temperatur getrocknetes Präparat löst sich selbst in einer Auflösung von Natriumpyrophosphat nicht oder nur noch sehr langsam und spärlich. Erhitzt man das lufttrockene Ferrinatrium-Pyrophosphat über der einfachen Gaslampe in einer Platinschale, so bläht es sich ruhig auf, gibt Wasser ab, nimmt gelbrothe Farbe an und sintert zuletzt zu einer nach dem Erkalten weissen krystallinischen Masse zusammen, die sich in Wasser nicht mehr löst. Schmilzt man dieselbe vor dem Gebläse, bis sie ganz dünnflüssig wird, so erhält man nach dem Erkalten ein braunviolettes Glas von Eisenpyrophosphat, bedeckt mit weissen Krystallen von Natriumpyrophosphat. Wenn auch das Verhalten in mässiger Glühhitze dafür spricht, dass das Präparat als eine Verbindung zu betrachten sei, so zerfällt sie doch in höherer Temperatur. Eisenpyrophosphat allein schmilzt weit leichter und liefert beim Glühen in der einfachen Gasflamme eine nach dem Erkalten leberbraune amorphe Masse, welche im Gebläse geschmolzen rothgelbe, in der Kälte violette Farbe annimmt. Entwässertes Ferripyrophosphat, nach den in (b) und (c) ausgedrückten Verhältnissen mit Natriumpyrophosphat zusammengeschmolzen, liefert ebenfalls nicht gut krystallisirte Massen.

Die Auflösung des lufttrockenen Ferrinatrium-Pyrophosphates, wie auch schon die nach Gleichung (c) gemischte Flüssigkeit, verhält sich in mehrfacher Hinsicht abweichend von andern Ferrisalzen, z. B. vom Eisenchlorid oder Sulfat. Setzt man der Auflösung jenes Präparates alkalische Carbonate oder ätzendes Ammoniak zu, so färbt es sich, namentlich in der Wärme, röthlich, aber ohne Trübung, doch bleibt die Färbung aus, wenn man Monocarbonate (§ 227) nimmt. Ferrocyankalium erzeugt erst dann einen Niederschlag, wenn man Salzsäure oder Schwefelsäure zugibt und Kaliumsulfocyanat ruft ebenfalls erst in angesäuerter Lösung des Präparates die rothe Farbe hervor. Die so höchst auffallende Reaction des Natriumthiosulfates bei Zusatz von Ferrisalzen (p. 604) bleibt hingegen auch nach dem Ansäuern aus, wenn jenes Natriumsalz mit der Ferrinatrium-Pyrophosphatlösung gemischt wird. Durch die Hydroxyde des Kaliums, Natriums, Baryums und Calciums wird Eisenhydroxyd gefällt. Manche sehr reichlich lösliche Salze veranlassen sogleich oder bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, die Ausfällung von Eisenpyrophosphat,

s z. B. Chlornatrium, Jodkalium, Chlorammonium, Natrium-
 tiosulfat, nicht aber die Alkalisulfate, Acetate und Sublimat.
 Die Ausfällung erfolgt auch auf Zusatz von Chloralhydrat und
 concentrirten Säuren, Phosphorsäure und Oxalsäure ausgenom-
 men; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag erst, wenn
 viel Säure zugegeben wird, gar nicht jedoch, wenn Essigsäure
 oder Weinsäure genommen werden. Digerirt man die Auflösung
 des Ferrinatrium-Pyrophosphates mit gepulvertem Zink und
 Eisen, so tritt keine Reduction zu Ferrosalz ein. Mit Gerb-
 säure gibt die Auflösung des Präparates einen schön violetten
 Niederschlag wie Ferrichloridauflösung, welcher man ausser
 Gerbsäure auch Natriumacetat beigelegt hatte. Schwefelam-
 monium färbt die Lösung erst grün, Schwefelwasserstoff braun,
 wenn wird durch beide Reagentien Schwefeleisen gefällt.

Die nach (b) und (c) gefällten Auflösungen sind vollkom-
 men haltbar, trüben sich auch erst nach sehr lange andauern-
 dem Kochen. Sie empfehlen sich daher sehr zur Anwendung,
 sofern ihr Gehalt an Chlornatrium nicht im Wege steht.

Prüfung. Das feste Präparat muss mit 20 Th. Wasser
 von 15 bis 25°, wenn auch sehr langsam, eine klare, neutrale
 oder schwach alkalische Lösung geben, welche durch 20 Th.
 Weingeist von 0,830 sp. G. stark gefällt wird. Der Gewichts-
 verlust, welchen das Doppel-Pyrophosphat bei mässiger Glüh-
 hitze erleidet, soll jedenfalls unter 20 pC bleiben. Aus dem
 Rückstande, den man in kochender Salzsäure löst, kann das
 Eisen auf volumetrischem Wege bestimmt werden. Chlor-
 natrium darf nur in sehr geringer Menge, Sulfate gar nicht vor-
 handen sein.

Geschichte. PERSOZ entdeckte 1847, dass das Ferropyro-
 phosphat sich in Natriumpyrophosphat auflöst; FLEITMANN und
 TENNEBERG stellten 1848 das Doppelsalz durch Fällung mit Al-
 kohol dar, LERAS führte 1849 die Auflösung in die Praxis ein.
 MILLER zeigte 1857, dass die Alkalisalze der Citronsäure in
 hohem Grade lösend auf sonst unlösliche Orthophosphate wirken,
 BOBIQUET verwerthete 1858 diese Eigenschaft des Ammonium-
 citrates mit Bezug auf das Ferrinatrium-Pyrophosphat.

321. FERRIPYROPHOSPHAT MIT AMMONIUMCITRAT. — FERRUM PYROPHOSPHORICUM CUM AMMONIO CITRICO.

Bildung. Die Auflösung der Citrate der Alkalimetalle und
 besonders diejenigen des Ammoniums besitzen in hohem Grade

die Eigenschaft, Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, welche von Wasser nicht gelöst werden, klar aufzunehmen. In einer Auflösung des Ferrinatrium-Pyrophosphates z. B. wird dasselbe durch Citronensäure langsam in der Kälte, rasch in der Wärme niedergeschlagen, aber eine sehr geringe, zur Neutralisation nicht genügende Menge Ammoniak reicht hin, um eine klare, grünlichgelbe Lösung zu liefern. Durch Abdampfen derartiger Flüssigkeiten kann man amorphe, in Wasser wieder lösliche Schuppen erhalten.

Geht man von dem in § 320 nach (a) entstehenden Pyrophosphat aus, so läge es nahe, dasselbe z. B. mit 4 Mol. neutralem Ammoniumcitrat $C^6 H^8 O^7 (NH^3)^3$ zusammenzubringen, also 29 Th. krystallisirtes Natriumpyrophosphat mit 32 Th. officineller Eisenchloridlösung oder der entsprechenden Menge (60 Th.) Ferrisulfatlösung (§ 317) zu fällen, dem ausgewaschenen Niederschlage 18 Th. Citronensäure zuzugeben und die Auflösung durch Sättigung mit Ammoniak zu bewirken. Aber man erhält auch so nicht eine etwa durch Krystallform bestimmt als chemische Verbindung characterisirte Substanz, sondern höchstens in der langsam verdunstenden Mischung anschliessende Krystalldrusen, vermuthlich von Ammoniumcitrat. Die betreffenden Präparate sind als Gemenge zu betrachten und daher nach den gegebenen Vorschriften zu bereiten. Dieselben pflegen das Eisenpyrophosphat beträchtlich vorwalten zu lassen.

Darstellung. Letzteres gilt für die aus dem französischen Codex in die deutsche Pharmacopöe übergegangenen Verhältnisse, wonach 84 Th. Natriumpyrophosphat, gelöst in 800 Th. (weniger gut nur 500) warmen Wassers durch 84 Th. Eisenchloridflüssigkeit in 250 Th. Wasser gefällt werden. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird, nachdem derselbe sich abgelagert, weggegossen und durch mehrmals zu erneuern des Wasser ersetzt, worauf man den Absatz abfiltrirt. Das Auswaschen kann nicht viel weiter getrieben werden, da das Phosphat nicht unlöslich ist. Es wird noch feucht mit 26 Th. Citronensäure in 50 Wasser zusammengebracht und das Gemisch mit Ammoniak gesättigt. Würden die Verhältnisse von 1 Mol. $(P^2 O^7)^3 Fe^4$ und 4 Mol. Ammoniumcitrat $C^6 H^8 O^7 (NH^3)^3$ zu Grunde gelegt, so müsste die doppelte Menge Citronensäure genommen werden.

Eigenschaften. Die nach dem Eindampfen erhaltenen durchsichtigen, grünlich gelben Schuppen geben mit wenig warmem Wasser eine bräunliche, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit von geringem, fast süsslichem Geschmacke, welche sich

2 Reagentien in Betreff ihres Eisengehaltes dem Ferrinatrium-Phosphat gleich zeigt. Sie wird nicht durch die dort (§ 320) erwähnten Salze gefällt, wohl aber durch Weingeist und Säuren. Je nach dem Verfahren beim Trocknen und der Aufbewahrung wechselt der Wassergehalt des eigentlich wasserfreien Präparates. Dem Lichte ausgesetzt wird es infolge der Bildung von etwas Ferrosalz oberflächlich missfarbig; die verdünnte mit einem Tropfen Salzsäure versetzte Auflösung wird dann durch Ferridcyankalium gefällt.

Prüfung. Im allgemeinen wie die des vorigen Präparates. Die Abwesenheit von Ferrosalz geht daraus hervor, dass die mit Salzsäure versetzte Auflösung durch Ferridcyankalium nicht gefällt wird. Schlägt man daraus das Eisen durch Schwefelammonium nieder und verwandelt das Schwefeleisen in Hydroxyd, so sollen beim Glühen 20 bis 24 pC Ferrioxyd erhalten werden. Ein sehr geringer Gehalt an Chlornatrium ist kaum zu Standen, versucht man dasselbe bei der Darstellung aus dem Ferripyrophosphat vollständig wegzuwaschen, so geht auch letzteres in trüber Lösung durch das Filter. Doch ist käufliches Präparat oft ganz chlorfrei.

Geschichte. Siehe § 320.

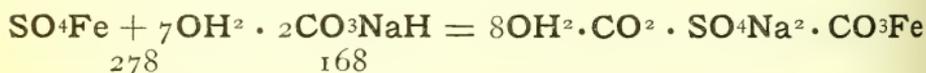
§ 322. EISENCARBONAT. — FERRUM CARBONICUM.

Vorkommen. Der Eisenspat oder Spateisenstein CO_3Fe findet sich häufig in grossen Rhomboëdern von durchschnittlich 3 sp. G., welche seltener vollkommen rein, sondern gewöhnlich durch grössere oder geringere Mengen der demselben Crystallsysteme angehörigen Carbonate des Mangans, Magnesiums und Calciums verunreinigt sind. Grössere krystallinische oder nierenförmige Massen von Eisencarbonat geben die vorzüglichsten Eisenerze ab. Das natürliche Eisencarbonat ist meist grau, bräunlich, selbst schwarz oder infolge der Oxydation gelbroth, doch im Innern oft rein weiss. Durch atmosphärische Einflüsse entstehen aus dem Ferrocarbonat allmählich braune oder rothbraune Hydroxyde, nur höchst ausnahmsweise wird auch erdiges weisses Oxydulhydrat $\text{CO}_3\text{Fe} + \text{OH}^2$ gefunden. In kohlensäurereichem Wasser ist das Ferrocarbonat nicht unerheblich löslich und findet sich in dieser Form in manchen Mineralquellen, deren Gehalt immerhin nicht 1 Th. in 100 erreicht.

Im auffallenden Gegensatze zu dem Eisenspatte ist das unter gewöhnlichen Umständen künstlich darzustellende Carbonat nur sehr wenig beständig.

Darstellung. Aus der Auflösung von Ferrosalzen fallen auf Zusatz von alkalischen Carbonaten weisse Flocken von wasserhaltigem Ferrocarbonat nieder, welche sofort grünlich missfarbig, dann gelbbraun werden, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Sammelt man den Niederschlag noch so rasch und lässt ihn an der Luft freiwillig trocknen, so ist er doch immer nur ein Gemenge von Ferrihydroxyd und Ferrocarbonat.

Bei Ausschluss des Sauerstoffes dargestelltes Ferrocarbonat verglimmt an der Luft förmlich zu Oxyd und der höchst fein gepulverte Eisenspat ist in Säuren so wenig löslich, dass er sich zum Medicament nicht eignet. Trotzdem führen die Pharmacopöen noch das Carbonat auf, obwohl dasselbe der Natur der Sache nach keineswegs reines Eisencarbonat sein kann. Einen solchen Niederschlag erhält man z. B. durch Fällung von 5 Th. Eisenvitriol, welche in 20 Th. heissen Wassers gelöst sind, vermitteltst Mononatriumcarbonat:



Auf 5 Th. Vitriol sind hiernach 3 Th. Carbonat erforderlich. Durch eine sehr reichliche Kohlensäureentwicklung beim Vermischen der Vitriollösung und des Carbonates wird der Sauerstoff verdrängt und zunächst wenigstens die Oxydation des Niederschlages eingeschränkt. Man nimmt daher besser ungefähr 3,5 Th. des Natriumcarbonates, welche in 50 Th. Wasser aufzulösen sind, das man nur auf 50 bis 60° erwärmt, um eben die Auflösung zu befördern, ohne merklich Kohlensäure auszutreiben.

Der Niederschlag wird möglichst rasch mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei man auf vollständigste Beseitigung des Natriumsulfates verzichten muss, wenn nicht alles Ferrosalz in Hydroxyd übergehen soll. Am besten erreicht man den Zweck, wenn man einige Male die Flüssigkeit abgiesst, den Niederschlag mit frisch ausgekochtem heissem, destillirtem Wasser anrührt und ihn endlich auf das Filtrum oder Colatorium nimmt, sobald es angeht, presst und bei 50° bis 60° trocknet. Aus denselben Gründen ist, wie bei Jodeisen § 315, auch hier ein Zuckerzusatz empfehlenswerth, doch ist es dann förderlicher das Präparat im Wasserbade auszutrocknen. Bei Jodeisen, wo

Es sich zunächst um eine Auflösung dieses letztern Salzes handelt, ist Milchzucker vorzuziehen, da er leichter einzutrocknen t; bei Eisencarbonat, welches schon in fester Form, wenn auch als Brei vorliegt, dient Rohrzucker besser, weil er sofort mit dem Wasser, das dem Niederschlage anhaftet, einen Syrup bildet, welcher den wirksamsten Schutz gegen Luftzutritt bewährt.

5 Th. Eisenvitriol geben bei vollständiger Umsetzung 108 Th. Ferrocarbonat; mischt man dem Niederschlage 8 Th. Zucker zu, so würden 100 Th. trockenes Präparat 20 Th. Carbonat enthalten müssen, was in Wirklichkeit aus den angedeuteten Gründen bei weitem nicht der Fall sein kann.

Prüfung. Officinelles Eisencarbonat, mit aller Sorgfalt chemisch dargestellt, ist ein grünlich-graues Pulver, das jedoch selbst bei gutem Verschlusse mehr und mehr, wenigstens in den äussern Schichten, braune Farbe annimmt. Mit Wasser angerührt, muss es auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure unter lebhaftem Brausen eine gelbliche Lösung geben, welche mit Ammoniak einen grünlichen oder schwärzlichen, jedenfalls nicht rothbraunen Niederschlag liefern soll. Andere Schwermetalle als Eisen dürfen in der Lösung nicht nachzuweisen sein. Schlägt man letzteres mit Schwefelammonium nieder und dampft das Filtrat ein, so muss sich darin Rohrzucker nachweisen lassen, sofern es sich um das mit Zucker gemischte Präparat handelt. In Wasser gibt dasselbe ausserdem Spuren von Sulfat ab, soll aber nicht Natriumcarbonat enthalten. Zur Beurtheilung desselben könnte man, wenn es sich um die Vergleichung verschiedener Proben handelt, die Kohlensäuremenge bestimmen, welche es ausgibt. 20 Th. CO_3Fe liefern 7,58 Th. Kohlensäure; enthielte das Präparat ausser Zucker nur Ferrocarbonat, so müsste es 7,58 pC Kohlensäure entwickeln. Je mehr die Resultate sich dieser Zahl nähern, desto besser. Doch ist nicht zu vergessen, dass dem Eisenoxyd, obwohl ein Ferri-carbonat nicht darstellbar ist, ebenfalls die Fähigkeit zukommt, etwas Kohlensäure zurückzuhalten. Andererseits wird der Gehalt des Präparates auch durch das darin vorhandene Hydratwasser verabgedrückt. Man müsste also ferner nach dem Wegwaschen des Zuckers den Glührückstand bestimmen.

Geschichte. Ferrum carbonicum saccharatum ist 1835 von BECKER eingeführt worden, doch waren schon etwas früher die Pillen von BLAUD und VALLET im Gebrauche.

XXXIV. ANHANG.

KURZE BIOGRAPHISCHE ANDEUTUNGEN ÜBER PHARMA-
CEUTEN, CHEMIKER U. S. W., WELCHE IM BUCHE
GENANNT SIND.

Die Jahreszahlen geben die Zeit der Geburt und des Todes an, hierauf folgen die hauptsächlichsten Aufenthaltsorte und Lebensstellungen, endlich Nachweis der Seiten, auf welchen die Leistungen erwähnt sind. Manche noch lebende, ausgezeichnete Chemiker, an deren hohe Verdienste hier weiter erinnern zu wollen, zwecklos erschien, sind in diesen Andeutungen übergegangen, ebenso andererseits solche Männer, die im Buche nur kurz zu erwähnen waren.

ACHARD, Franz Carl, 1753—1821. Schüler Marggraf's, Akademiker in Berlin, Gutsbesitzer zu Kunern, Reg.-Bez. Breslau. S. 237.

AEGINETA s. Paulus.

AGRICOLA, Georg, 1494—1555. Chemnitz. Ursprünglich Mediciner, dann der metallurgischen und mineralogischen Chemie zugewandt. S. 30. 146. 754. 845. 871.

ALBERTUS MAGNUS (Graf von Bollstädt), 1193—1280. Padua, Cöln, Regensburg. Dominicanermönch, Bischof von Regensburg. S. 220. 495. 522. 547. 675. 762. 768. 779. 787. 871.

ARCET, Jean Pierre Joseph d', 1777—1844. Apotheker und Professor in Paris.

ARFVEDSON, Johann August, 1792—1841. Schweden. Bergwerksbesitzer und Akademiker. S. 585.

AUTENRIETH, Johann Hermann Ferdinand von, 1772—1835. Professor der Medicin in Tübingen, Kanzler der Universität. S. 800.

BALARD, Anton Hieronymus, 1802—1876. Montpellier, Paris. Pharmaceut, Prof. der Chemie. S. 7. 142. 596. 659.

BARON, Theodor, 1715—1768. Akademiker in Paris. S. 553. 624.

BARRESWIL, Louis Charles Arthur, geb. 1817, † . . . Prof. der Chemie in Paris. S. 807.

BASILIVS VALENTINUS. Lebensstellung und Aufenthaltsort dieses höchst ausgezeichneten Forschers unbekannt. Er soll

- im XV. Jahrhundert gelebt haben, wahrscheinlicher zu Anfang des XVI. Dafs er Benedictinermönch in Erfurt gewesen, lässt sich nicht beweisen. S. 30. 82. 88. 95. 98. 135. 495. 522. 572. 579. 623. 675. 754. 759. 771. 776. 779. 791. 798. 807. 826. 828. 832. 837. 871.
- AUP, Samuel, 1791—1862. Vevey, Bex, Lausanne, Nyon. Apotheker, dann Bergwerksdirector. S. 161.
- ECQUEREL, Anton Caesar, 1788—1871. Professor in Paris. S. 227.
- ECHER, Johann Joachim, 1635—1682. Mainz, München, Wien, Holland, England. Mediciner. S. 100.
- BERGMAN, Torbern, 1735—1784. Prof. der Mathematik und Chemie zu Upsala. S. 56. 456. 637. 689. 731. 791. 807.
- BERTHELOT, Marcellin Pierre Eugène, geb. 1827. Professor in Paris. S. 66. 174.
- BERTHOLLET, Claude Louis, Graf, 1748—1822. Professor, Pair von Frankreich. S. 4. 456. 462. 595. 652. 717. 833.
- BERZELIUS, Joh. Jacob, 1779—1848. Stockholm. Professor und Akademiker. S. 135. 155. 165. 456. 462. 538. 547. 556. 561. 585. 675.
- BLACK, Joseph, 1728—1799. Prof. in Glasgow und Edinburg. S. 463. 557. 729. 739. 742.
- BOERHAAVE, Hermann, 1668—1738. Professor der Medicin, Chemie und Botanik zu Leiden. S. 66. 160. 771. 794. 800.
- BOHN, Johann, 1640—1708. Professor med. zu Leipzig. S. 611. 695.
- BOLLSTÄDT, Graf Albert; s. Albertus Magnus.
- BOULUDUC, Gilles François, 1675—1742. Hofapotheker zu Paris Demonstrator der Chemie, Akademiker. S. 646.
- BOYLE, Robert, 1627—1691. Oxford, London. Einer der Directoren der ostindischen Compagnie. S. 456. 479. 538. 571. 682. 764. 787. 859.
- BRACONNOT, Henri, 1781—1855. Professor und Director des Botanischen Gartens in Nancy. S. 149. 165. 259.
- BRANDT, Georg, 1694—1768. Bergrath zu Stockholm. S. 754.
- BUCHNER, Johann Andreas, 1783—1852. Oberapotheker und Professor in München. S. 71.
- BUCHOLZ, Christian Friedrich, 1770—1818. Apotheker und Professor in Erfurt. S. 571.
- CADET-DE-GASSICOURT, Louis Claude, 1731—1799. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 479.

- CAHOURS, Aug. Andr. Thomas, geb. 1813. Professor in Paris. S. 142. 302.
- CARTHEUSER, Joh. Friedrich, 1704—1769. Professor der Anatomie, Botanik und Chemie an der Universität Frankfurt an der Oder. S. 689.
- CAVENDISH, Heinrich, 1731—1810. London. Mitglied der Royal Society. S. 29. 39. 529. 729.
- CAVENTOU, Jean Bienaimé, 1795—1877. Apotheker und Professor zu Paris. S. 391. 397. 420. 435. 448.
- CLÉMENT-DÉSORMES, † 1841. Professor und Fabrikbesitzer in Paris. S. 12. 43.
- CHAPTAL, Johann Anton Claude, Graf von Chanteloup, 1756—1832. Professor, Akademiker, Fabrikbesitzer. Montpellier, Paris. S. 845.
- CHESNE, du, s. Quercetanus.
- CHEVREUL, Michaël Eugen, geb. 1786, noch lebend. Director der Gobelins, Prof. der Chemie zu Paris. S. 121. 142. 174.
- CORDUS, Valerius, 1515—1544. Universität Wittenberg. S. 89. 211. 220. 334. 339.
- COURTOIS, Bernard, 1777—1838. Paris. Ursprünglich Pharmaceut, dann technischer Chemiker, Salpeterfabrikant S. 12.
- CROLL, Oswald, 1580 (?), † 1609. Fürstlich Anhalt'scher Leibarzt. S. 776.
- DAVY, Humphry, 1778—1829. London. S. 4. 13. 462. 556. 668.
- DEROSNE, Charles, 1780—1846. Apotheker und Akademiker in Paris.
- DESSAIGNES, Victor, geb. 1800, noch lebend. Arzt und Steuer-einnehmer in Vendôme. S. 142. 146.
- DEYEUX, Nicolas, 1745—1837. Apotheker, Professor, Akademiker in Paris. S. 306.
- DIOSCORIDES aus Anazarba (Cilicien), Mitte des ersten Jahrhunderts nach Chr. S. 188. 253. 278. 463. 470. 473. 484. 486. 759. 787. 807.
- DIPPEL, Joh. Conrad, 1673—1734. Alchemist, in Deutschland (Strassburg unter anderm), Holland, Dänemark. S. 56. 452.
- DÖBEREINER, Joh. Wolfgang. 1780—1849. Anfangs Pharmaceut, später Prof. in Jena. S. 135. 142.
- DOMBEY, Joseph, 1742—1794, Paris, Peru, Chili, Lyon. Arzt und Botaniker. S. 611.

- OSSIE, Robert, † 1777. London. Apotheker. S. 580.
 UHAMEL DU MONCEAU, Heinr. Ludwig, 1700—1781. Akademiker in Paris. S. 587. 637.
 UMAS, Jean Baptiste, 1800, noch lebend. Ursprünglich Pharmaceut, dann Professor und Minister. S. 107. 109. 114. 142. 160. 302. 323. 339. 557.
 WITTMÜLLER, Michaël, 1644—1715. Prof. der Botanik, Chirurgie und Anatomie zu Leipzig. S. 241.
 LEBEVRE, le, siehe Lefebvre.
 ÈVRE, le (um 1728) Arzt in Uzès, unweit Nimes. S. 647.
 PARADAY, Michaël, 1791—1867. Prof. in London. S. 557.
 BORCHHAMMER, Joh. Georg, geb. 1794. Professor in Kopenhagen. S. 556. 711.
 FOURCROY, Anton Franz, 1755—1809. Professor in Paris. S. 100. 135. 297.
 GAHN, Johann Gottlieb, 1745—1818. Bergmeister zu Fahlun und Stockholm. S. 496. 538. 731.
 GALENOS, Claudius, 131—200. Smyrna, Korinth, Alexandria, Pergamon, Rom. S. 199.
 GAY-LUSSAC, Joseph Louis, 1778—1850. Professor in Paris. S. 13. 39. 56. 80. 121. 553. 606. 652. 675. 803.
 GEBER (bu - Mussa - Dschafar-al-Sofi?). Im VIII. Jahrhundert nach Chr. an der Hochschule zu Sevilla. S. 462. 479. 529. 570. 614. 637. 675. 768. 787. 800. 848.
 GEHLEN, Adolph Ferdinand, 1775—1815. Halle, München. Professor. S. 49.
 GEIGER, Philipp Lorenz, 1785—1836. Apotheker und Professor in Heidelberg. 402. 406. 443.
 GEOFFROY, Claude Joseph, 1686—1752. Apotheker und Akademiker zu Paris. S. 323. 571. 646.
 GLASER, Christoph, 1610(?)—1678. Basel. Hofapotheker und Professor zu Paris. S. 678.
 GLAUBER, Joh. Rudolf, 1604—1668. Salzburg, Frankfurt, Cöln, Amsterdam. S. 452. 529. 573. 579. 600. 651. 711. 751. 763. 822. 826. 832. 837. 859. 865.
 GOULARD (um 1760). Militärchirurg in Montpellier. S. 800.
 GRAHAM, Thomas, 1805—1869. Glasgow, London. Professor und Münzdirector. S. 490. 505. 538.

- GREW, Nehemia, 1628—1711. Arzt, Secretär der Royal Society in London. S. 739.
- GUIBOURT, Nicol. Joh. Bapt., 1790—1867. Apotheker und Prof. in Paris. S. 66.
- GUYTON DE MORVEAU, Louis Bernard, 1737—1816. Dijon, Paris. Jurist, dann Chemiker. S. 732.
- HAGEN, Carl Gottfried, 1749—1829. Hofapotheker und Professor in Königsberg. S. 637.
- HELLOT, Johann, 1685—1765. Akademiker in Paris. S. 614.
- HELMONT, Joh. Bapt. van, 1577—1644. Brüssel. Mediciner. S. 452. 558. 614. 763.
- HERMANN, Carl Samuel Leberecht 1765—1846. Ursprünglich Apotheker, 1797 Gründer und 1807 Pächter der Königl. Fabrik zu Schönebeck bei Magdeburg. S. 756.
- HLASIWETZ, Heinrich Hermann Christian, 1825—1875. Ursprünglich Pharmaceut, Professor in Innsbruck und Wien. S. 292.
- HÖFER, Hubert Franz, geb. zu Cöln zu Anfang des vorigen Jahrhunderts (?). Director der Hofapothek zu Florenz. S. 553.
- HOFFMANN, Friedrich, 1660—1742. Prof. med. in Halle. S. 89. 739. 742. 845.
- HOLLANDUS, Isaak. Ende des XIV. Jahrhunderts. Nicht näher bekannt. S. 677.
- HOMBERG, Wilhelm, 1652—1715. Magdeburg, Paris, Rom. Leibarzt des Herzogs von Orléans, Akademiker in Paris S. 181. 553.
- HOUTOU-LABILLARDIÈRE, Jacques Julien. 1755—1834. Professor in Rouen. S. 323. 435.
- KINDT, Heinrich Hugo, 1775—1835. Apotheker und Canonicus in Eutin, unweit Lübeck. S. 323.
- KIRCHHOFF, Gottl. Sigmund Constantin, 1764—1833. Director der Oberapothek in Petersburg. S. 227. 253. 787.
- KLAPROTH, Martin Heinrich, 1743—1813. Apotheker, dann Professor und Akademiker in Berlin. S. 614. 637. 695. 706. 845. 848. 866.
- KUNKEL, von Löwenstern, Johann, 1630—1702. Lauenburg, Dresden, Berlin, Stockholm. S. 23. 95. 241. 328. 456. 695. 779. 794. 845.

- LBARRAQUE, Ant. Germain, 1777—1850. Apotheker in Paris. S. 596.
- LMPADIUS, Wilhelm August, 1772—1844. Professor in Freiberg, ursprünglich Pharmaceut. S. 43.
- LSSAIGNE, Jean Louis, 1800—1859. Apotheker und Professor in Paris. S. 471.
- LSSONE, Jos. Marie François de, 1717—1788. Leibarzt Ludwig XVI., Akademiker zu Paris. S. 647.
- LVOISIER, Anton Lorenz, 1743—1794. Akademiker in Paris. S. 39. 82. 135. 529. 538. 557. 722.
- LFEBRE, Nicolas, 16..—1674. Hofapotheker in Paris, dann auch in London. S. 66.
- LMERY, Nicolas, 1645—1715. Arzt u. Akademiker zu Paris. S. 146. 297. 361. 776. 794. 815. 832.
- LMERY, Louis, 1677—1743. Sohn des vorigen; in gleicher Stellung. S. 682.
- LEUWENHOEK, Anton van, 1632—1723. Delft. S. 253.
- LAVIUS (Libau), Andreas, 1540—1616. Halle, Rotenburg, Coburg. Ursprünglich Mediciner. S. 82. 146. 149. 470. 573. 764. 791. 804. 815.
- LEBIG, Justus von, 1803—1873. Giessen, München. S. 49. 106. 114. 146. 149. 160. 165. 282. 297. 402. 435.
- LBREICH, Oscar. Professor in Berlin. S. 101. 114.
- LWITZ, Joh. Tobias, 1757—1804. Director der Hofapotheke und Akademiker in Petersburg. S. 82. 89. 135. 227.
- LWIG, Karl Jakob, geb. 1803. Zürich. Gegenwärtig Prof. in Breslau. S. 302.
- LLUS, Raimund, 1235—1315 (?). Spanien, Nordafrika, Italien. Theolog (Minorit) und Alchemist. S. 88. 328. 456. 479. 579. 791.
- MRRGRAF, Andreas Sigmund, 1709—1782. Ursprünglich Pharmaceut, dann Akademiker in Berlin. S. 125. 155. 236. 538. 617. 637. 643. 644. 722. 731. 742. 845.
- MRSR, 1790—1846. Assistent des Physikers Faraday, Chemiker des Arsensals in Woolwich. S. 547.
- MRTIUS, Theodor Wilhelm Christian, 1796—1863. Apotheker und Professor in Erlangen. S. 448.
- MISSNER, Carl Friedrich Wilhelm, 1792—1853. Apotheker in Halle. S. 397.

- MEYER, Joh. Friedrich, 1705—1765. Apotheker in Osnabrück. S. 587.
- MINDERER, Raimund, 1570—1621. Arzt in Augsburg. S. 563.
- MITSCHERLICH, Eilhard, 1794—1863. Professor in Berlin. S. 165. 227. 282. 711. 338.
- MYNSICHT, Adrian von. Um das Jahr 1660 Herzoglicher Leibarzt in Schwerin. S. 822.
- NEUMANN, Caspar, 1683—1737. Hofapotheker, Professor und Akademiker in Berlin, Mitglied der Royal Society in London. S. 146. 343. 361. 754.
- OTTO, Friedrich Julius, 1808—1870. Prof. in Braunschweig. S. 391.
- PAGENSTECHE, Leonhard Friedrich, 1783—1856. Apotheker in Bern. S. 302.
- PARACELSUS (Hohenheim?), Aureolus Theophrastus, 1493—1541. Mediciner; Basel, Colmar, St. Gallen, Salzburg meist auf Reisen. S. 30. 529. 678. 826. 845.
- PASTEUR, Louis, geb. 1822. Dijon, Strassburg, noch lebend in Paris. S. 121. 155.
- PAULUS aus Aegina (Aiginetes). Erste Hälfte des VIII. Jahrhunderts nach Chr. Mediciner. S. 462.
- PAYEN, Anselm, geb. 1795; † . . . Prof. in Paris. S. 596. 624.
- PÉLIGOT, Eugen Melchior, 1811—1857. Professor in Paris. S. 323. 339.
- PELLETIER, Joseph, 1788—1842. Apotheker, Professor an der École de Pharmacie zu Paris. S. 93. 391. 397. 420. 435. 448.
- PEREIRA, Jonathan, 1804—1853, London. Pharmaceut, dann Mediciner und Pharmacognost. S. 89.
- PERSOZ, Jean François, geb. 1805; † . . . Prof. in Strassburg und Paris. S. 256. 883.
- PIRIA, † 18 . . Prof. in Pisa. S. 146. 302.
- PLINIUS (Cajus Plinius Secundus), 23—79 nach Chr. Ursprünglich Jurist, zuletzt Befehlshaber einer römischen Flotte. S. 186. 199. 253. 306. 463. 473. 484. 486. 495. 675. 759. 762. 807.
- PORTA, Joh. Bapt., 1537—1615. Neapel. S. 328. 331. 571.
- POTT, Joh. Heinrich, 1692—1777. Professor und Akademiker in Berlin. S. 89. 146. 496. 711. 722.

- PESTLEY, Joseph, 1733—1804. England (Leeds, London), Nordamerika. Ursprünglich Theolog. S. 39. 456. 480.
- PICTER, William (junior), 1817—1874. Apotheker und Professor in Philadelphia. S. 302.
- PJUST, Joseph Louis, 1755—1826. Ursprünglich Pharmaceut, dann Prof. in Segovia, Salamanca, Madrid, zuletzt in Angers. S. 498. 614. 787.
- QERCETANUS (du Chesne), Joseph, 1521—1609. Leibarzt Heinrich's IV von Frankreich. S. 776. 837.
- ROEMACHER, Joh. Gottfried, 1772—1849. Arzt in Goch, unweit Cleve, Rheinpreussen. S. 743.
- RY (Wray, Rajus), John, 1628—1705. Theolog u. Botaniker. Cambridge, London. S. 125.
- RENAULT, Victor Hugo, 1810—1878. Prof. in Paris, Director der Porzellanmanufactur Sèvres. S. 435.
- RICHENBACH, Carl Freih. von, 1788—1869. Stuttgart, Blansko in Mähren, Fabrikbesitzer in Oesterreich. S. 71. 292.
- RHTER, Jeremias Benjamin, 1762—1807. Breslau, Berlin. Praktischer Chemiker. S. 82.
- RBIQUET, Pierre Jean, 1780—1846. Apotheker, Fabrikbesitzer und Professor in Paris. S. 384. 448,
- RBIQUET, Henri Edme, 1822—1860. Sohn des vorigen, in gleichen Stellungen.
- RSE, Valentin (der jüngere), 1762—1807. Apotheker zu Berlin. S. 627.
- RSE, Heinrich, 1795—1864. Sohn des vorigen. Professor in Berlin. S. 505. 833. 851.
- RSE, Gustav, 1798—1873, Bruder des vorigen. Professor in Berlin. § 729.
- RUELLE, Guillaume François, 1703—1770. Apotheker und Akademiker in Paris. S. 98. 644. 678.
- RNGE, Friedlieb Ferdinand, 1795—18.. Ursprünglich Pharmaceut; Prof. in Breslau, später in Berlin und Oranienburg. S. 289. 448.
- SLA, Angelus, 1570 (?)—1639. Vicenza, Zürich, Haag, Hamburg, zuletzt herzoglich mecklenburgischer Leibarzt zu Güstrow. S. 473. 571. 643. 763. 768. 776. 828. 851.
- SUSSURE, Théodore de, 1767—1845. Genf. S. 82.

- SCHEELE, Carl Wilhelm, 1742—1786. Stralsund, Gothenburg, Upsala, Köping am Mälarsee. Durch Wichtigkeit und Zahl seiner Entdeckungen der ausgezeichnetste aller Pharmaceuten, von keinem Chemiker seiner Zeit erreicht. S. 4. 23. 49. 56. 93. 120. 146. 149. 155. 160. 165. 459. 488. 496. 498. 529. 538. 547. 585. 614. 637. 711. 731. 757.
- SCHLIPPE, Carl Friedr. von, geb. 1799. Ursprünglich Pharmaceut, seit 1823 Fabrikdirector in Moskau. S. 837.
- SCHÖNBEIN, Christian Friedrich, 1799—1868. Professor in Basel. S. 259.
- SCHRÖTTER, Anton, 1802—1875. Professor in Graz u. Wien. S. 23. 43.
- SCHÜZENBACH, Carl Sebastian, 1793—1873 (?). Endingen im Breisgau, Frankreich, Baden-Baden. Ursprünglich Kaufmann, dann praktischer Chemiker.
- SÉGUIN, Armand, 1765 (?)—1835. Armee-Lieferant in Paris. S. 306. 787.
- SEIGNETTE, Pierre, 1650 (?)—1719. Apotheker zu La Rochelle am Busen von Biscaya. S. 646.
- SERTÜRNER, Friedrich Wilhelm Adam, 1783—1841. Apotheker zu Paderborn, dann Eimbeck und Hameln (Hannover). S. 89. 378. 430.
- SÉRULLAS, Georg Simon, 1774—1832. Feldapotheker, Prof. und Akademiker in Paris, S. 109. 378. 652.
- SOUBEIRAN, Eugen, 1797—1858. Apotheker und Professor in Paris. S. 108.
- STAHL, Georg Ernst, 1660—1734. Prof. med. in Halle. S. 89. 135. 498. 538. 637.
- STISSER, Joh. Andreas, 1657—1700. Hamburg, Braunschweig, dann Professor der Medicin, Anatomie und Chemie an der Universität Helmstedt unweit Braunschweig. S. 764.
- STOCKAR von Neuforn, J. G. S. 146.
- STROMEYER, Friedrich, 1778—1835. Professor in Göttingen. S. 756.
- TACHENIUS, Otto. Pharmaceut, dann Mediciner, bis gegen 1670 in Deutschland und Venedig. S. 563.
- TENNANT, Smithson, 1761—1815. London, zuletzt Professor in Cambridge. S. 717.
- THÉNARD, Louis Jacques, 1757—1857. Professor in Paris, Pair von Frankreich. S. 553.

- THEOPHILUS** (Rogker), Ende des XI. und Anfang des XII. Jahrhunderts. Benedictiner des Klosters Helmenhausen unweit Paderborn. S. 787. 807.
- THEOPHRASTOS**, Eresios, 372—286 vor Chr. Insel Lesbos. S. 722. 759. 787. 807.
- TRAPP**, Julius von, geb. 1814. Als Professor der Pharmacie, Director der Pharmaceutischen Gesellschaft, Akademiker etc. in Petersburg lebend. S. 397.
- TRIMMSDORFF**, Joh. Bartholomäus, 1770—1837. Erfurt. Apotheker, 1795—1822 Director einer pharmaceutisch-chemischen Lehranstalt, auch Professor an der Universität Erfurt. S. 142. 168. 339.
- TIQUET DE MAYERNE**, Theodor, 1573—1675. Arzt und Prof. der Chemie in Paris, dann Leibarzt Jakob's I. von England. S. 297. 452. 776. 789.
- VIQUELIN**, Louis Nicolas, 1763—1829. Professor u. Director der Ecole de Pharmacie zu Paris. S. 135. 256. 297. 561. 606. 706. 845.
- VICENTIUS BELLOVACENSIS** (Beauvais, Département de l'Oise). Dominicaner, † 1264 (?). S. 682.
- VIRUVIUS** (Marcus Vitruvius Pollio). Wahrscheinlich in den letzten Jahrzehnten vor Chr. Römischer Kriegsbaumeister; seine „De architectura libri X“ einzige derartige, aus dem Alterthum erhaltene Schrift. S. 807.
- VEGEL**, Heinrich August, 1778—(1865?). Paris, Professor in München. S. 165. 585.
- VRTHEIM**, Theodor, 1820—1863 (?). Wien, dann Professor in Pest und Graz. S. 443.
- WSTRUMB**, Joh. Friedrich, 1750—1819. Apotheker in Hameln, Provinz Hannover. S. 98. 751.
- WHLER**, Friedrich, geb. 1800. Prof. in Göttingen. S. 49. 297. 794.
- WNCKLER**, F. L., 1801—18.. Apotheker in Darmstadt. S. 142. 435.
- WRAY**, siehe RAY.
-

REGISTER.

A.

- Abietsäure 273.
Abraumsalze 597.
Acacia lophanta 67.
Acetamid 92. 206.
Acetum 129.
Acetum pyrolignosum 133.
Acetylen 76.
Acide thymique 341.
Acidum aceticum 125.
Acidum arsenosum 538.
Acidum boricum 548.
Acidum carbonicum 536.
Acidum carbolicum 285. 288.
Acidum chloro-nitrosum 528.
Acidum chromicum 557.
Acidum citricum 156.
Acidum hydrochloricum 505.
Acidum lacticum 161.
Acidum malicum 146.
Acidum nitricum 522.
Acidum nitricum fumans 525.
Acidum phosphoricum glaciale 536.
Acidum succinicum 142.
Acidum sulfuricum 511.
Acidum sulfuricum fumans 519.
Acidum tannicum 303.
Acidum tartaricum 149.
Acidum valerianicum 137.
Aconin 405.
Aconitin 403.
Aconitsäure 160.
Acrolein 118.
Adeps suillus 179.
Aepfelsäure 146.
Aethal 218.
Aether 83.
Aether aceticus 89.
Aether, zusammengesetzte 83.
Aetherische Öle 306.
Aethiops 788.
Athylalcohol 76.
Aethylchlorür 96.
Aethylen 76. 85.
Aethylenchlorür 98.
Aethylidenchlorür 100.
Aethylschwefelsäure 76.
Aetzkalk 462.
Alabaster 718.
Alanin 161.
Alaun 838.
Alaunfels 838.
Alban 265.
Album graecum 726.
Alcaloide 361.
Alcohol 71.
Alcohol, absoluter 97.
Alcohole, primäre 73.
Alcohole, secundäre 73.
Alcohole, tertiäre 73.
Alcoholometrie 80.
Alkyl 72. 75.
Alkylen 85.
Alumen 838.
Alumen Rochae 845.
Alumen ustum 844.
Aluminiumhydroxyd 488.
Alunit 838.
Amalinsäure 446.
Ameisengeist 124.
Ameisensäure 122.
Ammoniak 453.
Ammoniak, weingeistiges 456.

Anoniak-Soda-Process 633.
 Anoniakalisches Eisencitrat 853.
 Anonium carbonicum 575.
 Anonium carbonicum pyrooleo-
 um 579.
 Anonium chloratum 565.
 Anonium chloratum ferratum 567.
 Anonium phosphoricum 573.
 Anonium sulfuricum 572.
 Anoniumacetat 561.
 Anoniumcarbonat 575.
 Anoniumcarbonat, empyreuma-
 sches 579.
 Anoniumphosphat 573.
 Anoniumsuccinat 563.
 Anoniumsulfat 572.
 Aygdalin 44.
 Aygdalinsäure 50.
 Aylnitrit 95.
 Aylum 247.
 Aylum Marantae 252.
 Aethol 332.
 Aelicasäure 176. 195.
 Alin 105.
 Alsöl 332.
 Alssäure 333.
 Alol 334.
 Alchlor 605.
 Alidotum arsenici 498.
 Alimonchlorür 822.
 Alimonchlorürlösung 825.
 Alimonium crudum 827.
 Alimonsulfid 833.
 Alimonsulfür, rothes 828.
 Alimonsulfür, schwarzes 826.
 Alimonyl 817. 820.
 Alatit 722.
 Alomorphin 374.
 Alua ardens 82.
 Alua calcariae 464.
 Alua phagedaenica 480.
 Alua phagedaenica nigra 481.
 Alua picis 136.
 Alabin 241.
 Alabinose 245.
 Alachin 178.
 Alagonit 726.
 Alcanum duplicatum 678.
 Algentum foliatum 25.
 Algentum nitricum 765.

Aricin 408.
 Arrow-root 252.
 Arsen-Gegengift 498.
 Arsenigsäure 538.
 Asparagin 143.
 Asphalt 169.
 Astrakanit 736.
 Atropasäure 401.
 Atropin 397.
 Atropinum sulfuricum 402.
 Auri-Natrium chloratum 769.
 Aurum foliatum 26.
 Aurum potabile 771.
 Azoconydrin 440.

B.

Balata 265.
 Baldrianöl 331.
 Baldriansäure 137.
 Barrilla 628.
 Baryum chloratum 730.
 Bauxit 841.
 Belladonnin 402.
 Benzin 68.
 Benzoësäure 292.
 Benzol 281.
 Bergamottöl 326.
 Bergapten 328.
 Berlinerblau 55.
 Berlinergrün 54.
 Bernstein 275.
 Bernsteinöl 323.
 Bernsteinsäure 142.
 Bismutum 29.
 Bismutum subnitricum 809.
 Bismutum valerianicum 807.
 Bittermandelöl 48.
 Bittermandelwasser 43.
 Bittersalz 735.
 Blanquette 628.
 Blaueisenerde 876.
 Bleiacetat 795.
 Bleiacetat, basisches 798.
 Bleiessig 798.
 Bleihyperoxyd 487.
 Bleikammerkrystalle 514.
 Bleinitrat 803.
 Bleioxyd 482.

Bleipflaster 206.
 Bleitannat 800.
 Bleiweiss 804.
 Bleizucker 795.
 Blumeacampher 260.
 Blutlaugensalz 51.
 Blutlaugensalz, rothes 54.
 Borax 617.
 Botax, octaëdrischer 620.
 Borax, rhomboëdrischer 620.
 Boraxglas 620.
 Boraxweinstein 647.
 Borneol 360.
 Boronatrocalcit 618.
 Borsäure 548.
 Braunes Pflaster 209.
 Braunstein 490.
 Brechweinstein 816.
 Brenzcatechin siehe Pyrocatechin.
 Brenztraubensäure 153.
 Brenzweinsäure 152.
 Brom 4.
 Bromalhydrat 114.
 Bromcampher 356.
 Bromkalium 652.
 Bromoform 107.
 Brucin 391.
 Brushit 723.
 Butylalcohol 66.
 Butylsenföl 66.

C.

Cacaobutter 180.
 Cacaotalg 180.
 Cadmiumsulfat 754.
 Caffein 443.
 Cajuputöl 349.
 Calcaria usta 462.
 Calcium carbonicum 726.
 Calcium hypochlorosum 711.
 Calcium phosphoricum 723.
 Calcium sulfuricum 718.
 Calciumcarbonat 726.
 Calciumhydroxyd 464.
 Calciumphosphat 722.
 Calmusöl 352.
 Calomel 772.
 Camillenöl 328.

Campher 354.
 Camphersäure 357.
 Camphocarbonsäure 358.
 Campholsäure 358.
 Canadol 67.
 Caput mortuum 498.
 Caramel 223. 233.
 Carbinol 73.
 Carbolsäure 288.
 Carvacrol 345.
 Carven 343.
 Carvol 343.
 Cautschin 265. 268.
 Cera alba 214.
 Cera flava 212.
 Ceresin 217.
 Cerin 212.
 Ceroleïn 212.
 Cerosinsäure 212.
 Cerussa 804.
 Cetaccum 217.
 Ceten 218.
 Cetylalcohol 218.
 Cevadillin 394.
 Cevadin 394.
 Cevin 397.
 Chamaeleon 711.
 Chinamin 406.
 Chinicin 421.
 Chinidin 406.
 Chinin 406.
 Chinin, gerbsaures 425.
 Chinin salzsaures 422.
 Chininbisulfat 420.
 Chininsulfat 415.
 Chininsulfat, saures 420.
 Chinintannat 425.
 Chininum bisulfuricum 420.
 Chininum ferro-citricum 426.
 Chininum hydrochloratum 422.
 Chininum sulfuricum 415.
 Chininum valerianicum 424.
 Chinoïdin 427.
 Chinolsäure 433.
 Chlor 1.
 Chloral 110.
 Chloralalcoholat 113.
 Chloralhydrat 109.
 Chlorbaryum 730.
 Chlorgoldnatrium 769.

hlorkalk 711.
 hlormercuriammonium 791.
 hlornatrium 587.
 hlornatron 592.
 hlороchlorssäure 651.
 hlороform 101.
 hlorryäucherung 1.
 hlorsaures Kalium 648.
 hlорwasser 2.
 hlорzink 749.
 holesterin 171.
 hromsaures Kalium 700.
 hromssäure 557.
 imicinsäure 176.
 inchomeronsäure 434.
 inchonin 430.
 inchoninsäure 434.
 inchoninsulfat 435.
 inכותenin 432.
 itraconsäure 160.
 itronsaures Eisen 851.
 itronssäure 156.
 ochlearia Armoracia 65.
 ochlearia officinalis 66.
 ocostalg 181.
 odein 381.
 oerulignon 136.
 offeidin 446.
 offein 443.
 olcothar 498.
 ollodium 257.
 olophonium 272.
 olophonon 275.
 onchinamin 406.
 onchinin 406. 419. 427. 430.
 oniferin 337.
 oniin 436.
 onvolvulin 260.
 onvolvulinol 261.
 onydrin 439.
 oquimbit 873.
 remor tartari 641.
 rocus martis 498.
 rotonitril 64.
 rotonol 195.
 rotonöl 194.
 rotonsäure 64. 176.
 rystalli tartari 641.
 uminalcohol 346.
 uminol 346.

Cuperose 871.
 Cuprum aceticum 756.
 Cuprum aceticum basicum 758.
 Cuprum oxydatum 471.
 Cuprum sulfuricum 759.
 Cuprum sulfuricum ammoniatum 763.
 Cusconin 406.
 Cyanallyl 59.
 Cyanphenyl 105.
 Cyanwasserstoff 43.
 Cyanzink 57.
 Cymen 321.
 Cymol 321.
 Cymophenol 345.

D.

Daturin 398.
 Delphinsäure 142.
 Dextrin 253.
 Diagyridium 264.
 Dichloraethan 100.
 Dikaliumcarbonat 684.
 Dimethylprotocatechusäure 396.
 Dinatriumcarbonat 627.
 Diphosphorsäure 530.
 Dippel'sches Öl 448.
 Disacryl 118.
 Döglingsäure 176.
 Dolomit 739.
 Doppelspat 726.
 Dorschthran 183.
 Drachenblut 278.
 Dynamit 119.

E.

Ebullioscop 80.
 Eisen, gepulvertes 31.
 Eisen, reducirtes 32.
 Eisenammoniumalaun 875.
 Eisencarbonat 885.
 Eisenchlorid 859.
 Eisenchloridlösung 860.
 Eisenchlorür 857.
 Eisencitrat, chininhaltiges 426.
 Eisenhydroxyd 496.
 Eisenjodür 866.

Eisenlactat 854.
 Eisenphosphat 876.
 Eisensaccharat 501.
 Eisensalmiak 571.
 Eisenspat 885.
 Eisenvitriol 868.
 Eisenweinstein 848.
 Eisessig 127.
 Elaïdin 177.
 Elaylchlorid 98.
 Elektron 277.
 Elektros 26.
 Ellagsäure 305.
 Emplastrum fuscum 209.
 Emplastrum plumbi 206.
 Epsomsalz 735.
 Erucasäure 176.
 Essig 129.
 Essigäther 89.
 Essiggut 130.
 Essigsäures Eisen 845.
 Essigsäure 125.
 Essigsäure, verdünnte 128.
 Essigsäureäthylester 89.
 Ester 84.
 Ethane 75.
 Euchlorin 651.
 Eugenol 335.
 Eugetinsäure 336.

F.

Federalaun 838.
 Fenchelöl 334.
 Ferriacetat 845.
 Ferricitrat 851.
 Ferridcyankalium 54.
 Ferrihydroxyd, lösliches 500.
 Ferrisulfat 872.
 Ferrinatrium-Pyrophosphat 880.
 Ferrocyanalium 51.
 Ferrocyanzink 56.
 Ferrolactat 854.
 Ferrosulfat 868.
 Ferrum aceticum 845.
 Ferrum carbonicum 885.
 Ferrum chloratum 857.
 Ferrum citricum ammoniatum 853.
 Ferrum citricum oxydatum 851.

Ferrum jodatum 866.
 Ferrum lacticum 854.
 Ferrum oxydatum 498.
 Ferrum oxydat. saccharat. 500. 501.
 Ferrum phosphoricum 876.
 Ferrum pulveratum 31.
 Ferrum pyrophosph. c. amm. citr.
 883.
 Ferrum pyrophosph. natronat. 880.
 Ferrum reductum 32.
 Ferrum sesquichloratum 859.
 Ferrum sulfuricum oxydatum 872.
 Ferrum sulfuric. oxydat. amm. 875.
 Ferrum sulfuricum oxydulatum 868.
 Ferulasäure 537.
 Fette 171.
 Fettsäure 176. 193.
 Fettsäuren 176. 197.
 Fichtenharz 270.
 Fischthran 183.
 Fluavil 265.
 Formyltrichlorid 101.
 Formyltrijodid 107.
 Fowler's Lösung 682.
 Fraueneis 718.
 Fruchtzucker 227.
 Fumigatio chlori 1.

G.

Galactose 239.
 Galipot 271.
 Gallussäure 305.
 Galmei 751.
 Gasolin 67.
 Gaultheriaöl 297.
 Gerbsäure 302.
 Gerstenzucker 233.
 Glauberit 718.
 Glaubersalz 596.
 Globuli martiales 851.
 Glucosan 226.
 Glycose 222.
 Glycerin 115.
 Glycerinäther 119.
 Glycerinsalbe 121.
 Gold 26.
 Grahe's Reaction 408.
 Granulose 251.

Grünspan 758.
Guaiakharz 279.
Guanin 447.
Gummi arabicum 241.
Gummischleim 245.
Gutta Percha 264.
Gyps 718.

H.

Haarsalz 838.
Hallit 838.
Hallymetrische Bierprobe 81.
Harzöl 275.
Harzseife 201.
Hauseife 202. 273.
Heftpflaster 208.
Hekdekan 75.
Herapathit 417.
Hippursäure 294.
Höllenstein 767.
Holzessig 133.
Holzessig, rectificirter 134.
Holztheer 135.
Homocinchonidin 406.
Honig 228.
Honig, gereinigter 230.
Huminsubstanzen 234.
Hydrargyronitrat 789.
Hydrargyrum bichlorat. corr. 776.
Hydrargyrum bijodat. rubr. 782
Hydrargyrum chloratum mite 772.
Hydrargyrum jodatum flavum 779.
Hydrargyrum oxydatum 473.
Hydrargyrum praecipitat. alb. 791.
Hydrargyrum sulfurat. nigr. 788.
Hydrargyrum sulfurat. rubr. 785.
Hydrochinon 274.
Hydromagnesit 739.
Hydroschwefelige Säure 601.
Hyoscin 437.
Hyoscyamin 400.
Hypogaeasäure 176-

J.

Jalapenharz 259.
Jalapin 262.
Jalapinol 263.

Japantalg 171. 182.
Japanwachs 182.
Jervin 393.
Jod 7.
Jodblei 801.
Jodeisen 866.
Jodkalium 659.
Jodoform 107.
Jodschwefel 39.
Jodtinctur 12.
Jodwasser 10. 475.

I.

Ipomsäure 193.
Isatropasäure 401.
Isobaldriansäure 141.
Isobernsteinsäure 145.
Isophthalsäure 274.
Isopren 265. 268.
Itaconsäure 160.

K.

Kadeöl 136.
Kadmiumsulfat 754.
Kainit 736.
Kakotelin 392.
Kali causticum fusum 459.
Kalilauge 460.
Kaliseife 203.
Kaliumacetat 638.
Kaliumarsenit 682.
Kaliumbitartrat 640.
Kaliumcarbonat, neutrales 695.
Kaliumcarbonat, rohes 689.
Kaliumcarbonat, saures 684.
Kaliumchlorat 648.
Kaliumdichromat 700.
Kaliumeisentartrat 848.
Kaliumhydroxyd 459.
Kalium-Natrium-Tartrat 645.
Kaliumpermanganat 706.
Kaliumsulfat 676.
Kaliumtartrat, neutrales 643.
Kaliumtartrat, saures 640.
Kalium aceticum 638.
Kalium bicarbonicum 684.

Kalium bichromicum 700.
 Kalium bitartaricum 640.
 Kalium bromatum 653.
 Kalium carbonicum crudum 689.
 Kalium carbonicum depuratum 695.
 Kalium chloricum 648.
 Kalium, essigsäures 638.
 Kalium hypermanganicum 706.
 Kalium iodatum 659.
 Kalium nitricum 678.
 Kalium sulfuratum 668.
 Kalium sulfuricum 676.
 Kalium tartaricum 643.
 Kalkwasser 464.
 Kalmusöl 352.
 Kamillenöl 328.
 Kammersäure 514.
 Karstenit 718.
 Kermes 828.
 Kernseife 202.
 Kerosinöl 67.
 Kieserit 736.
 Kir 70.
 Kirschchlorbeerwasser 49.
 Kochsalz 587.
 Kohlehydrate 220.
 Kohlenoxysulfid 63.
 Kohlensäure 554.
 Kohlensaures Natrium 627.
 Kohlensaures Natrium, saures 624.
 Königswasser 528.
 Krauseminzöl 346.
 Kreosol 291.
 Kreosot 290.
 Kresotinsäure 299.
 Kümmelöl 343.
 Kupferacetat 756.
 Kupferacetat, basisches 758.
 Kupferammoniumsulfat 763.
 Kupferoxyd 471.
 Kupfersalmiak 763.
 Kupfersulfat 759.
 Kupfervitriol 759.
 Kryolith 633. 840.

L.

Lac sulfuris 17.
 Lactid 164.
 Lactocaramel 239.

Lacton 164.
 Lactose 239.
 Laevulinsäure 228.
 Laevulosan 228.
 Laevulose 227.
 Lana philosophica 470.
 Lankasterit 739.
 Lärchenterpenthin 270.
 Laurin 187.
 Laurocerasin 49.
 Laurostearin 181.
 Laurostearinsäure 181. 187.
 Lavendelöl 352.
 Leberthran 183.
 Lethal 219.
 Leinöl 188.
 Leinölsäure 189.
 Lignoïn 68.
 Limonenöl 325.
 Liniment 205.
 Linoleïn 189.
 Linoleïnsäure 189.
 Linoxyn 188.
 Liquor ammonii acetici 561.
 Liquor ammonii caustici 453.
 Liquor ammonii caust. spirit. 456.
 Liquor ammonii succinici 563.
 Liquor calcii hydrici 464.
 Liquor ferri sesquichlorati 861.
 Liquor ferri sulfurici 872.
 Liquor hollandicus 98.
 Liquor kalii acetici 639.
 Liquor kalii arsenosi 682.
 Liquor natrii caustici 456.
 Liquor natrii hypochlorosi 592.
 Liquor plumbi subacetici 798.
 Liquor stibii chlorati 825.
 Lithargyrum 482.
 Lithiumcarbonat 570.
 Löffelkrautöl 66.
 Löwigit 842.
 Lorbeeröl 187.

M.

Macisöl 353.
 Majoranöl 353.
 Magisterium Opii 377.
 Magnesia 466.

Mgnesia alba 739.
 Mgnesit 739.
 Mgnesium carbonicum 739.
 Mgnesium citricum 733.
 Mgnesium lacticum 734.
 Mgnesium sulfuricum 735.
 Mgnesiumcarbonat 739.
 Mgnesiumcitrat 733.
 Mgnesiumlactat 734.
 Mgnesiumsulfat 735.
 Milachit 471.
 Mineralöl 174.
 Nanganhyperoxyd 490.
 Nanganit 491.
 Nargarinsäure 219.
 Natrienglas 718.
 Natriconsäure 367.
 Natriel 228.
 Natriel depuratum 230.
 Natriennige 485.
 Natrienthol 348.
 Natriercurius praecipitatus albus 791.
 Natriercurius praecipitatus per se 479.
 Natriercurius solubilis Hahnemanni 790.
 Natriesaconsäure 160.
 Natrietachloral 102. 110.
 Natrietagummisäure 244.
 Natrietamerie 83.
 Natrietaphosphorsäure 529. 536.
 Natriethal 219.
 Natriethenjodür 108.
 Natriethylenjodid 108.
 Natriethylsäure 161.
 Natriethylsaures Eisen 854.
 Natriethylzucker 238.
 Natriellon's Reagens 790.
 Natrielinium 485.
 Natrielirbanöl 48.
 Natrielohnöl 190.
 Natrielonoformin 64.
 Natrielionokaliumcarbonat 684.
 Natrieliononatriumcarbonat 624.
 Natrielorphin 367.
 Natrielorphinacetat 378.
 Natrielorphinhydrochlorat 380.
 Natrielorphin, essigsäures 378.
 Natrielorphin, salzsäures 380.
 Natrielucilago gummi arabici 245.
 Natrieluscatbutter 186.

Mutterpflaster 209.
 Myronsaures Kalium 58.
 Myrosin 58.

N.

Napellin 404.
 Naphtha 67.
 Natrio-Kali tartaricum 645.
 Natrium aceticum 586.
 Natrium bicarbonicum 624.
 Natrium boricum 617.
 Natrium carbolicum 289.
 Natrium carbonicum dilapsum 635.
 Natrium chloratum 587.
 Natrium nitricum 607.
 Natrium phosphoricum 611.
 Natrium pyrophosphoricum 614.
 Natrium pyrophosph. ferr. 880.
 Natrium, salpetersäures 607.
 Natrium santonicum 168.
 Natrium subsulfurosum 600.
 Natrium sulfuricum 596.
 Natriumacetat 586.
 Natriumbicarbonat 624.
 Natriumcarbonat 627.
 Natriumgoldchlorid 769.
 Natriumhydroxyd 456.
 Natriumhypochlorit 592.
 Natriumhyposulfit 600.
 Natriumnitrat 607.
 Natriumphosphat 611.
 Natriumpyrophosphat 614.
 Natriumsulfat 596.
 Natriumsulfit 605.
 Natriumthiosulfat 600.
 Natronlauge 457.
 Nelkenöl 335.
 Nelkensäure 336.
 Neft-gil 70.
 Nepalin 403. 405.
 Ngai-Campher 360.
 Nicotin 442.
 Nicotinsäure 442.
 Nihilum album 470.
 Nitrobenzol 48.
 Nitroglycerin 118.

O.

Octylalcohol 193.
 Öl der holländischen Chemiker 98.
 Öle, ätherische 306.
 Ölsäure 177.
 Ölseife 202.
 Oenanthol 193.
 Oenanthylsäure 193.
 Oleum Amygdalarum 174.
 Oleum animale 448.
 Oleum Anisi 332.
 Oleum Anthos 328.
 Oleum Aurantii florum 324.
 Oleum Aurantiorum corticum 325.
 Oleum Bergamottae 326.
 Oleum cadinum 136.
 Oleum Cajuputi 349.
 Oleum Calami 352.
 Oleum Carvi 343.
 Oleum Caryophyllorum 335.
 Oleum Cassiae 339.
 Oleum Chamomillae 328.
 Oleum Cinnamomi 337.
 Oleum Citri 325.
 Oleum Cocois 181.
 Oleum Crotonis 194.
 Oleum florum Aurantii 324.
 Oleum Foeniculi 334.
 Oleum jecoris Aselli 183.
 Oleum Juniperi 323.
 Oleum Juniperi empyreumat. 136.
 Oleum Lauri 187.
 Oleum Lavandulae 352.
 Oleum Limonis 325.
 Oleum Lini 188.
 Oleum Lini sulfuratum 190.
 Oleum Macidis 353.
 Oleum Majoranae 353.
 Oleum martis per deliquium 865.
 Oleum Menthae crispae 346.
 Oleum Menthae piperitae 347.
 Oleum Myristicae 186.
 Oleum Neroli 324.
 Oleum Olivae 177.
 Oleum Papaveris 190.
 Oleum Rosarum 329.
 Oleum Rusci 137.
 Oleum Sabinae 323.
 Oleum succini 323.

Oleum tartari per deliquium 696.
 Oleum Terebinthinae 318.
 Oleum Tiglii 194.
 Oleum Valerianae 331.
 Olivenöl 177.
 Orizabin 252.
 Orizabinol 263.
 Orthophosphorsäure 530.
 Oxycymen 345.
 Oxymorphin 374.
 Oxypropionsäure 162.
 Ozokerit 69. 217.

P.

Palmöl 182.
 Palmitylalcohol 218.
 Panacea antimonialis 837.
 Panacea auri 771.
 Paraconiin 440.
 Paraffin 69.
 Paricin 407.
 Pela-Wachs 183.
 Petrolasche 690.
 Petroleum 69.
 Petroleumäther 67.
 Pfefferminzöl 347.
 Pflaster 207.
 Pflaster, braunes 209.
 Phenol 285.
 Phensäure 289.
 Phenolnatrium 289.
 Phenylalcohol 288.
 Phenylsäure 288.
 Phloroglucin 274.
 Phlorol 291.
 Phoron 357.
 Phosphor 19.
 Phosphorit 722.
 Phosphorsäures Natrium 611.
 Phosphorsäure 529.
 Picolin 450.
 Picraconitin 404.
 Picrinsäure 287.
 Pimarsäure 271.
 Pix burgundica 272.
 Pix liquida 135.
 Pix navalis 136.
 Pix nigra 136.

P. solida 136.
Pmbum aceticum 795.
Pmbum hyperoxydatnm 487.
Pmbum jodatum 801.
Pmbum nitricum 803.
Pmbum tannicum 800.
Plianit 490.
Plyhalit 718. 736.
Pmeranzenblüthenöl 324.
Pmpholyx 470.
Pttasche 689.
Pttasche, gereinigte 695.
Pæcipitatum album 791.
Povenceröl 178.
Pseudaconin 406.
Pseudaconitin 403. 405.
Pseudomorphin 375.
Pridin 450.
Procatechin 133. 136. 284. 306.
Progallol 274. 305.
Progallussäure 305.
Proguaiacin 280.
Prolusit 490.
Prophosphorsäure 530.
Prophosphorsäures Natrium 614.
Proterebinsäure 176.
Proweinsäure 152. 160.
Proxylum 256.
Prrrol 450.

Q.

Quecksilber 27.
Quecksilberchlorid 776.
Quecksilberchlorür 772.
Quecksilberjodid 782.
Quecksilberjodür 778.
Quecksilberoxyd 473.
Quecksilberoxyd, gelbes 478.
Quecksilberoxydulnitrat 789.
Quinetum 430.

R.

Riecharttit 736.
Riseda 65.
Resina Draconis 278.

Resina Guaiaci 279.
Resina Jalapa 259.
Resina Pini 270.
Resina Scammoniae 262.
Resorcin 284.
Rhigolen 67.
Rhodanammonium 41.
Rhusiomorphin 376.
Ricinaäidin 191.
Ricinolsäure 191.
Ricinusöl 191.
Rohrzucker 231.
Rosenöl 329.
Rosmarinöl 328.
Rothlage 457. 632.

S.

Saccharum 231.
Saccharum lactis 239.
Sabadillin 394.
Sabatrin 394.
Sal anglicum 735.
Sal duplicatum 678.
Sal essentielle tartari 155.
Sal prunellae 682.
Salicor 628.
Salmiak 565.
Salpeter 678.
Salpetersäure 522.
Salpetersäure, rauchende 525.
Salpetersäure, reine 527.
Salpetrigsäureäthylester 93.
Salpetrigsäureamylester 95.
Salzsäure 505.
Salzsäure, reine 507.
Salzsäure, rohe 507.
Santonin 165.
Santoninsaures Natrium 168.
Sapo domesticus 203.
Sapo hispanicus 202.
Sapo kalinus 203.
Sapo medicatus 199.
Sapo niger 202.
Sapo oleaceus 202.
Sapo venetus 202.
Sapo viridis 203.
Scammonium 262.

Schiessbaumwolle 256. 257.
 Schiffspech 136.
 Schleimsäure 239. 245.
 Schmierseife 203.
 Schönit 736.
 Schwefel 13.
 Schwefel, gefällt 17.
 Schwefel, gereinigter 16.
 Schwefel, sublimirter 15.
 Schwefelantimon 826.
 Schwefelcyanammonium 41.
 Schwefelkalium 668.
 Schwefelmilch 17.
 Schwefelkohlenstoff 39.
 Schwefelleber 671.
 Schwefelquecksilber 785.
 Schwefelquecks., schwarzes 788.
 Schwefelsäure 511.
 Schwefelsäure, englische 515.
 Schwefelsäure, rauchende 519.
 Schwefelsäure, rectificirte 518.
 Schusterpech 136.
 Schweineschmalz 179.
 Schwerspat 730.
 Sebacinsäure 176. 193.
 Sebum 180.
 Sedlitzer Salz 735.
 Seife, medicinische 199.
 Seifensäuren 198.
 Seignettesalz 645.
 Selenit 722.
 Senföl 58.
 Silber 23.
 Silbernitrat 765.
 Silvinsäure 274.
 Sinammin 64.
 Sinapolin 64.
 Sinigrin 58.
 Soda 627.
 Soda, calcinirte 632.
 Sodalatz 632.
 Solutio arsenicalis Fowleri 682.
 Spateisenstein 885.
 Sperma ceti 220.
 Spermöl 67.
 Spiessglanz 826.
 Spiritus 82.
 Spiritus dilutus 82.
 Spiritus aetheris chlorati 97.
 Spiritus aetheris nitrosi 93.

Spiritus formicarum 124.
 Spiritus nitri dulcis 95.
 Spodium 726.
 Stärkemehl 247.
 Stärke Zucker 223.
 Stearolsäure 177.
 Stethal 219.
 Stibium sulfuratum aurantiacum 833.
 Stibium sulfuratum crudum 827.
 Stibium sulfuratum laevigatum 827.
 Stibium sulfuratum rubrum 828.
 Stibium trichloratum 822.
 Stimmi 828.
 Strychnin 384.
 Strychninnitrat 389.
 Sublimat 776.
 Succinum 275.
 Sulfocarbonsäure 41.
 Sulfokohlenoxyd 63.
 Sulfur depuratum 16.
 Sulfur praecipitatum 17.
 Sulfur purgans universale 837.
 Sulfur sublimatum 15.
 Syrupus simplex 237.

T.

Tachhydrit 730.
 Talg 180.
 Tartarus 155.
 Tartarus boraxatus 647.
 Tartarus chalybeatus 851.
 Tartarus ferratus 848.
 Tartarus martiatus 851.
 Tartarus natronatus 645.
 Tartarus solubilis 644.
 Tartarus stibiatus 816.
 Tartarus tartarisatus 644.
 Tartrelsäure 152.
 Tartronsäure 153.
 Tauriscit 869.
 Terebinsäure 274. 321.
 Terebinthina communis 268.
 Terebinthina larinicina 270.
 Terebinthina veneta 270.
 Terpenthin 268.
 Terpenthinöl 318.
 Terpenylsäure 321.

erpin 318.
 erpinol 319.
 erra foliata tartari 640.
 etrathionsaures Natrium 603.
 eerwasser 136.
 eñ 448.
 enardit 599.
 eobromasäure 181.
 eobromin 447.
 eeröl 448.
 eoschwefelsaures Natrium 600.
 eosinammin 60.
 onerdehydrat 488.
 oymen 340.
 oymianöl 339.
 oymol 340.
 oylinsäure 195. 196.
 inctura ferri chlorati 858.
 inctura ferri chlorati aeth. 866.
 inctura jodi 12.
 inkal 617.
 oluylsäure 321.
 raubensäure 153.
 raubenzucker 222.
 ricarballylsäure 160.
 richlormethan 101.
 rijodmethan 107.
 rimellithsäure 274.
 rona 627.
 ropasäure 400.
 ropin 400.
 urpethin 263.

U.

iber mangansaures Kalium 706.
 lminsubstanzen 234.
 nguentum glycerini 121.
 nschlitt 180.
 nterchlorigsaures Calcium 711.
 nterchlorigsaures Natrium 592.
 nterschwefligsaures Natrium 600.
 Jrao 627.
 rochloralsäure 112.
 isifur 787.

V.

Vanillin 280. 337.
 Vaporimeter 80.
 Vaseline 68.
 Veratrin 393.
 Veratroïdin 393.
 Veratrumsäure 397.
 Verin 396.
 Vinylchlorür-Chlorwasserstoff 100.
 Vitriolöl 515.
 Vivianit 876.

W.

Wacholderholztheer 136.
 Wacholderöl 323.
 Wachs, Benguela 213.
 Wachs, chinesisches 183.
 Wachs, gelbes 211.
 Wachs, japanisches 182.
 Wachs-Prüfung 214.
 Wachs, weisses 214.
 Walrat 217.
 Walratöl 217.
 Walratöl, mineralisches 67.
 Wasser 35.
 Wasser, destillirtes 38.
 Websterit 838.
 Weingeist 71.
 Weinsäure 149.
 Weinschwefelsäure 76.
 Weinstein 640.
 Wintergrünöl 297.
 Wismut 29.
 Wismutnitrat 809.
 Wismutvalerianat 807.
 Witherit 730.

X.

Xanthin 447.
 Xanthogensäure 41.
 Xyloïdin 259.



Z.

Zahateröl	340.	Zinkacetat	742.
Zimmtaldehyd	338.	Zinkbutter	751.
Zimmtöl	337.	Zinklactat	746.
Zimmtsäure	296.	Zinkoxyd	468.
Zincum aceticum	742.	Zinksulfat	751.
Zincum chloratum	749.	Zinksulfophenolat	747.
Zincum lacticum	746.	Zinkvalerianat	743.
Zincum oxydatum	468.	Zinkvitriol	751.
Zincum sulfophenicum	747.	Zinkweiss	468.
Zincum sulfuricum	751.	Zinnober	785.
Zincum valerianicum	743.	Zucker	231.
		Zuckersäure	239. 245.
		Zuckersyrup	237.



In demselben Verlage erscheint soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Pharmazeutische Waarenkunde.

Pharmakognosie des Pflanzen- und Thierreichs

von

Dr. Otto Berg,

weil. Professor an der Universität zu Berlin.

Fünfte Auflage.

Neu bearbeitet von

Dr. August Garcke,

Professor an der Universität und Custos am Königlichen Herbarium zu Berlin.

Preis 14 Mark.

Der Verleger freut sich, für die Bearbeitung der nothwendig gewordenen neuen Auflage des bedeutenden und von den Fachgelehrten als mustergültig gerühmten Werkes in Herrn Professor Dr. A. Garcke einen Gelehrten gewonnen zu haben, der mit Gewissenhaftigkeit und gründlicher Sachkenntniss sich der Aufgabe unterzog:

Alles, was die Wissenschaft auf dem Gebiete der Pharmakognosie seit Erscheinen der 4. Auflage Neues gefördert hat, nachzutragen, Veraltetes zu beseitigen und zu berichtigen, und gibt sich der Hoffnung hin, dass die neue Auflage sich derselben Anerkennung und Verbreitung erfreuen werde, welche die früheren in reichem Maasse gefunden haben.

In demselben Verlage erschien:

Anatomischer Atlas

zur pharmazeutischen Waarenkunde

Illustrationen auf 50 in Kreidemanier lithographirten Tafeln
nebst erläuterndem Texte

von

DR. OTTO BERG,

Professor an der Universität zu Berlin.

1864. 4. Preis 22 Mk.

Das mit ungetheiltem Beifall aufgenommene, das Studium der Pharmakognosie fördernde Kupferwerk sei den Herren Apothekern und Botanikern auf's Neue angelegentlichst empfohlen. Der Herr Verfasser kündigte sein Werk bei Erscheinen der 1. Lieferung wie folgt an:

Bei den Fortschritten, welche die Pharmakognosie seit einem Jahrzehnt gemacht hat, erscheint es geboten, auch die Hilfsmittel zum Studium derselben zu vermehren. So wie in der Zoologie der Balg zur Charakteristik des Thieres nicht mehr ausreicht, so ist in der Pharmakognosie ebenfalls der innere Bau massgebend. Deshalb können Abbildungen der Droge, mögen sie colorirt oder nicht colorirt sein, das Studium derselben nicht fördern, da sie eben nur die äussere Beschaffenheit und sogar nur eines einzelnen Exemplars wiedergeben, die man besser durch Autopsie kennen lernt. Wenn man nicht mit dem Mikroskop in der Hand die Beschreibung der Droge verfolgen kann, so bleiben nur

anatomische Abbildungen übrig, welche das Verständniss derselben ermöglichen. Schon bei der Herausgabe der ersten Auflage seiner Pharmakognosie war es des Verfassers Plan, anatomische Abbildungen beizugeben; Mangel an Zeit verhinderte die Ausführung. Bei der zweiten Auflage sollten Holzschnitte in den Text gedruckt werden; da jedoch die Kosten, verglichen mit dem beabsichtigten Nutzen, zu hoch ausfielen, so entschied man sich bei der folgenden Auflage für lithographierte Abbildungen. Vielfache Vorarbeiten und die Ausführung selbst haben die Herausgabe bis jetzt verzögert. Unterdessen hat zuerst *Oudemans* in seinem vortrefflichen Commentar zur Niederländischen Pharmakopöe die Bahn gebrochen; aber einerseits sind die schönen und getreuen Abbildungen nicht so vollständig, dass sie zur vollkommenen Uebersicht der Structur hinreichen, andererseits ist der Holländische Text dem Deutschen schwer verständlich. Später hat *Schleiden* in seinem Werk Holzschnitte für einige Drogen gegeben. In neuester Zeit sind von *Wigand* naturgetreue Holzchnitte von Lupenbildern der vegetabilischen Drogen in seiner Pharmakognosie veröffentlicht, die wohl zur Bestimmung der Drogen ausreichen, natürlich aber über den anatomischen Bau keine Auskunft geben.

In dem oben angezeigten Werke sollen nun die eine anatomische Behandlung erfordernden officiellen Drogen der Preussischen Pharmakopöe und einige der interessantesten dort nicht aufgenommenen im Anschluss an die Pharmacopoea Germanica in der Art dargestellt werden, dass für jede aufgenommene Droge ein Lupenbild der Querdurchschnittsfläche und in einer dem Gegenstand angepassten stärkeren Vergrößerung ein Bild der Quer- sowie der Längendurchschnittsfläche und letzterer, wenn es nöthig ist, sowohl in radialer als tangentialer Richtung gegeben wird. Für jede Tafel Abbildungen ist ein Blatt Text bestimmt, der die allgemeinen und speciellen Structur-Verhältnisse der Droge bespricht. Die Zeichnungen und die Lithographie werden von dem durch Correctheit und Eleganz seiner Arbeiten ausgezeichneten akademischen Künstler Herrn *Schmidt* in Kreide ausgeführt.

Vielfachen Aufforderungen zu genügen und um den Studirenden der Pharmacie die Anschaffung zu erleichtern, habe ich mich entschlossen, jetzt bei Erscheinen der neuen 5. Auflage der Pharmakognosie eine neue Lieferungs-Ausgabe des

Anatomischen Atlas zur pharmazeutischen Waarenkunde
zu veröffentlichen, die

in 8 Lieferungen zum Preise von à 2,75 Mk.

erscheinen, und von denen die Lieferungen 1—7 ausser dem dazu gehörigen Texte je 6 Kupfertafeln, die letzte deren 8 enthalten wird.

Lieferung 1 ist ausgegeben und durch alle Buchhandlungen zur Ansicht zu beziehen. Die weiteren Lieferungen werden je in Monatsfrist folgen, so dass das ganze Werk bis zum Sommer 1879 vollständig in die Hände der Subscribenten gelangen wird.

Bestellungen, sowohl auf die neue Lieferungs-Ausgabe als auf das vollständige Werk, nehmen alle Buchhandlungen an.

Berlin, im December 1878.

R. Gaertner.

