

Zwischen Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist eigentlich kein Unterschied in der Empfindlichkeit. Hat man mit schweren Flüssigkeiten zu thun, wie die Mutterlaugen von Natronsalpeter oder von Salzsolen, so schwimmt der Schwefelkohlenstoff, während das Chloroform nach unten sinkt. Dies giebt dem letztgenannten Körper einigen Vorzug, da auf der Oberfläche der Flüssigkeiten durch Brechungen unsichere Lichteffecte stattfinden, auch eher Verdunstung eintritt, während sich bei gesenkten Tropfen die Reaction Tage und Wochenlang erhalten lässt.

In der neueren Zeit ist das Iod in der atmosphärischen Luft, in Süßwasserquellen, in Wasserpflanzen (*Nasturtium*, *Phellandrium*, *Acorus Calamus*, *Veronica Beccabunga* und anderen) von Chatin nachgewiesen worden. Es bedarf dazu bedeutender Concentrationen, ehe man so weit gelangt, die Reaction deutlich zu erhalten.

Kali aceticum. Essigsaures Kali.

Terra foliata Tartari. Acetas Kalicus.

Nimm: Reines kohlensaures Kali sechs Unzen,
concentrirten Essig sechszehn Unzen,
oder soviel, als zur Sättigung erforderlich ist.

Die Flüssigkeit lasse in einem Porcellangefässe auf dem Wasserbade warm werden; dann werde sie filtrirt und unter Umrühren bei gelinder Wärme (50° bis 60° C. = 40° bis 48° R.) zur Trockenheit verdampft. Die noch warme Salzmasse bringe in ein gläsernes Gefäss und bewahre sie, darin wohl verschlossen, auf.

Es sei ein krystallinisches, sehr weisses, fast neutrales Pulver, in zwei Theilen Wasser und in vier Theilen höchst rectificirten Weingeistes löslich und von metallischen Verunreinigungen ganz frei.

Diese Methode erscheint bei den jetzigen Preisen der Ingredienzien als die zweckmässigste und, abgesehen davon, die sicherste. Bei Anwendung reiner Stoffe ist eine Verunreinigung mit Metallen (Blei, Kupfer) ganz unmöglich, und dies ist sehr wesentlich, da bei anderen Bereitungsmethoden wohl ein geschickter Pharmaceut, aber nicht jeder, der gewohnt ist, nach Recepten zu laboriren, sich gegen schädliche Beimengungen schützen kann.

Die Ausführung der Arbeit geschieht demnach in der folgenden Art. In einer grossen Porcellanschale sättigt man beliebige Mengen reines kohlensaures Kali und concentrirten Essig mit einander. Man fügt immer kleinere Mengen vom einen und vom andern hinzu, damit niemals sich zu grosse Mengen doppelt kohlensaures Kali bilden können und ein Ueberbrausen nicht stattfinden kann. Man giebt zuletzt etwas Säure im Ueberschuss. Die Verdampfung zur Trockne kann in vollem Dampfbade oder auf freiem Feuer geschehen. Wir haben schon so oft über die unzweckmässige Anwendung zu niedriger Abdampftemperaturen in den Vorschriften der Pharmacopoe gesprochen, dass wir uns hier darauf beschränken können, sie für gerade zu unmöglich zu erklären. Ein Salz, was ohne Zersetzung eine Hitze ertragen kann, die eben unter dem Braunrothglühen liegt, kann doch mindestens im vollen Wasserbade behandelt werden. Da aber das essigsaure Kali ein sehr wasserbegieriges Salz ist, so lässt es sich bei 48° R. (60° C.) nicht vollkommen austrocknen. Ich ziehe dazu ein schwaches, etwas entferntes Holzkohlenfeuer vor, oder die Anwendung des Sandbades, wobei die Porcellanschalen gegen örtliche Ueberhitzung besser geschützt

sind. Die Pharmacopoe lässt nur einmal eindampfen. Dies ist unter Anwendung eines ganz kieselsäurefreien Kalis vollkommen richtig. Bei dem kleinsten Gehalte an kieselsaurem Kali aber wird die Kieselsäure ausgeschieden, durch das Austrocknen unlöslich, und das Salz wird sich nicht mehr klar auflösen. Da nun selbst das aus Weinstein bereitete kohlensaure Kali aus den Tiegeln Spuren von Kieselsäure aufgenommen haben kann, so muss man jedenfalls die Probe einer Lösung mit einer kleinen Menge des Salzes machen. Im Falle es sich nicht vollkommen klar auflöst, muss man es in wenig Wasser lösen, filtriren und noch einmal eindampfen. Das essigsäure Kali wird nur in dem Falle farblos erhalten, wenn die Essigsäure selbst aus reinen Salzen durch Destillation erhalten worden ist, und keine empyreumatische Stoffe mehr enthält. Jede andere Art von Essigsäure giebt ein sehr dunkel gefärbtes Salz, welches nur durch gelinde Calcination im farblosen Zustande erhalten werden kann.

Will man das essigsäure Kali aus einer noch nicht vollkommen gereinigten Essigsäure machen, so hat man die Wahl zwischen Holzeßig und Branntweinessig oder Schnellessig. In jedem Falle ist es vorthailhaft, den Essig durch eine vorläufige Destillation aus einer kupfernen Blase etwas zu reinigen, indem dadurch die grösste Menge empyreumatischer und schleimiger Stoffe sogleich aus dem Spiele kommen. Den destillirten Essig sättigt man unter Erwärmen mit dem kohlensauren Kali und dampft die neutrale oder schwach saure Lösung auf freiem, lebhaftem Feuer in einer kupfernen, unverzinnten Pfanne zur Trockne ab. Man steigert nun das Feuer, bis die Masse in's Fliessen gekommen ist, wodurch die brenzlichen Bestandtheile theils verflüchtigt, theils verkohlt, die schleimigen aber vollkommen verkohlt werden. Je mehr Kohle sich in der Salzmasse bildet, desto schwerer kommt sie in Fluss, so dass man bei dieser ersten Operation möglicher Weise auf ein vollständiges Fliessen verzichten muss. Man Sorge dafür, alle Theilchen vom Rande in die Mitte der Pfanne herabzustossen, oder durch Schwenken der Pfanne alle zerstreuten Theilchen zu sammeln. Wenn die Masse geschmolzen ist, halte man sie noch einige Augenblicke in diesem Zustande und setze alsdann ab. Nach dem Erkalten löse man in wenig destillirtem Wasser auf und filtrire. Gewöhnlich ist bei sehr unreinem Essig noch nicht alle Farbe der Lösung verschwunden.

Man kann nun auf zwei verschiedene Arten weiter arbeiten. Die leichteste Methode besteht darin, Pulver von gut bereiteter, besonders leicht geglühter Knochenkohle hinzuzufügen und nach Lösung des Salzes und Digestion zu filtriren. Zeigt sich die Flüssigkeit vollkommen farblos, so sättigt man sie mit *Acetum concentratum* und verdampft sie zur Trockenheit. Ist aber die Farbe der Lösung noch nicht ganz verschwunden, und will auch einem ferneren Zusatz von Knochenkohle nicht weichen, so dampft man wieder in der kupfernen Pfanne zur Trockenheit ab, und lässt eine zweite Schmelzung und Calcination folgen. Man löst nun, nöthigenfalls noch nach Zusatz von etwas Knochenkohle, wieder auf, filtrirt und dampft das letzte Mal in einer Porcellanschale zur Trockenheit ein.

Die Anwendung kupferner Gefässe zu den vorangehenden Operationen ist vollkommen unverfänglich. Eine saure Lauge wurde mehrere Tage in einer kupfernen Pfanne stehen gelassen, so dass sie von gebildetem Kupfersalze ganz grün geworden war. Nach dem Schmelzen und Wiederlösen zeigte sich auch nicht die leiseste Spur von Kupfer in der Lösung.

Beim Arbeiten im Kleinen ist die Anwendung von destillirtem concentrirtem Essig entschieden vorzuziehen. Bei einigermaassen grösserem Umfange der Arbeit lohnt es schon der Mühe, eine wohlfeilere Essigsäure zu beschaffen. Bei der fabrikmässigen Darstellung ist die Anwendung von einmal destillirtem Holz- oder Schnellessig allein zulässig.

Mit vieler Vorliebe wurde von jeher von den pharmaceutischen Lehrbüchern die Fällungsmethode behandelt. Nach dieser wird essigsaures Kali durch wechselseitige Zersetzung von essigsaurem Bleioxyd mittelst eines solchen Kalisalzes, dessen Säure mit Bleioxyd ein unlösliches Salz bildet, bereitet. Zwei Salze kommen hier nur in Rede, nämlich das kohlensaure Kali und das schwefelsaure Kali.

Wir wollen zunächst die Bereitung mit kohlensaurem Kali beschreiben. Essigsaures Bleioxyd wird in Regenwasser gelöst, andererseits ebenfalls kohlensaures Kali. Beide Lösungen werden in einem solchen Verhältnisse vereinigt, dass das kohlensaure Kali ein wenig vorwaltet, und ein Theil der filtrirten Flüssigkeit mit fernem Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Niederschlag mehr giebt. Es wird nun auf ein Filtrum gebracht, der sehr schwere Niederschlag gesammelt und gehörig mit destillirtem Wasser ausgewaschen.

Man bringe die Flüssigkeit in einen grossen Ballon, der höchstens zu einem Drittheil davon gefüllt wird, leite einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas hinein, und schüttele tüchtig um. Wenn dieses einigemal geschehen und nach dem Schütteln noch ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoffgas bemerkbar bleibt, so kann man die Reste des Bleies als gefällt annehmen. Es ist zweckmässig, vor der Fällung des Bleies die Flüssigkeit mit reiner Essigsäure etwas anzusäuern, damit sich weniger unterschwefeligsäures Kali bilde. Wenn die Flüssigkeit bei der Fällung alkalisch war, so ist nur sehr wenig Blei in der Lösung. Von 100 Grammen angewendeten Bleizuckers wurden nur 0,040 Gramme, also $\frac{1}{2500}$, an Schwefelblei erhalten. Man stellt die Flüssigkeit an einen warmen Ort hin, bis sich der Geruch nach dem Gase verduftet hat, filtrirt und dampft zur Trockenheit ein. Allerdings kann man auf diesem Wege essigsaures Kali machen, allein ob die Methode leichter, sicherer, ja nur wohlfeiler sei, als mit Anwendung von concentrirtem Essig, möchte schwierig zu beweisen sein.

Man führt an, dass man die Destillation der Essigsäure erspare, wenn man Bleizucker anwende. Dagegen wende ich ein, dass die Essigsäure zur Bereitung des Bleizuckers schon einmal destillirt war, dass man nothwendig sehr verdünnte Waschflüssigkeiten erhält, deren Verdampfung ungleich mehr Feuer kostet, als die Destillation der Säure, welche letztere aber auch nicht aus Bleizucker, sondern aus essigsaurem Kalk geschehen soll. Bei der Fällungsmethode hat man mindestens zwei Filtrationen, das Präparat behält leicht einen unangenehmen Geruch nach Zersetzungsproducten des Schwefelwasserstoffs und der unterschwefeligen Säure, bei nicht genügender Achtsamkeit kann Blei darin geblieben sein. Endlich erlaube ich mir, auf einen Irrthum aufmerksam zu machen, in dem viele Pharmaceuten stehen, als erhielten sie eine bedeutende Menge reines kohlensaures Bleioxyd als Nebenproduct. Das gefällte kohlensaure Bleioxyd ist die neutrale Verbindung und nicht die officinelle basische; es kann weder zu *Unguentum*, noch zu *Emplastrum Cerussae*, noch zu irgend einem anderen pharmaceutischen Gebrauche ohne Pflichtverletzung angewendet werden. Prof. Wackendorfer führt an (Archiv der Pharmacie 15, 187), das als Nebenproduct abfallende kohlensaure Bleioxyd enthalte etwas mehr basisch essigsaures Bleioxyd als das gemeine Bleiweiss, weil es beim Erhitzen in einer Glasröhre dunkelgrau werde. Dieser Umstand ist unwesentlich und rührt nur von unvollkommenem Auswaschen her, wodurch noch Reste von essigsaurem Kali in dem dichten Niederschlage stecken geblieben, welche diese Reduction bewirkten. Ein nachheriges Digeriren mit kohlensaurem Kali, welches empfohlen wird, ist ganz überflüssig, da schon bei der Fällung ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Kali stattfinden sollte. Dass aber das kohlensaure Bleioxyd, welches bei dieser Operation gewonnen wird, eine ganz andere Mischung als das officinelle Blei-

weiss haben müsse, geht sowohl aus allen Analysen hervor, als aus dem Umstande, dass bei der Fällung kein kohlen-saures Gas entweicht, weshalb es auf derselben Stufe der Sättigung wie das kohlen-saure Kali stehen muss.

100 Gramme Bleizucker gaben bei einem Versuche 71,3 Gramme kohlen-saures Bleioxyd. Nach der Formel des einfach kohlen-sauren Bleioxyds mussten 70,5 Gramme erhalten werden, welches zeigt, dass diese Formel hier zutrifft. 3,380 Gramme dieses Körpers gaben durch Salpetersäure mit der grössten Sorgfalt zersetzt einen Verlust an kohlen-saurem Gase von 0,552 Grammen. Dies macht 16,3 Procent. Nach den Tafeln*) enthält dies Salz 16,4 Procent an Kohlen-säure, während das officinelle Bleiweiss nur 11,31 Procent Kohlen-säure enthält. Es ist also auf's Strengste erwiesen, dass dieses Präparat eine solche Zusammensetzung hat, dass es nicht an die Stelle des officinellen gesetzt werden darf, und deshalb auch nicht als ein nützliches Nebenproduct angesehen werden kann. Setzt man es zu Bleiweisspflaster hinzu, so findet durch Kochen keine merkbare Verdickung der Consistenz Statt, eben weil kein freies Bleioxyd vorhanden ist. Ich stimme demnach dahin, dass jetzt, wo die chemische Fabrikation wohlfeile, bleifreie, starke Essigsäure billig liefert, die eben beschriebene Fällungsmethode zur Bereitung des essig-sauren Kali weder zweckmässig, praktisch, noch wohlfeil sei.

Dieser Vorwurf trifft in noch höherem Grade die Fällung des Bleizuckers durch schwefelsaures Kali. Das niederfallende schwefelsaure Bleioxyd ist in der Pharmacie gänzlich werthlos und kann kaum, wie der Abfall des vorigen Präparates, zum Oelfarbenanstrich verwendet werden. Das schwefelsaure Bleioxyd reisst ferner viel schwefelsaures Kali durch Oberflächenwirkung mit sich nieder, welches dem Producte ganz verloren geht. Nimmt man deshalb von jedem der beiden Salze ein Aequivalent, wie es sein müsste, so bleibt viel Bleizucker unzersetzt, indem ein Theil des schwefelsauren Kalis ohne Zersetzung verloren geht; der Verlust ist um so grösser, je kälter und concentrirter die Salzlösungen sind. Die scheinbare Wohlfeilheit des schwefelsauren Kalis wird dadurch bedeutend vermindert.

Schwefelsaures Bleioxyd ist in nicht unbeträchtlicher Menge in essig-sauren Alkalien löslich, besonders in der Lösung von essig-saurem Ammoniak. Allein selbst in essig-saurem Kali löst sich viel schwefelsaures Blei auf. Wird hernach das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so gelangt die damit verbunden gewesene Schwefelsäure in das essig-saure Kali, und man erhält auf diesem Wege niemals ein ganz schwefelsäure-freies Präparat. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff dauert in jedem Falle länger, als bei der vorigen Operation, da mehr Bleioxyd ausgefällt werden muss. In jeder Beziehung ist demnach diese Methode fehlerhaft. Wollte man irgend eine Fällungsmethode an die Stelle der directen Verbindung setzen, so könnte es nur die des essig-sauren Kalkes durch kohlen-saures Kali sein. Allein auch hier scheint die Eindampfung der verdünnten Waschflüssigkeiten die Mühe einer einmaligen Destillation bei weitem zu überwiegen.

Das essig-saure Kali stellt im reinen Zustande ein blendend weisses amorphes Pulver dar. Es muss in sehr wenig Wasser vollkommen löslich sein, und seine Lösung darf durch Schwefelwasserstoffgas nicht im entferntesten gebräunt oder getrübt werden. Es darf deshalb auch nicht in zinnernen Gefässen zur Trockenheit gebracht werden, weil es dabei immer etwas Zinn löst und die eben bezeichnete Reaction hervorbringt. Ferner dürfen Barytsalze damit keinen bedeutenden Niederschlag erzeugen, in welchem Falle es aus gemeiner Pottasche,

*) L. Gmelin's Handb. der Chemie III. 120.

oder durch die Fällungsmethode mit schwefelsaurem Kali hergestellt worden ist. Dampft man eine concentrirte Lösung des Salzes immer weiter ab, so scheidet sich wasserleeres Salz als eine trockene Salzhaut oben auf ab. Diese Haut erneuert sich so oft, als man sie auf Seite schiebt, so dass man in dieser Art die ganze Menge des Salzes allmählig trocken machen kann. Das essigsaure Kali zieht das Wasser mit grosser Begierde an sich. Es lässt sich darum bei niederen Temperaturen gar nicht austrocknen, sondern zerfliesst sogar an der Luft zu einer Flüssigkeit und muss aus diesem Grunde in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Im noch heissen Zustande muss es eingefüllt werden. Die Hülse der Flaschen dürfen nicht zu enge sein, weil das Salz durch Klümpern die Oeffnungen verengert und nun das Aus- und Einfüllen sehr mühsam wird.

Das essigsaure Kali lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, wobei es zu einer öligen dunklen Flüssigkeit fliesst, die nach dem Erstarren sich ausdehnt, asbestartig krystallisirt und die oben über erstarrte Decke des Salzes mehrmal eruptionsartig durchbricht.

Das essigsaure Kali besteht aus 1 Atom Kali (47,2) und 1 Atom wasserleerer Essigsäure ($C_4H_5O_3 = 51$), hat also das Atomgewicht 98,2.

Es ist schon lange Zeit bekannt. Raimund Lullius hatte es aus Essig und Holzasche dargestellt, aber seine Mischung nicht erkannt, so wie es überhaupt öfter den alten Laboranten begegnete, ohne dass sie es festhielten.

Kali carbonicum crudum. Rohe Pottasche.

Cineres clavellati. Carbonas kalicus crudus.

Eine feste, salzige Masse, an der Luft zerfliessend, weisslich, von laugenhaftem Geschmacke, mit Säuren aufbrausend. Sie besteht aus Kali, Kohlensäure und Wasser, vermischt mit schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Kieselerde, Thonerde und Metalloxyden. Sie soll zum wenigsten 70 Procent kohlen-saures Kali enthalten. Sie wird an verschiedenen Orten, sowohl in Europa als Amerika, aus der Holzasche bereitet.

Die unorganische Natur bietet uns kein einziges Material dar, aus dem mit Vortheil kohlen-saures Kali gewonnen werden könnte, obschon ungeheure Mengen von Kali in Felsarten, namentlich im Feldspathe, enthalten sind. Nichtsdestoweniger rührt alles Kali, welches wir uns bis jetzt verschaffen konnten, aus der organischen Natur her. Erst in neuerer Zeit hat man grössere Mengen Kali aus dem Meerwasser dargestellt. Obgleich dasselbe eine verhältnissmässig nur sehr kleine Menge dieses Körpers enthält, so häuft sich derselbe bei der Concentration des Meerwassers zur Gewinnung von Kochsalz zu sehr grossen Mengen an, und wird daraus als ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium gewonnen, aus dem man durch chemische Operationen die anderen Kalisalze darstellen kann. Die obere Schicht der Erde, die sogenannte Dammerde, ist durch Zertrümmerung und Zerreibung von Felsen entstanden, und enthält in Gestalt von feinem Pulver oder kleinen Steinstückchen das Kali an Kieselsäure gebunden. Durch Verwitterung, welche Frost, Regen, Sonnenhitze bewirken, zerfallen die grösseren Stückchen in Staub, und dieser wird durch Wirkung von Wasser und Kohlensäure zersetzt. Die löslichen Bestandtheile werden von den

Wurzeln der Pflanzen aufgenommen, und in der Pflanze selbst niedergelegt. Nach der Verbrennung der Pflanzen bleiben diese Bestandtheile als Aschen zurück. In welcher Verbindung sie in der Pflanze, namentlich in der Holzfaser, enthalten sind, ist nicht genau bekannt.

Die Pflanzen haben je nach ihrer Natur eine specifische Anziehungskraft für einzelne Bestandtheile des Bodens. Einige nehmen mehr Kalisalze, andere Kalksalze, andere Kieselsäureverbindungen in sich auf. Dass diese Bestandtheile einen wesentlichen Antheil an dem Wachsthum und Leben der Pflanzen haben, ist, wenn auch durch unzählige Thatsachen des Ackerbaues schon längst bekannt, doch erst durch Liebig deutlich und unumwunden ausgesprochen und bewiesen worden.

Die Pflanzen unterscheiden sich sowohl durch die Menge der Aschen, welche sie geben, als auch durch die Zusammensetzung derselben. Die Stämme geben die wenigste Asche, mehr geben die Rinden und Blätter. Gesträuche geben mehr als Bäume, Kräuter mehr als Gesträuche, Blätter mehr als Stengel. Die Buche giebt 0,58, die Eiche 1,2, die Weinrebe 3,4, die gemeine Nessel 10,6, die gemeine Distel 4, das Farrenkraut 5 Procent Asche von der trockenen Pflanzensubstanz. An in Wasser löslichen Bestandtheilen sind in der Asche der Eiche 15 Proc., der Buche 24 Proc., der Linde 11 Proc., der Birke 16 Proc., der Fichte 14 Proc. enthalten.

Die erste Bearbeitung der Asche auf Pottasche geschieht von eigenen Fabriken, welche mit Vortheil nur in sehr holzreichen Gegenden, wie Russland, Illyrien, Amerika, angelegt werden können. In gutbewohnten Gegenden nimmt man nur die Asche, welche durch Verbrennung des Holzes zu anderen Zwecken erhalten worden ist. In holzreichen und schwachbewohnten Gegenden wird auch wohl das Holz eigens um die Asche zu gewinnen verbrannt. In allen Fällen wird die Holzasche zuerst mit Wasser ausgelaugt. Um hier nun wieder starke Flüssigkeiten zu erhalten und weniger Wasser beim Eindampfen verflüchtigen zu müssen, wird das Wasser successive auf mehrere Fässer, in denen sich die auszulaugende Asche befindet, aufgegossen. Der erste Auszug ist gewöhnlich so concentrirt, dass er für sich allein eingedampft werden kann; der zweite Auszug ist schon etwas dünner und wird auf das zweite Fass aufgegeben; der dritte Auszug des ersten Fasses ist sehr dünn, und wird erst auf das zweite, dann von diesem auf das dritte Fass aufgegossen. Nun wird das erste Fass entleert und mit neuer Asche gefüllt, dann der zweite und dritte Auszug des dritten Fasses und zum letzten Mal reines Wasser aufgegeben. Die ausgelaugte Holzasche enthält immer noch kohlen-saures Kali mit kohlen-saurem Kalk zu einem unlöslichen Salze verbunden, wodurch sich deren Dungkraft für Wiesen erklärt. In dieser Art ist jedes Fass dreimal ausgezogen, und die Lösungen sind alle so concentrirt, wie der erste Auszug aus einem frischen Fasse. Diese Flüssigkeiten werden nun in gusseisernen oder kupfernen Kesseln eingedampft. Entweder lässt man hierbei die schwer löslichen Salze, wie das schwefelsaure Kali, herauskristallisiren, in welchem Falle die Pottasche gehaltreicher wird, oder man dampft Alles zusammen ein, wo sie denn verhältnissmässig ärmer an Pottasche wird.

Die ersten Auszüge sind von unverbrannten Holzresten in der Asche, von den Kubeln und Fässern immer sehr braun gefärbt. Die erste rohe Salzmasse ist ebenfalls dunkelbraun gefärbt. Diese organischen Farbstoffe werden durch Verbrennen zerstört. Die erhaltene rohe Pottasche wird in Flammöfen auf einem ebenen Herde, über welchen die Flamme schlägt, unter Umarbeiten mit einer eisernen Krücke bis zum Glühen erhitzt, bis alles Wasser verjagt und die organische Materie verbrannt ist. In diesem Zustande wird die Pottasche in den Handel gebracht. Sie führt den Namen gebrannte, calcinirte Pottasche, *Cineres clavellati*.

Die rohe Pottasche ist sehr ungleich rein. Die meiste enthält lösliche und unlösliche Bestandtheile. Die löslichen sind kohlen-saures Kali, schwefel-saures Kali, kieselsaures Kali und Chlorkalium; die unlöslichen kohlen-saurer Kalk, Asche, Steinchen des Ofens. Einige Pottaschen sind ganz frei von unlöslichen Bestandtheilen, wie namentlich die illyrische Pottasche, welche eine schon halb gereinigte Pottasche, und besonders zum pharmaceutischen Gebrauch sehr nutzbar ist. Die amerikanische Pottasche enthält viel Aetzkali, sogar etwas Schwefelkalium; die deutsche enthält viel schwefel-saures Kali; die illyrische enthält b's zu 85 Proc. reines kohlen-saures Kali. Letztere ist blendend weiss, die amerikanische von Schwefelkalium oft gelb und röthlich, die deutsche hellgrün, graublau oder grünlich von mangansau-rem Kali. Da das reine kohlen-saure Kali ein sehr wasserbe-gieriges Salz ist, so theilt es diese Eigenschaft auch der Pottasche mit. Gute Pottasche zerfliesst leicht an der Luft. Erst wird sie feucht und klumperig, zuletzt aber verwandelt sie sich in eine flüssige Masse. Schlechte Pottasche wird nur feucht. Obgleich die Zerfliesslichkeit ein Zeichen der Güte der Pottasche ist, so wird man sich doch hüten, feuchte Pottasche zu kaufen, weil man nicht Wasser für Pottasche bezahlen will.

Um die Pottasche auf ihren Gehalt an reinem kohlen-sau-rem Kali zu prüfen, hat man verschiedene Methoden in Anwendung gebracht. Die directeste und am wenigsten von subjectiver Beurtheilung abhängige ist die Bestimmung des Verlustes an Kohlensäure, wenn man die Pottasche durch eine stärkere Säure zersetzt. Hierbei müssen nun die Bedingungen erfüllt werden, dass keine andere kohlen-saure Salze in der Pottasche enthalten sind, und dass das Kali als einfach kohlen-saures Salz und weder als Aetzkali, noch als doppelt oder anderthalb kohlen-saures Salz vorhanden ist.

Ausser der absoluten Reinheit der Pottasche kommt noch ihr Gehalt an Wasser zur Sprache. Er vermindert den Gehalt an wirklichem kohlen-sau-rem Kali, ist aber nicht als eine Verunreinigung anzusehen. Den Wassergehalt findet man durch einen Glühversuch. Man wägt etwas Pottasche in einem kleinen Platintiegel genau ab und bestimmt den Gewichtsverlust. Mit diesem Versuche kann man zugleich jede Vorbedingung erfüllen, alles in der Pottasche enthaltene Aetzkali und Schwefelkalium in einfach kohlen-saures Kali zu verwandeln.

Um dies zu erreichen, betröpfelt man die abgewogene Pottasche mit einer concentrirten Lösung von kohlen-sau-rem Ammoniak in dem Platintiegel selbst, dampft vorsichtig zur Trockne ab, und glüht nachher das Salz in schwacher Rothglühhitze. Das Gewicht des Rückstandes giebt nun die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile, worin die Pottasche nun im normalen Zustande als einfach kohlen-saures Kali enthalten ist. Wenn die Pottasche in Wasser ganz löslich ist, so kann man die gegläute Probe ohne weiteres zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure nehmen; ist sie dies aber nicht, so muss man sie in Wasser lösen und durch ein kleines Filtrum filtriren, dieses aber mit destillirtem Wasser genügend nachwaschen.

Man kann nun zur Bestimmung der austreibbaren Kohlensäure mit mehr oder weniger Genauigkeit sich anschicken. Besitzt man keine passende Apparate, so bedient man sich eines hohen Becherglases, welches man mit einer Glasplatte bedeckt. In das Becherglas bringt man die gegläute Pottasche, übergiesst sie mit einem gleichen oder doppelten Gewichte destillirten Wassers und stellt das Glas auf eine gute Wage. Daneben stellt man ein mit gutem Ausgusse und gläsernem Stöpsel versehenes Glas, welches eine mehr als zur vollständigen Zersetzung der Pottasche nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält. Man bringt nun die Wage durch Tara in's Gleichgewicht. Nun giesst man aus dem kleinen Glase, welches die Säure enthält, allmählig in das grosse Becherglas, welches die Pottasche enthält, indem man die bedeckende

Glasplatte nur wenig zur Seite schiebt. Man Sorge dafür, dass sich das Ganze nicht zu sehr erwärme, damit keine Wasserdämpfe verflüchtigt werden. Wenn bei gutem Schütteln und frischen Zusätzen von Säure kein Aufbrausen mehr entsteht, so ist die Zersetzung beendigt. Nachdem man die Glasplatte eine kurze Zeit abgehoben und das Glas in der Luft bewegt hat, um die gasförmige Kohlensäure daraus zu vertreiben, werden beide Gläser wieder auf die Wage gebracht und der Gewichtsverlust, welcher in Kohlensäure besteht, genau bestimmt. Das reine kohlensaure Kali besteht aus 1 Atom Kali (47,2) und 1 Atom Kohlensäure (22). Es hat also das Atomgewicht 69,2. Diese 69,2 kohlensaures Kali enthalten 22 Theile Kohlensäure, oder 100 kohlensaures Kali enthalten 31,8 Kohlensäure. Chemisch reines kohlensaures Kali kann also bei dieser Operation nur 31,8 Procent seines Gewichtes an Kohlensäure verlieren. Ein unreines wird um so weniger verlieren, je weniger kohlensaures Kali es enthält. Kennt man nun den Verlust irgend eines bestimmten Gewichtes Pottasche an Kohlensäure, so kann man daraus leicht den Gehalt an reinem kohlensaurem Kali berechnen. 31,8 Kohlensäure entsprechen 100 kohlensaurem Kali, also eine gefundene Menge Kohlensäure entspricht nach einer einfachen Proportion dieser oder jener Menge kohlensauren Kalis. Man hat also den Verlust an Kohlensäure mit 100 zu multipliciren und das Product mit 31,8 zu dividiren. Der Quotient zeigt die Procente an reinem kohlensaurem Kali an.

Um dieser letzteren Rechnung überhoben zu sein, kann man gerade eine solche Menge Pottasche nehmen, dass, wenn sie reines kohlensaures Kali wäre, gerade 100 Theile Kohlensäure daraus frei werden müssten. Die Frage ist also einfach, welche Menge von reinem kohlensaurem Kali enthält 100 Theile Kohlensäure.

31,8 Kohlensäure sind in 100 kohlensaurem Kali enthalten, also sind 100 Kohlensäure in x kohlensaurem Kali enthalten.

$$\begin{aligned} 31,8 : 100 &= 100 : x \\ x &= \frac{100 \cdot 100}{31,8} = 314. \end{aligned}$$

Nimmt man also 314 Gewichtseinheiten kohlensaures Kali in Arbeit, so entspricht jede Gewichtseinheit entweichender Kohlensäure einem Procente reinen kohlensauren Kalis. Als Gewichtseinheit passt sich sehr gut das Centigramme, in welchem Falle 314 Centigramme oder 3,14 Gramme Pottasche abzuwiegen sind. Sollte die Wage nicht sehr empfindlich sein, so nimmt man die doppelte Menge Pottasche oder 6,28 Gramme, in welchem Falle man auch doppelt so viel Procente erhält, und sie also mit 2 dividiren muss.

Die Verbesserungen dieser Methode bestehen wesentlich darin, dass man zwei Fehlerquellen ausschliesst, die sich glücklicher Weise zum Theil compensiren. Das kohlensaure Gas entweicht in einem etwas feuchten Zustande. Der Gewichtsverlust ist deshalb etwas grösser, als er sein sollte. Dagegen bleibt in der Flüssigkeit etwas Kohlensäure aufgelöst, und der Gewichtsverlust ist dadurch etwas zu gering. Gerade weil sich diese beiden Fehler zum Theil aufheben, ist diese einfache Methode zu solchen Bestimmungen genügend genau.

Man vermeidet den ersten dieser Fehler dadurch, dass man die Zersetzung der Pottasche in einem Kölbchen vornimmt, in dessen Korke eine Chlorcalciumröhre angebracht ist. Indem das feuchte Gas durch diese Röhre geht, setzt es seinen Wassergehalt an das Chlorcalcium ab. Den zweiten Fehler hebt man dadurch auf, dass man durch Erwärmen von aussen die Kohlensäure aus der Flüssigkeit austreibt und durch Ansaugen an der Chlorcalciumröhre aus dem Kölbchen entfernt. Zu gewöhnlichem alkalimetrischem Versuche ist die einfachere Methode genau genug.

Eine andere und ältere Methode, den Gehalt an kohlen saurem Kali zu ermitteln, besteht darin, dass man die Menge einer Säure von bestimmtem Gehalt (Titre, davon titriren) misst, welche zum Sättigen einer gewogenen Menge kohlen sauren Kalis nothwendig ist. Diese Methode hatte in ihrer bisherigen Gestalt wesentliche Mängel. Es war nämlich wegen Bildung von doppelt kohlen saurem Kali nicht möglich, deutlich den Uebergang der blauen Lackmustinctur in roth zu erkennen, so dass man bei dem allmählichen Uebergehen der Farbe zuletzt unsicher blieb, ob man nicht zuviel Probesäure zugesetzt habe.

Ich habe diesen und noch einige andere Uebelstände durch ein von mir verbessertes Verfahren ganz beseitigt.

Ich stelle eine Probesäure dar, welche von selbst ganz richtig ist und keiner weiteren Prüfung bedarf, indem ich krystallisirte Kleesäure, welche immer 3 At. Wasser enthält, in Wasser löse. Diese Lösung ist unveränderlich, sie schimmelt nicht und verliert nichts durch Verflüchtigung. Ich nehme 1 Atom oder 63 Grm. Kleesäure und löse sie in destillirtem Wasser auf, bis die Lösung bei 14° R. genau das Volum eines Liters einnimmt. Von dieser Lösung von 1000 Cub.-Cent. sättigen 100 Cub.-Cent. genau $\frac{1}{10}$ Atom eines jeden alkalischen Körpers. Wiege ich nun $\frac{1}{10}$ Atom des fraglichen Körpers ab, so sind die zum Sättigen verbrauchten Cubik-Centimeter genau die Procente an chemisch reinem Alkali, von dem $\frac{1}{10}$ Atom abgewogen wurde. Um aber dies genau sehen zu können, bedarf man einer Aetznatronflüssigkeit, welche ebenso stark ist wie die Kleesäurelösung, d. h. welche ein gleiches Volum Kleesäurelösung genau sättigt. Diese Flüssigkeit stellt man sich durch Probiren dar, nach Methoden die an einem andern Ort genau beschrieben werden sollen. Zu dem kohlen sauren Alkali setze man nun, nach Zusatz von Lackmustinctur, einen entschiedenen Ueberschuss von Kleesäure und erhitze zum Kochen, dass sich alle Kohlensäure verflüchtigt. Nun gebe man aus einer Handpipette Aetznatron hinzu, bis die rothgewordene Flüssigkeit plötzlich blau wird. Die verbrauchten Cub.-Cent. Aetznatron ziehe man von den verbrauchten Cub.-Cent. Kleesäure ab, und der Rest giebt genau den Gehalt an Procenten von chemisch reinem kohlen saurem Kali.

Von diesem Alkali hat man 6,92 Grm., von trockenem kohlen saurem Natron 5,32 Grm. abzuwiegen, um direct Procente zu erhalten. Die Gestalt und Anwendung der einzelnen Instrumente muss an anderen Stellen gelehrt werden.

Kali carbonicum depuratum. Gereinigte Pottasche.

Kali carbonicum e cineribus clavellatis. Carbonas kalicus e cineribus clavellatis.

Nimm: Rohe Pottasche einen Theil,
giesse darauf

zwei Theile kaltes gemeines Wasser.

Stelle es unter öfterem Umrühren eine Zeit lang hin. Die filtrirte Flüssigkeit soll in einem polirten eisernen Kessel zur Trockne verdampfen, dann in

einem gleichen Gewichte kalten gemeinen
Wassers

aufgelöst, nach der Lösung filtrirt und zur Trockne eingedampft werden.

Die noch warme Salzmasse bringe in ein erwärmtes gläsernes Gefäss, verschliesse wohl und bewahre darin auf.

Es soll ein grobes, blendend weisses Pulver sein, von Kieselerde und Thonerde, so wie von fremdartigen Salzen und Metallen, soviel wie möglich, frei.

Die obige Vorschrift ist nicht auf der Höhe der Zeit, nachdem die Erfahrung leichte Mittel an die Hand gegeben hat, einige der gemeinsten Verunreinigungen der Pottasche daraus zu entfernen. Zunächst giebt es zwei verschiedene Methoden die rohe Pottasche aufzulösen. Nach der einen wendet man kaltes Wasser an, nach der andern wird die Lösung durch Sieden bewirkt. Offenbar liegt der kalten Ausziehung die Absicht zu Grunde, das schwefelsaure Kali nicht mit aufzulösen. Allein dieser Zweck wird nicht erreicht, weil man, um alles kohlen-saure Kali auszuziehen, zuletzt verdünnte Flüssigkeiten abgiessen muss. Auf diese Weise gelangt demnach immer eine bedeutende Menge schwefelsaures Kali in das Präparat, oder es bleibt viel kohlen-saures Kali in dem Rückstande sitzen.

Bei der Lösung der Pottasche in heissem Wasser gelangt man mit einer weit kleineren Menge Wasser zur vollständigen Lösung und Ausziehung des kohlen-sauren Kalis, indem man nur den viel kleineren Rest der ganz unlöslichen Bestandtheile auszuwaschen hat. Das schwefelsaure Kali kommt dadurch ganz in Lösung. Allein dieser Umstand ist unbedeutend, da man es sehr leicht wieder aus der Lösung abscheiden kann. Das schwefelsaure Kali ist nämlich in einer Lösung von reinem und kohlen-saurem Kali weit schwerer löslich, als in reinem Wasser, und man hat also nur die Lösung bedeutend einzuengen und der Krystallisation zu überlassen, um es fast alle wieder auszuschcheiden. Indem es nun in grösseren Krystallen und festen Krusten sich ausscheidet, lässt sich die Lösung des kohlen-sauren Kalis weit leichter und vollständiger davon trennen, als bei der kalten Ausziehung, wo es einen Schlamm bildet und das kohlen-saure Kali einschliesst.

Man verfährt demnach zweckmässig am besten in der folgenden Art. Man löse die rohe Pottasche in dem doppelten Gewichte reinen Wassers durch Kochen in einem eisernen, oder bei genügender Vorsicht, porcellanen Gefässe auf, und bringe die Lösung mit einer gehenkten Tasse auf ein flaches Filtrum von starkem weissem Filtrirpapier. Wenn sie durchgelaufen ist, spüle man mit wenig Wasser nach. Die klare Lauge verdampfe man in einem eisernen oder porcellanen Gefässe, bis sie sehr stark concentrirt ist. Man kann unmöglich die richtige Concentration im voraus oder im allgemeinen bestimmen, weil der Gehalt der Pottasche im kohlen-sauren Kali so schwankend ist. Man bemerkt schon während des Kochens stossweises Aufkochen auf dem Boden der Pfanne, oder sieht ein weisses hartkörniges Salz sich ausscheiden. Nun stellt man die Lauge an einen möglichst kalten Ort und lässt sie dort mehrere Tage stehen. Wenn das ganze Salz sehr hart und fast sandartig ist, so besteht es grösstentheils aus schwefelsaurem Kali. Ist auch kohlen-saures Kali mit heraus krystallisirt, so erkennt man dies in den weichen, lockeren, plattenförmigen Krystallen und an der grossen Löslichkeit in wenig zugesetztem kaltem Wasser. Ueberhaupt fordert diese Arbeit Erfahrung und Tact. Wenn kohlen-saures Kali mit heraus krystallisirt, so ist die überstehende Lauge chemisch rein von schwefelsaurem Kali. Löst man das kohlen-saure Kali in zugesetztem Wasser auf, so kann man nicht verhindern, dass auch bemerkbare Mengen von schwefelsaurem Kali wieder in die Lösung übergehen, welche nur auf dieselbe Weise wieder herausgeschafft werden könnten, was zu sehr in's Weite führt. Zwischen beiden Klippen muss man hindurch schwimmen, um entweder ein schwefelsäurefreies Salz mit grossem Verluste oder ein etwas schwefelsäurehaltiges in grösserer Menge zu erhalten.

Nachdem das schwefelsaure Kali grösstentheils entfernt ist, stecken noch zwei Verunreinigungen in ziemlich bedeutender Menge in der Pottasche, nämlich kiesel-saures Kali und Chlorkalium. Um auch diese zu entfernen, dampft man die Lauge ferner ein, bis sie trübe wird und nach dem Erkalten zum grössten Theile krystallisirt. Bei der überwiegenden Menge des kohlen-sauren Kalis krystallisirt von diesem das meiste heraus, und das Chlorkalium, von dem nur eine kleinere Menge vorhanden ist, so wie das kiesel-saure Kali, welches ganz unkrystallisirbar ist, bleiben in der Mutterlauge gelöst. Man bringt nun die Krystalle mit einem Spatel auf einen Trichter und lässt gut abtröpfeln. Wenn nichts mehr abfließt, bringt man die Krystalle in eine Porcellanschale und trocknet sie auf freiem aber schwachem Kohlenfeuer vorsichtig zur staubigen Trockne ein. Will man das Salz aber noch reiner darstellen, so löst man die Krystalle noch einmal in wenig heissem Wasser auf, lässt zum zweitenmal krystallisiren und trocknet erst jetzt nach dem Abtröpfeln ein. Dabei ist aber immer im Auge zu behalten, dass man nur gereinigte und nicht chemisch reine Pottasche darstellen will. Je reiner das Salz wird, desto weniger erhält man, weil in jeder Mutterlange neben dem kiesel-sauren Kali auch viel kohlen-saures Kali aufgelöst bleibt. Durch öfteres Eindampfen der Mutterlauge erhält man sie so reich an Kieselerde, dass sie beim Versetzen mit starker Salzsäure vollkommen zu Kieselgallerte geseht. Diese Methode, das kohlen-saure Kali durch Krystallisation zu reinigen, rührt von Mayer (Poggendorff's Annalen der Ph. und Ch. 46, 651) her und ist eine wesentliche Verbesserung, indem sie den unangenehmsten Bestandtheil der rohen Pottasche, die Kieselerde, auf eine leichte Weise zu entfernen erlaubt. Die Kieselerde scheidet sich nämlich aus der Lösung der gereinigten Pottasche mit der Zeit immer in Flocken und regenbogenfarbig schillernden Plättchen aus, wodurch man genöthigt wird, die Lösung sehr oft zu filtriren, und dennoch immer Flocken im Standgefässe findet. Ebenso schied sich beim Eintrocknen einer kiesel-erdehaltigen Lauge bei gelindem Feuer immer etwas Kieselsäure aus, welche beim Auflösen die Flüssigkeit trübte. Man hatte sich in Folge dieser Beobachtung schon früher dazu verstanden, durch öfteres Auflösen und Wiedereindampfen das Salz grösstentheils von der Kieselsäure zu befreien, war aber mit vieler Mühe auf diesem Wege nur unvollkommen zum Ziele gelangt. Es ist demnach als ein sehr glücklicher Griff zu betrachten, das Verfahren der meisten Pharmacopoen, wonach die Lauge als der Sitz des reinen kohlen-sauren Kalis betrachtet wurde, gerade umzukehren und die Lauge wegzulassen, während die heraus krystallisirten Salze genommen wurden. Durch ein etwas stärkeres Eindampfen, als früher, wurde das Verfahren gerade im umgekehrten Sinne brauchbar.

Die Angabe, als könne man durch Behandeln mit Kohlenpulver die Kieselerde entziehen, hat sich nicht bestätigt.

Das gereinigte kohlen-saure Kali enthält immer noch Chlorkalium. Bei der Darstellungsmethode ohne Krystallisation enthält es, nach Mayer, 1,6 bis 1,8 Proc. Chlorkalium, nach der neueren Methode aber nur 1,1 Proc. Bei einer zweiten ähnlichen Operation lässt sich ein noch grösserer Antheil ausscheiden.

Das schwefelsaure Kali lässt sich ganz oder wenigstens bis auf eine unmerkliche Spur entfernen.

Der Wassergehalt ist sehr ungleich und hängt von der Stärke des Feuers ab, bei welchem das Präparat ausgetrocknet, oder von dem dichten Schlusse unter dem es aufbewahrt wurde.

Man prüft das gereinigte kohlen-saure Kali in der folgenden Art.

Wenn es äusserlich als gut beschaffen erkannt ist, löst man eine kleine Menge in destillirtem Wasser auf, und übersättigt sie mit reiner Salpetersäure, wobei das kohlen-saure Gas mit Heftigkeit entweicht. Ein Theil dieser Lösung wird mit Chlorbaryum versetzt. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt einen

entsprechenden Gehalt an schwefelsaurem Kali. Ein anderer Theil wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wodurch sich der Chlorgehalt, der niemals fehlt, durch die Stärke der Fällung bezeichnet.

Ein dritter Theil wird zur Trockne verdampft und in destillirtem Wasser wieder gelöst. Kieselerde bleibt alsdann ungelöst zurück, wenn sie darin enthalten war.

Endlich übersättigt man einen Theil der Lösung mit Ammoniak und fügt ein kleesaures Salz hinzu, wodurch ein Gehalt an Kalk entdeckt wird, wenn solcher vorhanden ist. Auch kann man das frische Salz mit Essigsäure sättigen und dann ein kleesaures Alkali zusetzen.

Phosphorsaures Kali findet man, wenn man mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt und die Kohlensäure wegekocht, dann mit Ammoniak neutralisirt und eine Lösung von Chlorcalcium zusetzt. Ein flockiger Niederschlag zeigt alsdann Phosphorsäure an.

Bei einem Präparate, welches auf chemische Reinheit keine Ansprüche macht, wird bloss das Mehr oder Minder einer Reaction beurtheilt.

Man bewahrt das gereinigte kohlensaure Kali in Flaschen auf, welche sehr gut verstopft sind.

Kali carbonicum purum. Reines kohlensaures Kali.

Kali carbonicum e Tartaro. Alkali vegetabile aëratum. Sal Tartari.
Carbonas kalicus e Tartaro. Weinstein Salz.

Nimm: Gepulverten gereinigten Weinstein drei Pfund,
gereinigten Salpeter ein und ein halbes Pfund.

Nachdem sie einzeln getrocknet sind, mische sie und bringe sie in einen hinreichend weiten eisernen Grapen, so dass sie die Gestalt eines Kegels haben. Dann zünde das Gemenge mit Hülfe einer brennenden Kohle an der Spitze des Kegels an und siehe darauf, dass nach geschehener Verpuffung kein Theilchen von der Gluth unberührt bleibe. Nachdem die entstandene kohlige Masse vollkommen erkaltet ist, so giesse darauf

zwei Pfund kaltes destillirtes Wasser
und stelle, unter öfterem Umrühren, eine Zeit lang hin. Filtrire darauf ohne auszuwaschen, und verdampfe die farblose Flüssigkeit in einem blank geschauerten eisernen Gefässe zur Trockenheit. Den noch heissen Rückstand zerreibe und bringe ihn sogleich in ein erwärmtes gläsernes Gefäss, in welchem er unter gutem Verschlusse aufbewahrt werde.

Es sei ein gröbliches, blendend weisses, an der Luft leicht zerfliessliches Pulver, in gleichen Theilen Wasser löslich, von Chlorkalium und Thonerde so viel als möglich, von Metallen, mit Ausnahme einer sehr kleinen Menge Eisen, ganz frei.

Die obige Methode ist für pharmaceutische Zwecke vollkommen zweckmässig zu nennen. Man soll die Abbrennung des Gemenges nicht in zu kleinen Mengen vornehmen, weil sich sonst leicht etwas der Glühung entzieht, auch nicht

in zu grossen, indem dadurch die Hitze zu stark steigt, wodurch Kali mit den Dämpfen weggeschleudert wird. Am zweckmässigsten bedient man sich eines gusseisernen Grapens, um die Deflagration vorzunehmen. Die Menge der Pharmacopoe ist ganz zweckmässig. Will man mehr machen, so sticht man den lockern kohligen Kuchen aus dem Grapen heraus und wiederholt die Arbeit mit einer neuen Menge. Den Grapen kann man während des Verglühens mit einem gusseisernen Deckel bedecken. Das Gemenge lässt sich mit einem stark glühenden Stücke Eisen entzünden. Am Anfang versagt die Entzündung oft einigemal, dagegen schreitet sie nachher, wenn die Gluth etwas gewachsen ist, ohne Unterbrechung fort. Die ausgebrannte Masse ist ein lockeres, nur leicht zusammenhängendes schwarzgraues Skelett, welches beim Bespritzen oder Begiessen mit Wasser stark zusammensinkt. Ehe man die Auslaugung vornimmt, hat man sich zu überzeugen, ob die ganze Masse vollkommen durchgebrannt ist, und ob nicht am Rande oder am Boden halbverkohlte Theile sich befinden, welche beim Auflösen unter dem Einfluss des kohlen-sauren Kalis der Flüssigkeit eine braune Farbe ertheilen. Um dies in jedem Falle zu vermeiden, ist das Zweckmässigste, schon während des Abbrennens oder gleich nachher den Boden der Pfanne bis zum Glühen zu erhitzen, wodurch die sonst durch die Kälte des Gefässes der Verbrennung entgehenden Theile ebenfalls vollständig zersetzt werden. Man zerreibt nun die kohlige Masse mit destillirtem Wasser und bringt alles auf ein Filtrum, auf welchem man die Kohle durch Bespritzen mit destillirtem Wasser auswäscht. Die ablaufende Flüssigkeit fängt man in einer porcellanen Schale auf, dampft sie auf gelindem freiem Feuer zur staubigen Trockne ein und bringt die pulverige Masse noch warm in ein gläsernes Gefäss, welches dicht zu verschliessen ist.

Unter *Tartarus depuratus* versteht die Pharmacopoe unstreitig hier denjenigen, der nach Seite 243 des lat. Textes von Kalk gereinigt und zum *usus pharmaceuticus* bestimmt ist. Unter der Voraussetzung, dass dieser wirklich genommen ist, enthält die ausgelaugte Weinstinkohle keinen oder nur eine sehr kleine Menge von kohlen-saurem Kalke, und braust deshalb, mit Säuren übergossen, nur wenig oder gar nicht auf. Imgleichen enthält die Lösung keinen Kalkgehalt und kann in dieser Beziehung ohne Weiteres eingedampft und fertig gemacht werden.

Hat man aber käuflichen Weinstein zur Bereitung des kohlen-sauren Kalis angewendet, so braust die ausgelaugte Weinstinkohle mit Säuren lebhaft auf, und die Lösung des Salzes enthält ebenfalls Antheile von Kalk. Derselbe wird jedoch darin nicht direct durch Zusatz von kleesauren Salzen angezeigt, sondern erst wenn man das kohlen-saure Kali mit Essigsäure neutralisirt hat. Man stellt deshalb die Prüfung auf Kalk am besten in der Art an, dass man das Salz mit Essigsäure zersetzt, nun noch etwas eindampft, und alsdann die Lösung eines kleesauren Salzes zusetzt. Diese Erscheinung ist sonderbar und scheint folgende Erklärung zuzulassen.

Wenn man reines Chlorcalcium mit überschüssigem kohlen-saurem Kali fällt, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit namhafte Spuren von Kalk, indem der frisch gefällte kohlen-saure Kalk ungleich löslicher als der bereits erhärtete oder geglühte ist. In dieser Lösung ist kohlen-saurer Kalk mit kohlen-saurem Kali zu einer löslichen Verbindung vorhanden, und in dieser Verbindung ist das kohlen-saure Kali der basischere, der kohlen-saure Kalk der mehr saure Bestandtheil. Soll aber ein Kalksalz durch ein kleesaures Salz zersetzt werden, so muss der Kalk in derjenigen basischen Stellung darin vorhanden sein, in welche er bei der neu zu bildenden Verbindung, dem kleesauren Kalke, eintreten soll. In der obigen Verbindung ist er aber als saurer Bestandtheil vorhanden, und er kann deshalb mit dem kleesauren Salze, gegen dessen Säure

er nur die Rolle einer Basis übernehmen kann, nicht in wechselseitige Zersetzung übergehen. Ganz in derselben Art werden nur diejenigen Chlorverbindungen von Silbersalzen zu Chlorsilber gefällt, in denen das Chlor bereits vorher in derjenigen Stellung vorhanden ist, in welcher es nachher im Chlorsilber existiren soll. Aus diesem Grunde werden Chlorkohlenstoff, chlorsaure Salze, Chlorphosphor, sogenanntes Chloräthyl mit Silbersalpeter nicht gefällt. Schwefelkalium giebt mit Bleisalzen Schwefelblei, dagegen schwefelsaures Kali giebt schwefelsaures Bleioxyd. So wie der Schwefel im Schwefelkalium und im schwefelsauren Kali sich in einer ganz verschiedenen Rolle befindet, so auch in den neuen Zersetzungsproducten.

Im vorliegenden Falle wird die Doppelverbindung von Kalk und Kali, durch die Essigsäure, welche gegen beide eine entschiedene Säure ist, zerstört. Der Kalk tritt gegen die Essigsäure in die basische Rolle, und kann nun mit der Kleesäure, gegen welche er eine ähnliche Stellung einnimmt, in Verbindung treten.

Man hat verschiedene Vorschläge gemacht, um diesen kleinen Gehalt an Kalk, der freilich auf die medicinische Anwendung des Präparats ohne alle Bedeutung ist, zu entfernen. Wackenroder hat schon 1837 (Annal d. Pharm. Bd. 24, S. 21) das Eindampfen und Wiederauflösen empfohlen, wobei ein Theil des Kalkes unlöslich zurückbleibt. Derselbe giebt (Archiv d. Pharm. 49, 281) an, dass sich der kohlensaure Kalk dann vorzüglich auflöse, wenn bereits das meiste kohlensaure Kali ausgewaschen sei, und empfiehlt die Weinsteinkohle im zerbröckelten und befeuchteten Zustande eine Zeit lang an die Kellerluft auszusetzen und dann mit heissem Wasser auszulaugen, weil die Abscheidung des Kalkes durch das Hinzutreten von Kohlensäure, entsprechend der oben gegebenen Erklärung, beschleunigt würde. Ebenfalls bringt er in Vorschlag, beim Auslaugen ein wenig kohlensaures Ammoniak zuzusetzen. Durch beide Verfahrensarten muss aber eine gewisse Menge doppelt kohlensaures Kali gebildet werden, dessen Zerstörung eine nachherige starke Erhitzung oder Glühung nothwendig machen würde. Dieselbe empfiehlt (Archiv. d. Pharm. 49, 280), die Weinsteinkohle mit heissem Wasser zu digeriren, dann abzufiltriren und mit heissem Wasser weiter auszulaugen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung soll sich nicht weiter trüben. Allein es ist kein Versuch mit kohlensaurem Kali und Essigsäure gemacht worden, um die wirkliche Abwesenheit des Kalkes zu beweisen.

Da dieser Kalkgehalt unter allen Umständen sehr gering ist, und, wie erwähnt, in medicinischer Beziehung ganz unerheblich, so ist die fernere Frage seiner Entfernung und Abscheidung nur eine rein wissenschaftliche. In der That ist die Darstellung eines chemisch reinen kohlensauren und ätzenden Kalis eine der schwierigsten Arbeiten in der praktischen Chemie, und man hat schon behufs chemischer Zwecke die Zersetzung von schwefelsaurem Kali durch Aetzbaryt in Anwendung gebracht. Zu solchen kostspieligen Mitteln giebt der pharmaceutische Gebrauch allerdings keine Veranlassung. Um sich ein reines kohlensaures Kali zu chemischen Zwecken darzustellen, erlaube ich mir einen Vorschlag, den ich durch Erfahrung bestätigt gefunden habe. Man stelle das *Kali carbonicum purum* aus der Lauge, wie sie nach der Vorschrift dieses Artikels erhalten wird, durch Krystallisation dar. Die fremden Bestandtheile, Kalk, Chlor, Kieselerde, sind in so kleiner Menge vorhanden, dass sie sämmtlich in der Mutterlauge bleiben. Es ist die verhältnissmässig viel grössere Menge des kohlensauren Kalis, welche es zwingt, aus einer übersättigten Lauge sich in reinem Zustande auszuschcheiden. Die übrigen Bestandtheile finden in der Mutterlauge Wasser genug, um gelöst zu bleiben. Die Mutterlauge giebt ein noch sehr reines *Kali carbonicum depuratum*. Durch die erste Krystallisation und

Abtröpfelung wird Kalk und Kieselerde vollständig entfernt, das Chlor grösstentheils. Durch Wiederauflösen in sehr wenig heissem Wasser und eine zweite Krystallisation wird auch dieses vollständig beseitigt. Dieses Verfahren besteht demnach einfach in der Vereinigung der Methoden dieses und des vorhergehenden Artikels. Obschon das Product viel weniger ist, als wenn man diese Operation nicht vorgenommen hätte, so ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass der Abfall ebenfalls nutzbar verwendet wird.

Von anderen Methoden, reines kohlensaures Kali darzustellen, ist noch Folgendes zu bemerken. Man hat das Glühen des reinen Weinstein's dem Verpuffen von Salpeter und Weinstein aus dem Grunde vorgezogen, weil durch den Salpeter leicht Chlormetalle in das Präparat gelangen. Dieser Einwurf ist richtig, wenn man von gemeinem Salpeter spricht, und es würde das Präparat zu hoch zu stehen kommen, wenn man mit Silbersalpeter gereinigten Salpeter anwenden wollte. Ich werde jedoch unter *Kali nitricum depuratum* eine Methode beschreiben, den Salpeter ohne Anwendung von Silber centnerweise in chemisch reinem Zustand darzustellen. Unter Anwendung dieses Salpeters wird kein Chlormetall in's Präparat gebracht, und der gereinigte Salpeter ist immer noch viel wohlfeiler als die gewöhnlichen *Crystalli Tartari*. Da nun auch die Verpuffung ungleich leichter geschieht, als die vollständige Glühung von reinem Weinstein, so ist unbedenklich für pharmaceutische Zwecke die Methode der Pharmacopoe vorzuziehen, und auch für chemische, wenn man die Krystallisation darauf folgen lässt.

Eine Verpuffung des Salpeters mit Kohlenpulver, wodurch das sogenannte *Nitrum fixum* erhalten wurde, ist ungleich weniger zweckmässig. Die Masse enthält immer salpetrigsaures Kali und Cyankalium, ferner wird durch die Holzkohle schwefelsaures Kali, Kalk, kieselbares Kali und Chlorkalium hinzugebracht.

Das Glühen von reinem essigsaurem Kali, welches durch Füllen mit essigsaurem Baryt und essigsaurem Silberoxyde gereinigt worden wäre, giebt auf jeden Fall ein viel theureres Präparat, abgesehen davon, dass ein Gehalt von Baryt nicht ganz vermieden werden könnte. Wollte man aber zum essigsauren Kali schon das *Sal Tartari* anwenden, so wäre dies ein ganz lächerlicher Umweg, welcher die Arbeit noch mehr vertheuern würde. Ebenso unzweckmässig ist es, kleeaures und doppelt kohlensaures Kali anzuwenden. Theils sind diese Methoden zu kostspielig, theils auch schützen sie nicht gegen Verunreinigungen.

Das reine kohlensaure Kali wird wie das vorige Präparat auf seine Verunreinigungen geprüft. Cyankalium findet man, wenn man eine gemischte Auflösung eines Eisenoxydul- und Oxydsalzes hinzufügt, und alsdann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es zeigt sich alsdann eine blaue Färbung oder ein Niederschlag von Berlinerblau.

Bei dieser Gelegenheit wäre noch des doppelt kohlen-sauren Kalis zu erwähnen, welches zwar nicht in der Pharmacopoe aufgenommen ist, dagegen hier und dort noch in der Pharmacie besonders zu Saturationen angewendet wird. Man stellt es am besten nach der Wöhler'schen Methode dar. Man verkohlt Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die erkaltete kohlige Masse mit wenig Wasser, bringt es in ein passendes Gefäss, und leitet kohlen-saures Gas bis zur Sättigung hinein. Da sich hierbei die Masse bedeutend erhitzt, so ist es zweckmässig, das Absorptionsgefäss mit kaltem Wasser zu umgeben. Wenn keine Absorption mehr stattfindet, nimmt man die Masse heraus und laugt sie mit lauwarmem Wasser von 48° R. (60° C.) aus. Hat man hiervon keine zu grosse Menge genommen, so schießt sogleich eine bedeutende Menge des Salzes an. Die Mutterlauge lässt man zu fernern Krystallisationen an einem

mittelwarmen Platze des Trockenofens verdunsten. Die letzte Mutterlange verwendet man zu *Kali aceticum*, *Kali tartaricum*, oder nach dem Glühen als *Kali carbonicum*.

Statt des geglühten Weinstens wendet man auch ein geglühtes Gemenge aus 3 Thln. gereinigtem kohlen saurem Kali und 1 Thl. Stärke, die man mit Wasser vorher gekocht hat, an. Die fremden Salze werden durch Krystallisation entfernt. Das reine kohlen saure Kali besteht aus 1 At. Kali (47,2) und 1 At. Kohlensäure (22), hat also das Atomgewicht 69,2. Das krystallisirte doppelt kohlen saure Kali besteht aus 1 At. Kali (47,2), 2 At. Kohlensäure (44) und 1 At. Wasser (9), hat also das Atomgewicht 100,2.

In Betreff der Geschichte der Kenntniss der Alkalien ist auf Kopp's Geschichte der Chemie, 4. Bd., S. 3, zu verweisen.

Kalium chloricum crudum. Rohes chlor saures Kali.

Kali muriaticum oxygenatum crudum. *Kali oxymuriaticum crudum.*

Chloras kalicus crudus. Rohes oxydirtes salz saures Kali.

Ein Salz in schuppigen, weissen, glänzenden Krystallen, in sechszehn Theilen kalten und zwei Theilen siedenden Wassers löslich, mit Schwefel erhitzt oder gestossen verpuffend. Es besteht aus Kali und Chlorsäure, mit Chlorkalium mehr oder weniger vermischt. Es wird in chemischen Fabriken bereitet.

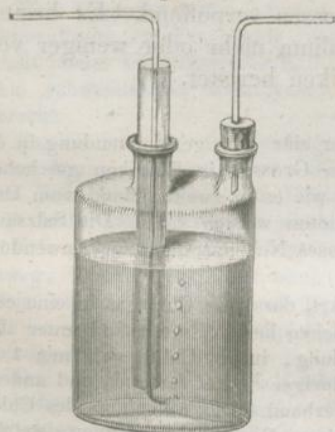
Die Bereitung dieses Salzes, welches nur eine geringe Verwendung in der Pharmacie findet, kann vorthellhaft nur im Grossen in Fabriken geschehen. Selbst da ist es noch schwierig zu erklären, wie es in zweiter Hand vom Droguisten zu 12 — 15 Sgr. per Pfund angeboten werden kann. Die Salzsäure muss dabei unstreitig als ein ganz werthloses Nebenproduct zur Anwendung kommen.

Früher bereitete man das Salz in der Art, dass man Chlorgas in eine concentrirte Lösung von kohlen saurem Kali streichen liess. Es entstand unter allen Umständen zuerst eine bleichende Verbindung, indem Chlor sich mit 1 At. Sauerstoff von dem 1 At. Kali zu unterchloriger Säure verband, und anderer Seits 1 At. Kalium sich mit 1 At. Chlor verband. Die Affinitäten des Chlors zu Sauerstoff und Kalium treten hier zu diesem Resultate zusammen, welches vor jeder Affinität allein nicht hervorgebracht werden könnte. Durch die fortgesetzte Einwirkung des Chlors, besonders unter Einwirkung der Wärme, findet eine fernere Zersetzung Statt, indem 3 Atome unterchlorigsaures Kali ($3\text{ClO} + 3\text{KO} = \text{ClO}_3 + \text{KO} + 2\text{ClK}$) in 1 Atom chlorsaures Kali und 2 At. Chlorkalium zerfallen. Da aber schon durch die Bildung von 3 At. unterchlorigsaurem Kali 3 At. Chlorkalium gebildet worden sind, so ist das Endresultat, dass auf 1 At. chlorsaures Kali, welches 5 At. Sauerstoff in der Säure enthält, 5 At. Chlorkalium gebildet worden sind. Es wird also nur $\frac{1}{6}$ von dem angewendeten Kalisalz in der neuen Verbindung erhalten, und $\frac{5}{6}$ des Kalisalzes werden in ein ganz werthloses Product, das Chlorkalium, verwandelt. Eine Verbesserung dieser Methode besteht darin, dass man eine zweite wohlfeilere Base in genügender Menge hinzubringt, welche den Sauerstoff abgibt, und mit dem Chlor die dem Chlorkalium entsprechende Verbindung bildet. Dadurch sind die früheren $\frac{5}{6}$ des verlornen Kalis gegen eine fast werthlose Sub-

stanz gerettet, die $\frac{5}{6}$ des entwickelten Chlors gehen nach wie vor verloren, und es scheint kein Mittel zu geben, diesen Uebelstand jemals zu beseitigen. Die wohlfeilere Basis, welche man an der Stelle des Kalis substituirt, ist Kalk, und man hat also auf 1 Atom kohlensaures Kali 5 Atome Kalk in Wechselwirkung zu bringen. Da aber das gereinigte kohlensaure Kali mindestens 10 Procent fremde Salze und Wasser enthält, meistens sogar 15 Procent, so ist auch diesen Rechnung zu tragen; 1 At. kohlensaures Kali wiegt 69,2, und 5 At. Kalk wiegen $5 \cdot 28 = 140$. Man hat also dem Kalk auch 10 Procent abzugiehen, und nur 126 statt 140 zu nehmen. Demnach sind auf 69,2 gereinigtes kohlensaures Kali 126 gebrannter Kalk, oder in kleinern Zahlen auf 7 kohlensaures Kali $12\frac{1}{2}$ gebrannter Kalk zu nehmen.

Der gebrannte Kalk wird nun mit siedend heissem Wasser zum schmantigen Brei gelöscht, dann das kohlensaure Kali in Wasser gelöst zugesetzt, und das Ganze so weit verdünnt, dass es 8 bis 10 Mal so viel wiegt, als das angewendete kohlensaure Kali. Offenbar ist dies Gemenge nichts Anderes als eine Milch von Aetzkali, überschüssigem Aetzkalk und dem gebildeten kohlensauren Kalk. Diesen Brei bringt man in einen kurzhalsigen Kolben, erwärmt ihn auf dem Dampfbade und leitet nun einen reichlichen Strom von Chlorgas hinein, welches man am einfachsten aus Braunstein *) und roher Salzsäure entwickelt. Weil aber das Chlorgas nicht so rasch und vollständig wie andere wasserbegierige Gase verschluckt wird, so bringt man das Gemenge in eine weithalsige oder

Fig. 4.



zweihalsige Flasche (Fig. 4), aus der das Gas in eine zweite Flasche, die einen ganz gleichen Satz wie die erste enthält, übergeht. Der in der ersten Flasche unverschluckt durchgegangene Theil des Chlorgases wird in der zweiten absorbiert, und der Inhalt der zweiten Flasche wird bei Fortsetzung der Arbeit, wenn das Gemenge der ersten Flasche klar geworden ist, in die erste gebracht, und die zweite Flasche mit einem neuen beschickt. In dieser Art wird alles Chlorgas zum vorliegenden Zwecke nutzbar verwendet. Das Gefäß, woraus das Chlorgas entwickelt wird, braucht nicht so gross zu sein, dass es die ganze erforderliche Menge Gas mit einer Beschickung ausbe, sondern es wird, wenn die Chlorentwicklung zu Ende geht, mit neuen In-

gredienzien gefüllt. Hierbei ist zu bemerken, dass man Braunstein im Ueberschusse anwende, weil er nicht verloren geht, während die Salzsäure in Chlorgas verwandelt wird und nicht als solche überkochen kann. Die Chlorentwicklung wird so lange fortgesetzt, bis der Gehalt des ersten Kolbens fast ganz klar geworden ist. Man nimmt nun den Kolben oder die Flasche weg, setzt die zweite an ihre Stelle, und bringt an die Stelle der zweiten Absorptionsflasche ein neues Gemenge aus Aetzkalk, kohlensaurem Kali und Wasser. Das fertige Gemenge erhitze man so lange im Wasserbade, bis es seinen Geruch nach Chlor ganz verloren hat, verdünne noch etwas mit Wasser, erhitze bis zum Kochen und filtrire noch siedend heiss durch ein weisses Papier. Die Lauge stelle man

*) S. Liquor Chlori.

möglichst kalt und lasse krystallisiren. Die abgegossene Mutterlauge dampfe man ein, um neue Krystalle zu gewinnen. Dieselben trennen sich leicht von dem Chlormalcium, weil dieses ein sehr leicht lösliches Salz ist. Das rohe durch Abtröpfeln auf dem Trichter möglichst gereinigte Salz löse man in einem Kölbchen in der Siedhitze in seinem doppelten bis dreifachen Gewichte destillirten Wassers auf, filtrire und lasse nochmals anschliessen.

Die Glasröhren, welche zu dem obigen Apparate verwendet werden, dürfen nicht enge sein, und sollen wenigstens 4 Linien innern Durchmesser haben, damit sie sich nicht durch herauskrystallisirendes Salz verstopfen, wodurch eine Explosion oder Unterbrechung der Arbeit stattfinden kann.

Das rohe Salz wird meistens aus dem Handel bezogen. Es stellt ein in flachen Blättchen krystallisirtes weisses Salz dar. Wenn es in Wasser gelöst wird, so darf die Lösung mit salpetersaurem Silber keine zu starke Reaction geben. Eine Trübung ist zulässig, weil eine fernere Reinigung in der Pharmacopoe vorgesehen ist. Ueber die Zusammensetzung siehe den folgenden Artikel.

Kali chloricum depuratum. Gereinigtes chlorsaures Kali.

Kali muriaticum oxygenatum seu oxymuriaticum depuratum. Chloras kalicus depuratus.

Nimm: Rohes chlorsaures Kali, so viel beliebt.

Löse es in einer hinreichenden Menge
siedenden destillirten Wassers.

Die noch siedend heisse Flüssigkeit filtrire und bringe sie in Krystalle, welche gut ausgewaschen und getrocknet aufzubewahren sind.

Die Krystalle sollen weiss sein, glänzend, von Chlorkalium so viel als möglich befreit.

Das rohe chlorsaure Kali des Handels soll durch einfache Umkrystallisation gereinigt werden. Seine Löslichkeit in Wasser steigt ungemein rasch mit der Temperatur. Bei 0° erfordert es 30 Theile Wasser zur Lösung, und bei der Siedhitze nur 1 $\frac{2}{3}$ Theile. Wenn man also zur Lösung das 2 bis 3fache Gewichts des Salzes das Wasser nimmt, und während des Filtrirens den Trichter gegen Abkühlung schützt, so erhält man wenig Mutterlauge und die grösste Menge des Salzes im reinen Zustande.

Eine andere Methode der Reinigung besteht darin, dass man das Salz mit etwas Wasser zu einem feinen Schmate zerreibt, diesen auf einem mit Baumwolle verstopften Trichter bringt, mit einem schlecht filtrirenden Papiere mit aufstehenden Rändern bedeckt und durch aufgeglichenes destillirtes Wasser auswäscht, bis die abfliessenden Tropfen keine Reaction mit Silbersalzen mehr zeigen. Das Salz trocknet man wieder und zerreibt es zu Pulver. Eine fernere Krystallisation ist ganz überflüssig.

Das chlorsaure Kali wird in der Hitze von brennbaren Körpern mit heftiger Explosion zersetzt, besonders wenn es schon in der Kälte damit innig gemischt war. Zum Forttreiben von Projectilen liessen sich seine pulverähnlichen Mischungen nicht gebrauchen, weil die Explosion so rasch ist, dass das Ge-

schütz eher explodirt, ehe das Geschoss aus dem Laufe ist, während bei einem richtigen Pulver die Explosion wenigstens so lange dauern soll, als das Geschoss sich im Laufe befindet. Aus demselben Grunde lässt sich ein Pulver von chlorsaurem Kali, welches übrigens in der Behandlung grosse Vorsicht erheischt, eher zum Sprengen und zu Petarden gebräuchen.

Durch blosse Erhitzung wird es ebenfalls zersetzt, und zerfällt schliesslich in reines Sauerstoffgas und Chlorkalium, welches letztere zurückbleibt.

Das chlorsaure Kali besteht aus 1 At. Kali ($KO = 47,2$) und 1 At. Chlorsäure ($ClO_3 = 75,4$), hat also das Atomgewicht 122,6. In der Pharmacie findet es fast keine Anwendung.

Kali hydricum fusum. Geschmolzenes Kalihydrat.

Kali causticum fusum. *Hydras kalicus fusus.* *Lapis causticus Chirurgorum.* Netzstein.

Frisch bereitete Aetzkaliflüssigkeit soll schnell in einem silbernen Gefässe verdampfen, und so lange auf dem Feuer bleiben, bis die Masse wie Oel fliesst. Dann giesse in eine schwach erwärmte Form aus, nimm die fast erkalteten Stängelchen heraus und bringe sie sogleich in ein gut zu verschliessendes Gefäss, in welchem sie aufzubewahren sind.

Es sei weiss.

Bei diesem Präparate kommt fast alles auf die richtige Bereitung der Flüssigkeit an, was unter *Liquor Kali hydrici* näher beschrieben ist. Unter der Voraussetzung, dass die Flüssigkeit vorhanden ist, haben wir hier nur die Darstellung der Stängelchen zu betrachten.

Die Pharmacopoe befiehlt mit Recht die Anwendung eines silbernen Gefässes, indem kein anderes eine Sicherheit gegen Verunreinigungen des Präparats gewährt. In dem Besitze eines solchen Gefässes liegt allerdings im Allgemeinen eine Schwierigkeit. Um dasselbe mit den mindesten Kosten herzustellen, ist ihm nur eine solche Grösse zu geben, dass es dem vorliegenden Zwecke entspricht. Die silberne Schale erhält am besten die Form einer Halbkugel mit etwas flachem Boden. Ein Durchmesser von 5 bis 6 Zollen reicht für die im Allgemeinen sehr geringe Anwendung des *Lapis causticus* vollkommen hin. Die Wände dürfen nicht zu dünn sein, weil bei der hohen Temperatur, der das Silber bei dieser Operation ausgesetzt ist, dasselbe sehr weich und biegsam wird. Besonders muss der Ausguss eine passende Form haben und nach aussen in einen scharfen, schmalen, nach unten herabgetriebenen Rand endigen, damit die geschmolzene Masse schieb am Rande abfliessen und nicht an der äussern Seite der Schale herabrinnen könne. Bei der Weichheit und Dehnbarkeit des Silbers kann man die Schnauze vom Spengler nacharbeiten lassen, bis sie die richtige Form hat, was man durch Ausgiessen von Wasser probirt. Die Schale muss noch einen Angriff haben, weil sie beim Gebrauch sehr heiss ist. Dieser Angriff besteht zweckmässig aus einer starken silbernen Platte, welche aussen an der Schale mit Silberschlagloth angelöthet ist. Da das Schlagloth leichter fliesst als das reine Silber, so ist eine solche Löthung ausführbar, muss aber mit Vorsicht und Kenntniss ausgeführt werden. Die Platte muss an der Stelle, wo sie angesetzt werden soll, vorher sehr passend gefeilt sein. Die Löthung ist zweck-

mässiger, als die Platte mit zwei angefeilten Stiften, die von Innen vernietet werden, in entsprechende Löcher der Schale zu befestigen. Diese Löcher erweitern sich immer, und der Halt ist sehr schwach, weil die ganze Last von den kleinen Stellen der Schale um die Löcher herum getragen werden muss. Durch die Löthung wird ein grösserer Theil der Schalenwand mit zum Tragen herangezogen. Wenn man die Schale so vor sich stellt, dass der Ausguss links steht, so kommt die Handhabe an die dem Körper zugekehrte Seite zu sitzen. Man fasst alsdann die Schale mit der rechten Hand an, und giesst nach links aus. Der Angriff der Schale wird mit einer starken Flachzange angefasst, wobei es zweckmässig ist, die Zange in der Richtung einer Tangente des Umfangs und nicht eines Radius zu halten. Man legt die Zange dicht an die Schale an, damit diese nicht im Griffe sich umdrehen könne, weil die gewöhnlichen Drathzangen das Maul immer länger als breit haben.

Die Lapisform ist die gewöhnliche aus Gusseisen und Messing gearbeitete. Sie wird nicht angeschmiert, muss aber glänzend polirt sein, und ihre Rinnen nach dem offenen Theile sich etwas erweitern.

Es wird nun in der folgenden Art operirt. Die abgezogene Aetzlauge wird in einem gusseisernen Kessel bei lebhaftem Feuer zu einer ziemlichen Concentration gebracht, die man aber nicht nothwendig hat nach dem specifischen Gewichte zu bestimmen. Man setzt nun den eisernen Grapen mit dem gut schliessenden Deckel bedeckt in kaltes Wasser, um schnell abzukühlen, und giesst die concentrirte Lauge, wenn sie kalt genug ist, in ein Glas mit gutschliessendem Stopfen. In diesem lässt man sie gut absetzen. Am folgenden Tage giesst man aus dieser Flasche, ohne aufzustören, eine entsprechende Menge der Lauge in die silberne Pfanne, etwa die Hälfte des ganzen Volums, nachdem schon ein lebhaftes Feuer angezündet ist. Die Schale steht zweckmässig in einem Loche eines Bleches, damit die Brennluft nicht an der Schale in die Höhe steigen und Kohlensäure an die Aetzlauge abgeben könne. Ein geschlossenes Feuer mit Abzug durch ein Rohr ist hier vorzuziehen. Die Lauge kommt in ein lebhaftes Kochen, bedeckt sich mit Wasserdämpfen und ist dadurch dem Zutritte der Luft weniger ausgesetzt. Bedecken lässt sich die Schale nicht leicht, weil die concentrirte Lauge stark aufschäumt, und die Blasen nur durch den Zutritt freier Luft platzen. Umrühren findet nicht Statt. Gebildetes kohlen-saures Kali scheidet sich an den Wänden der Schale festhaltend aus, und kann hier beim Ausgiessen kleben bleiben. Die Erhitzung geschieht, bis die Masse nicht mehr schäumt, sondern ruhig fliesst und als Ganzes in weissen Nebeln sich zu verflüchtigen beginnt. Jetzt ist der Augenblick des Ausgiessens gekommen. Die Lapisform ist aufrecht stehend in irgend einer Art befestigt. Man fasst nun die Schale mit der Zange an ihrem Ansatz mit einem festen Griffe an, und legt die linke Hand zur Unterstützung über die rechte Hand. Nun giesst man vorsichtig alle Rinnen voll, und setzt die Schale wieder auf's Feuer, welches jetzt etwas vermindert werden kann. Sobald die Stängelchen erstarrt sind, nimmt man die Lapisform auseinander, legt den Theil, in welchem die Stängelchen hatten bleiben, auf einen Porcellanteller, und stösst die Stängelchen mit einem eisernen Spatel heraus. Jede Berührung mit der Hand ist zu vermeiden. Die Köpfe, wo die Stängelchen rechenartig zusammenhängen, schneidet man mit einem Messer ab, und bringt die fertigen Stängelchen in ein vorher heiss getrocknetes bereit stehendes Glas mit sehr gut schliessendem Stopfen. Nun wird die Lapisform wieder zusammengesetzt und die Operation wiederholt, bis der Inhalt der Schale erschöpft ist. Die Schale wird jetzt gereinigt und das darin Haltende, so wie die Köpfe der Stängelchen, zu einer Bereitung von Aetzkalkflüssigkeit zur Seite gestellt. Man füllt darauf die Schale mit einer neuen

Menge der reinen Aetzkalkflüssigkeit und wiederholt die ganze Operation nach Bedürfnisse.

Der Aetzstein stellt weisse trockene zerbrechliche Stängelchen dar, denen alle Eigenschaften des Aetzkalis zukommen. Die Verunreinigungen des kohlen-sauren Kalis, namentlich das Chlorkalium desselben, ist ebenfalls in ihnen enthalten. Ein kleiner Gehalt an Kohlensäure ist ebenfalls unvermeidlich und der medicinischen Anwendung nicht hinderlich. Dagegen können Kieselerde und Schwefelsäure ganz darin fehlen.

1 Theil kohlen-saures Kali kann bei guter Arbeit $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ Theile Aetzstein liefern. Er enthält auf ein At. wasserleeres Kali (47,2) 1 At. Wasser (9), hat also das Atomgewicht 56,2, abgesehen von den unvermeidlichen Beimengungen; das specif. Gewicht ist 2,1. Es schmilzt unter der Rothglühhitze zu einem wasserhellen Oel, und verdampft in der Rothglühhitze unzersetzt in scharfen weissen Dämpfen. Der Wassergehalt kann unter keiner Bedingung dem Kali entzogen werden. Nur wenn es sich mit Säuren sättigt, lässt es das Wasser fahren.

Kali hydricum siccum. Trockenes Kalihydrat.

Kali causticum siccum. Alkali causticum. Hydras kalicus.

Frisch bereitete Aetzkalkflüssigkeit soll in einem silbernen Gefässe schnell verdampfen, bis ein auf ein kaltes Metall gebrachter Tropfen vollkommen erhärtet. Dann verwandle es bei gelinderem Feuer unter beständigem Umrühren mit einem silbernen Spatel in ein grobes Pulver, welches man noch warm in ein erwärmtes Gefäss bringen und gut verschlossen darin aufbewahren soll.

Es sei ein weisses Pulver, von Kohlensäure, fremdartigen Salzen, Kiesel- und Thonerde so viel als möglich befreit.

Im vorigen Artikel ist beschrieben, wie die frisch bereitete Aetzkalkflüssigkeit in einem reinen eisernen Gefässe vorbereitet werden soll, um sie in dem silbernen Gefässe fertig zu machen. Sie muss, wie dort, bis zum ruhigen Flusse ohne Aufschäumen eingedampft werden. Nun nimmt man allmählig einzelne Kohlen des Feuers hinweg, und lässt dies sich vermindern, indem man beständig mit einem silbernen Spatel rührt. Das Rühren hat den Zweck, das Erstarren in ganzen Klumpen zu verhindern, und ist demnach nicht mit jener Operation zu verwechseln, wo unter beständigem Rühren noch Wasser fortgeht und die Austrocknung vollendet wird. Die Pharmacopoe schreibt richtig vor, dass das erhaltene Product in ein erwärmtes Glas eingefüllt werden müsse, weil ein selbst scheinbar trockenes Glas genug Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche verdichtet enthält, um einen Theil des Kalis zum Zerfliessen und Anhaften an's Glas zu bringen.

Kali nitricum crudum. Rohrer Salpeter.

Nitrum crudum. Nitrus kalicus crudus.

Ein Salz in prismatischen, weissen Krystallen, in der vierfachen Menge kalten, in der Hälfte siedend heissen Wassers löslich, auf glühende Kohlen geworfen verpuffend, von etwas scharfem Ge-

schmacke mit dem Gefühle der Kälte im Munde verbunden. Es besteht aus Kali und Salpetersäure, mit verschiedenen fremdartigen Stoffen, besonders Chlorkalium und Chlornatrium vermischt. Es wird in Salpeterplantagen erzeugt, vorzüglich aber aus Ostindien herbeigeführt.

Der rohe Salpeter ist für den Pharmaceuten nur das Material zur Darstellung des gereinigten. Er wird immer aus dem Handel bezogen. Bei dem rohen Salpeter haben wir von wissenschaftlicher Seite her seine Entstehung und seine Darstellung zu betrachten.

Der meiste Salpeter entsteht ohne Zuthun des Menschen, und wo der Mensch absichtlich Salpeter erzeugen will, ahmt er die Bedingungen nach, unter denen er ohne seine Hülfe die Salpeterbildung beobachtete.

Bekanntlich besteht die Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff. Die Chemie hat bis jetzt keine Mittel an die Hand gegeben, die Verbindung des freien Stickstoffs mit Sauerstoff hervorzubringen. Wenn starke elektrische Funken lange durch ein feuchtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff schlagen, so findet allerdings, nach Cavendish, eine Verminderung des Volumens der Gase durch Bildung von Salpetersäure Statt. Dasselbe findet ebenfalls beim Blitze Statt. Allein in beiden Fällen ist diese Erzeugung von Salpetersäure so gering, dass wir uns weder des künstlichen noch natürlichen Mittels bedienen können, um Salpetersäure daraus zu gewinnen. Die einzige bis jetzt bekannte Art einer reichlichen Bildung salpetersaurer Salze besteht in der Fäulniss stickstoffhaltiger thierischer Substanzen bei Gegenwart von Sauerstoff und salzfähigen Basen. Wenn eine dieser Bedingungen fehlt, so tritt die Salpetersäurebildung nicht ein. Die thierischen Stoffe entnehmen aber ihren Stickstoffgehalt aus den Pflanzen, welche ihrerseits denselben unbestritten in letzter Instanz aus dem Ammoniak der Atmosphäre entnehmen. Es geschieht demnach die Bildung der Salpetersäure auf Kosten des bereits in der Natur vorhandenen Capitals eines bereits mit Wasserstoff verbundenen Stickstoffs.

Wenn thierische stickstoffhaltige Stoffe, gemengt mit alkalischen Basen, Kalk, Kali oder Natron, mit Feuchtigkeit dem Luftzutritt ausgesetzt sind, so füllt sich diese Erde mehr und mehr mit salpetersauren Salzen an, die sich beim Trockenwerden der Oberfläche durch Ausblühen selbst verrathen. Diese Bildung wird durch Wärme begünstigt, insofern dadurch nicht Austrocknung stattfindet. Wenn Kalisalpeter entstehen soll, muss natürlich Kali in der Erde enthalten sein. Dieser Körper ist aber so allgemein verbreitet, dass sich in jedem, selbst dem unreinsten eine gewisse Menge Kalisalpeter befindet. Die Quelle des Kalis ist erstlich der Feldspath, dessen Pulver in fast jeder Dammerde verbreitet ist, ferner der Thon und alle Kalksteine. Salpeterbildung findet in Erden Statt, aus denen durch Wasser kein Kali ausgezogen werden kann. Die Salpetersäurebildung bewirkt demnach zugleich eine Zersetzung der unlöslichen Kaliverbindungen, welche Silicate sind. Die weissen Anflüge an Ställen sind meistens Kalksalpeter, an Felsen und trockenen Mauern meistens nichts als doppelt oder anderthalb kohlen saures Kali und Natron und häufig ohne eine Spur von Salpetersäure.

Der meiste Salpeter, welcher in Europa gebraucht wird, kommt jetzt aus Ostindien, wo die Bedingungen zu seiner Bildung so günstig sind, dass man eben nur die Mühe hat ihn auszuziehen und einzudampfen, da er dennoch nirgend in compacten Massen oder eigentlichen Lagern, wie der Natronsalpeter vorkommt. In der Provinz Coimbatore besteht der Boden aus einem feldspa-

thigen Gesteine gemengt mit kohlensaurem Kalke. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile werden theils von dem Miste zahlreicher Vögel, in den Höhlen von Fledermäusen, theils auch wohl durch den Ammoniakgehalt der Atmosphäre geliefert, die Bedingungen der Feuchtigkeit und Wärme sind so günstig, dass eben diese rasche und leichte Salpeterbildung stattfindet. Das feste Gestein enthält bereits $2\frac{1}{2}$ Proc. Salpeter und die lose Salpetererde bis zu $8\frac{1}{3}$ Proc. reinen Salpeter. Mit einer solchen Ergiebigkeit, wo das Material ein Geschenk der Natur ist, kann keine europäische Production mit Capitalanlage, Zeit- und Müheverluste in die Schranken treten, selbst wenn das fertige Product den halben Erdball erst umschiffen muss, um in unsere Hand zu gelangen. In Ostindien wird die Erde nur mit Wasser ausgelaugt, die Lauge eingedampft und die erste Krystallisation verpackt und versendet.

In Europa betrieb man längere Zeit die Salpetererzeugung in sogenannten Salpeterplantagen. Besonders in jener Zeit, wo die französische Republik mit England im Kriege begriffen, und für Frankreich der ostindische Salpeter unzugänglich war, wurde die einheimische Production stark betrieben. Der Nationalconvent, welcher ganz Frankreich in »beständiger Requisition« erklärt hatte, schickte seine Beamten in die Keller aller Bürger, um die Erde behufs Gewinnung von Salpeter auszulaugen. Die erhaltenen Lauge wurden gesammelt und in eigenen Anstalten weiter verkocht, dann aber in noch centraleren Etablissements ferner raffinirt. Von diesem Körper können wir sagen, seine Production ist unter allen Umständen so gross, wie sein Bedarf; denn trotz des ungeheuren Verbrauchs während eines 23jährigen Krieges hat die Substanz niemals gefehlt. Von dem Schiesspulver kann man mit Recht die Frage aufstellen, ob sein Gebrauch mit der Oeconomie der Natur in Einklang zu bringen sei. Ich verstehe hierunter nicht jene Rücksicht, dass durch Feuerwaffen Menschen und Thiere getödtet werden, sondern vielmehr den Umstand, dass durch die Verbrennung von Schiesspulver ein Stickstoff, der früher dem Ammoniakcapital der Natur angehörte, in Gestalt von freiem Stickstoff in die Atmosphäre gelangt, welcher an dem Stoffwechsel der lebenden Reiche keinen Antheil nimmt. Es kann dadurch mit der Zeit das Ammoniakcapital der Natur nur vermindert werden, denn wir kennen keine einzige natürliche Erscheinung, wodurch ein Ersatz geleistet würde. Wenn dem so wäre, so müsste nach Jahrtausenden allerdings eine Verminderung der lebenden Reiche auf der Erde stattfinden.

In den Salpeterplantagen ahmte man die natürlichen Bedingungen, welche die Beobachtung an die Hand gegeben hatte, nach. Enthielt die Erde nicht viel Kali, so bildete sich viel Kalksalpeter, den man nachher mit kohlensaurem Kali zersetzen musste.

Eine genauere Darstellung der hier vorkommenden Operation gehört mehr in die technische Chemie, und ich verweise dieserhalb auf Knapp's chemische Technologie Bd. I. S. 273, wo dieser Gegenstand eine umfassende Bearbeitung gefunden hat. Alles übrige den Salpeter Betreffende ist im folgenden Artikel enthalten.

Kali nitricum depuratum. Gereinigter Salpeter.

Nitrum depuratum. Nitras kalicus depuratus.

Er soll aus dem rohen Salpeter wie das gereinigte chloresaurer Kali bereitet werden. Die Krystalle sollen weiss sein, von Chlorkalium und Chlornatrium so viel als möglich frei.

Die Vorschrift der Pharmacopoe genügt allerdings, um einen für pharmaceutische Zwecke brauchbaren Salpeter darzustellen; allein sie ist zu unbestimmt, und setzt einen minder Erfahrenen in die Lage, vergebliche Arbeit zu machen, weil die Menge des anzuwendenden Wassers nicht angegeben ist. Uebrigens kommt es noch darauf an, was für einen Salpeter man in Arbeit genommen hat. Die Vorschrift der Pharmacopoe gilt eigentlich nur für einen bereits halbraffinirten Salpeter wie er im Handel vorkommt, und nicht für ganz rohen, welcher bei der ersten Krystallisation ohne ein regelmässiges Auswaschen einen zu unreinen Salpeter liefern würde. Die hier zu beschreibende Methode ist für jede Art von Salpeter anwendbar, und ich habe häufig darnach mit rohem ostindischen Salpeter ein schneeweisses, auf den ersten Schlag chemisch reines Präparat dargestellt. Dies hängt nur von Handgriffen ab.

Die hartnäckigste Verunreinigung des Salpeters sind Chlormetalle, schwefelsaure Salze sind nur in sehr kleinen Mengen darin; Kalk und Bittererde sehr selten. Auf die letzteren macht man einen Reactionsversuch mit kleeaurem Kali und basisch phosphorsaurem Ammoniak. Schlagen beide Reactionen nicht an, so hat man darauf ferner keine Rücksicht zu nehmen. Befinden sich diese Erdsalze darin, so wird der Gang der Arbeit darnach eingerichtet.

Die Reinigung des Salpeters gründet sich auf seine ungemeine Löslichkeit im Wasser bei der Siedhitze im Verhältniss zu jener bei einer niederen Temperatur. Hierin wird er von keinem andern Salze übertroffen. Während 1 Thl. Salpeter bei $0^{\circ} 13\frac{1}{2}$ Thl. Wasser zur Lösung erfordert, gebraucht er bei der Siedhitze nur die Hälfte seines Gewichtes von Wasser, nach einigen Angaben noch weniger. Es ist klar, dass eine in der Siedhitze gesättigte Auflösung von Salpeter durch Abkühlen eine grosse Menge Salpeter niederfallen lassen müsse. Die Chlormetalle besitzen diese Eigenschaft nicht, sondern sind in der Siedhitze nicht viel löslicher als in der gewöhnlichen Temperatur, woraus denn wieder der fernere Schluss folgt, dass eine siedend bereitete Lösung von Chlormetallen bei der Abkühlung wenig oder nichts ausscheiden werden. Diese beiden Arten von Salzen behalten neben einander ihre Löslichkeitsverhältnisse unverändert bei, und es liegt ganz nahe, diese Eigenschaft zur Entfernung der Chlormetalle zu benutzen. Da nun die Chlormetalle in den meisten Fällen nicht in derjenigen Menge vorhanden sind, dass sie mit dem zum Lösen des Salpeters nöthigen Wasser eine gesättigte Lösung geben können, so wird von den Chlormetallen beim Erkalten nichts heraus krystallisiren, sondern diese werden sämmtlich in der Mutterlauge bleiben, und es kommt bloss darauf an, die Mutterlauge mit dem geringsten Verlust an Salz vollkommen von dem Salpeter abzuwaschen.

Ueberlässt man den Salpeter einer ganz ruhigen Krystallisation, so bilden sich Krystalle, welche Mutterlauge in Höhlungen einschliessen. Diese liesse sich denn natürlich nicht wegwaschen, bis der Krystall selbst weggewaschen wäre, was offenbar lächerlich wäre. Man muss also die Bildung solcher grösseren Krystalle zu verhindern suchen. Das Verfahren ist demnach praktisch folgendes.

Man bringt den Salpeter in einen grossen messingenen oder kupfernen Kessel, giebt die Hälfte seines Gewichtes an Regenwasser auf und zündet ein lebhaftes Feuer unter dem Kessel an. Es ist auffallend, wie langsam sich das Gemenge erwärmt. Der Salpeter liegt wie Eis in der Flüssigkeit. Die meiste Wärme wird zur Schmelzung des Salpeters, d. h. zur Vernichtung von Cohäsion verwendet, und wird dadurch latent, nur ein geringer Theil der Wärme wird als erhöhte Temperatur fühlbar. Endlich aber wird die Flüssigkeit heiss, der Salpeter löst sich vollständig und die Flüssigkeit kommt in's Sieden. Man lässt sie eine kurze Zeit ruhig sieden, damit der Schaum an den Rand sich anlege, und bringt sie nun mit einem passenden Hänkelgefässe auf ein ausgespanntes leinenes Colatorium. Dasselbe ist auf einem Tenakel befestigt, und wird

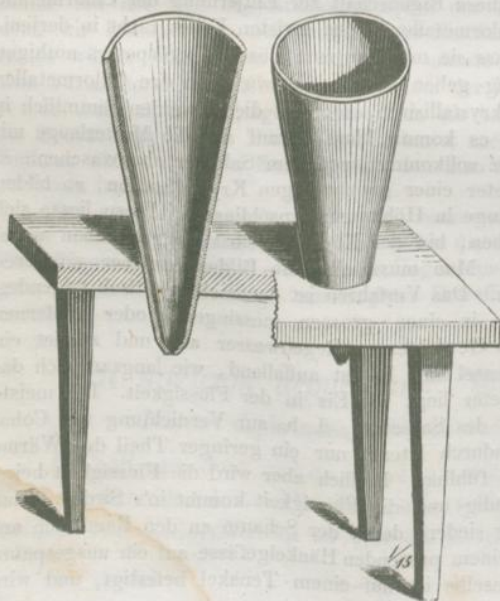
kurz vor dem Aufgiessen mit siedendem Wasser befeuchtet und umgerührt. Das Tenakel liegt auf einer reinen hölzernen Bütte, da man steinerne oder thönerne Gefässe nicht leicht in der nöthigen Grösse haben kann. Wenn das Leinen die rechte Dichte hat, so läuft die Flüssigkeit rasch und vollkommen klar durch. Nach Bedürfniss wird die erste Portion noch einmal in den Kessel zurückgegeben.

Wenn der rohe Salpeter Kalk oder Bittererde enthält, so wird während des ersten Kochens eine kleine Menge kohlen-saures Kali zugefügt, bis eine schwach alkalische Reaction eingetreten ist. Der gebildete kohlen-saure Kalk bleibt auf dem Colatorium. In den wenigsten Fällen wird dieser Umstand eintreten.

Wenn alles durchgelaufen ist, wird die Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel anhaltend stark bis zum völligen Erkalten gerührt, und das reichlich abgesetzte feinkörnige Salz beständig aufgestört. Im Verhältniss, als sich immer mehr der reine Salpeter ausscheidet, erscheint die noch darüber stehende Flüssigkeit immer tiefer gefärbt und schmutziger, weil sich darin die Farbstoffe concentriren. Die ganze Arbeit ist zweckmässig im Winter bei gelindem Froste auszuführen, weil dabei die grösste Menge des Salpeters sich ausscheidet, und das reine Wasser beim Waschen die geringste Lösungskraft auf den Salpeter ausübt.

Nun folgt die Operation des Trennens der Mutterlauge von den Krystallen. Zu diesem Zwecke bringt man die Krystallmasse in thönerne Zuckerhutformen, deren Spitze unten durch einen Pausch Baumwolle oder Thierwolle verstopft ist, und lässt erst alle Mutterlauge ablaufen. Darauf ebenet man den Salzbrei, und bedeckt ihn mit einer doppelten Schicht sehr dichten und schlecht durchlassenden Seidenpapiers. Die Ränder des Papiers stehen an der Wand der Zuckerhutform in die Höhe, damit kein Wasser anders als durch das Papier selbst in die Salzmasse eindringen könne. Man giesst nun destillirtes Wasser auf das deckende Papier bis zur Höhe eines halben Zolls. Das Wasser sickert durch die Substanz ganz gleichmässig und allmählig in das Krystallmehl hinein, sättigt

Fig. 5.



sich in den oberen Schichten mit einer der Temperatur entsprechenden Menge reinen Salpeters und führt nach dem Gesetz der Schwere die den Krystallen anhaftenden Theile der Mutterlauge abwärts, wo sie langsam abtropfeln. Von Zeit zu Zeit prüft man die abfallenden Tropfen mit Silberlösung auf Chlorgehalt. Wenn hier alle Reaction auf Chlor verschwunden oder sehr schwach geworden ist, lässt man den Apparat noch eine Zeit lang stehen, bis keine Tropfen mehr fallen.

Der ganze Apparat ist in Fig. 5. ohne die Füllung dargestellt, das Salz wird nun mit einem silbernen Löffel, den man aus der Haushaltung entlehnen kann,

auf die mit Filtrirpapier bedeckten Hürden des Trockenofens ausgebreitet und darin vollständig getrocknet. Es lässt sich leicht zu einem grübliehen Krystallmehl verreiben, welches zu Lösungen fein genug ist. Für den Gebrauch in Pulvern wird eine kleinere Menge zu feinem Pulver gestossen und gesiebt.

Die vorstehende Methode ist in ihren wesentlichen Umrissen schon lange im Gebrauch, jedoch mit einigen Abweichungen, die ich näher berühren will. Meistens wird empfohlen, die Mutterlauge mit einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter abzuwaschen. Dies ist unzweckmässig. Denn wenn wir reinen Salpeter machen sollen, darf man nicht voraussetzen, dass man schon welchen besäße. Wenn dies nicht der Fall ist, so muss man doch zu unserer Methode übergehen. Wenn man die Salpeterlauge direct aufgiesst, so rinnt sie ohne weiteres Hinderniss so rasch ab, dass man eine viel grössere Menge davon braucht, als wenn sie nur allmählig einsänke. Wenn man glaubt, dass man durch Anwendung von Salpeterlösung eine grössere Menge des Productes erziele, als bei Anwendung von reinem Wasser, so ist dies nur eine Gesichtstäuschung, da man ja eine bereits fertige, sogar trockene Waare zu diesem Zweck opfern muss. Die Salpeterlösung bedarf sicherlich auch noch einer Filtration, welche umgangen werden kann, wenn man mit reinem Wasser deplacirt, und endlich kann man ja nicht wissen, wie viel Salpeterlösung man voraus bereiten müsse. Denkt man sich, dass, statt eine Lösung von Salpeter aufzugiessen, man den reinen Salpeter als Pulver auf den zu reinigenden schüttete, so kommt die Operation mit unserem Verfahren ganz überein, indem sich oben sehr bald eine reine Schicht von Salpeter bildet. Aber eben so einleuchtend ist es, dass die Anwendung von reinem Salpeter alsdann ganz überflüssig ist.

Die Hauptsache beruht darauf, dass das Wasser nur sehr langsam und gleichmässig an allen Stellen einsickere. Dieses habe ich durch die aufgelegte doppelte Schicht von dichtem Filtrirpapier erreicht, und ohne diese Vorsicht findet grosser Verlust Statt. Lässt man das Wasser durch schnell filtrirendes Papier oder gar durch Leinen gehen, so frisst es Kanäle in die Salzmasse, durch welche alles nachfolgende abfließt, während die daneben liegenden Theile unausgewaschen bleiben. Einen Wink dazu habe ich aus der Zuckerraffinerie entnommen, wo ein wässeriger Thonbrei auf den Meliszucker gegossen wird, um allmählig den Syrup zu verdrängen. Der Thon hat keinen andern Zweck, als das sehr langsame Nachfliessen des Wassers zu bewirken.

Keine andere Methode, den Salpeter zu reinigen, kann sich mit dieser in Betreff der Leichtigkeit der Ausführung und der Ausdehnung der Arbeit auf jede beliebige Menge gleichstellen, wenn man etwa den Centrifugalapparat ausnimmt, welcher bis jetzt in der Pharmacie noch nicht angewendet ist.

Das blosse Lösen und Krystallisiren, wie es die Pharmacopoe vorschreibt, giebt ein nur halb reines Präparat und viel Mutterlauge.

An eine Fällung des Chlors mit Silber wird wohl Niemand mehr denken, weil man dabei eine ziemlich dünne Lösung machen muss, um das überschüssige Silber mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Ausserdem hat man zwei Filtrationen, Verdunsten des Schwefelwasserstoffs und Krystallisiren durch Eindampfen. Alles dies ist sehr umständlich, giebt zu Verlust von Zeit, Substanz und Brennmaterial Veranlassung.

Eine ganz von den beschriebenen Methoden abweichende ist von Grote in Braunschweig im Jahre 1838 angegeben worden. Sie besteht darin, dass man den, nur mit Chlormetallen verunreinigten, Salpeter mit Salpetersäure befeuchtet und zur Trockenheit abdampft. Grote empfiehlt auf 1 Pfund 1 Unze Salpetersäure zu nehmen. Durch die Erwärmung werden die Chlormetalle von der Salpetersäure zersetzt, Chlor entweicht mit Stickoxydgas und das Chlormetall ist in ein salpetersaures Salz verwandelt.

Diese Methode ist vortrefflich, um sich aus einem bereits halbraffinirten Salpeter einen von Chlor ganz freien in kleineren Mengen zu verschaffen. Dagegen hat sie für die Anwendung im Grossen bedeutende Uebelstände. Erstlich entfernt sie nur die eine Verunreinigung und lässt alle andere, wie Kalk, Bittererde, schwefelsaure Salze darin. Sie macht deshalb eine zweite Raffination durch Lösung nicht entbehrlich. Zum andern muss der zu reinigende Salpeter vorher schon zu einem feinen Pulver gestossen werden, damit die Salpetersäure überall hingelange. Diese Arbeit ist aber ganz verloren, wenn man nachher noch einmal krystallisiren muss. Endlich aber ist die vollständige Austrocknung grosser Mengen von Salpeter, welcher mit Salpetersäure durchdrungen ist, eine schwierige und sehr belästigende Operation. Sie kann offenbar nur in Porcellangefässen, und auf freiem Feuer, aber nicht auf dem Wasserbade zu Ende gebracht werden. Bei Behandlung trockner Substanzen auf offenem Feuer ist aber gerade die grösste Porcellanschale des Laboratoriums in beständiger grosser Gefahr. Ununterbrochen muss die Masse umgestochen werden, und dieses kann nur mit einem porcellanen oder gläsernen Spatel geschehen. Die vollkommene Zersetzung der Chlormetalle geht aber erst in dem letzten Augenblicke des Austrocknens vor sich, und democh behält der so gereinigte Salpeter immer noch einen Geruch nach Salpetersäure, den man ihm nur durch eine Raffinirung nehmen kann, welche übrigens auch wegen des unvermeidlichen Hineinfallens von Staub und Asche während des langen Offenstehens nicht vermieden werden kann. Es ist demnach nicht zu bezweifeln, dass für grosse Mengen Salpeter die von uns empfohlene Methode vorzuziehen sei; dagegen kann man die sehr chlorhaltige Mutterlauge mit Salpetersäure versetzt zur Trockenheit eindampfen und dadurch einen so reinen Salpeter darstellen, dass man ihn bei einer neuen Operation als Salpeter beiverfen kann. Da die Mutterlauge an Volum ungleich geringer ist, als die ganze in Arbeit genommene Menge, auch dieselbe vorläufig noch flüssig ist, und beim Verdampfen noch längere Zeit kein Umrühren nöthig macht, so lässt sich diese Arbeit mit viel kleinerer Mühe zu Ende bringen. In der Mutterlauge finden sich auch noch ferner alle Farbstoffe des Salzes, die aus den Gefässen, Tenakel, Colatorien sich allmählig gesammelt und concentrirt haben. Es ist zweckmässig, eine so stark gefärbte Flüssigkeit nicht einem reinen Salpeter auf's Neue zuzusetzen, sondern einmal durch ein gelindes Schmelzen des Salpeters in trockener Hitze, welches in einem gusseisernen Grapen geschehen kann, alle Farbstoffe zu zerstören.

Wenn man die Mutterlauge mit Salpetersäure behandelt, um alle Chlormetalle zu zerstören, so erhält man einen feucht werdenden und zerfliessenden Salpeter. Dies rührt von dem Umstande her, dass die Mutterlauge nicht nur Chlorkalium, sondern auch Chlornatrium enthielt, woraus denn der leicht zerfliessende Natronsalpeter entstanden ist.

Einen in Zeltchen oder Kugelform ausgegossenen Salpeter hatte man sonst in den Officinen unter dem Namen *Sal prunellae* vorrätig. Um ihn darzustellen, schmolz man den reinen Salpeter, dem man etwas Schwefel zufügte, wodurch etwas schwefelsaures Kali entstand, in einem reinen hessischen Tiegel und schöpfte ihn mit einer irdenen Pfeife heraus. Diese Pfeife hatte den Kopf nach oben gerichtet und war unten an der Spitze mit einem dünnen Loche durchbohrt, Fig. 6. Man liess die Pfeife in dem geschmolzenen Salpeter warm werden und hielt sie nun rasch über eine danebenstehende Marmor- oder Messingplatte, auf welche nun die einzelnen Tropfen des geschmolzenen Salpeters fielen und darauf erstarrten. Die fertigen Kügelchen wurden weggenommen und mit dieser Arbeit nach Bedürfniss fortgefahren, indem man auch wieder den Tiegel mit reinem Salpeter nachfüllte.

Der reine Salpeter ist ein farbloses Salz, welches aus einer warmen Lösung

sehr leicht in langen sechsseitigen Säulen krystallisirt. Es hat ein specif. Gewicht von 2,1 nach Karsten. Die Krystalle des Salpeters sind wasserfrei. Er

Fig. 6.



erschmilzt unter der Rothglühhitze, ohne etwas zu verlieren, zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten unter Zusammenziehung zu einer weissen, undurchsichtigen, faserigen Masse, *Nitrum tabulatum*, gesteht.

In der Glühhitze wird er zersetzt, zuerst unter Entweichen von Sauerstoffgas, nachher wird dies immer mehr mit Stickgas verunreinigt, und es bleibt ein Gemenge von reinem Kali und Kaliumhyperoxyd übrig.

Er besteht aus 1 Atom Salpetersäure (54) und 1 Atom Kali (47,2), hat also die Formel $\text{NO}_5 + \text{KO}$ und das Atomgewicht 101,2.

Die Reinheit des Salpeters betrifft fremde Salze und darunter namentlich die Chlormetalle. Man löst etwas Salpeter in destillirtem Wasser auf und tröpfelt eine Auflösung von Silbersalpeter hinein. Chlorgehalt verräth sich durch einen käsigen Nieder-

erschlag; bei geringer Verunreinigung tritt eine Trübung oder ein blosses Opalisiren ein. Schwefelsaure Salze werden durch Chlorbaryum erkannt, welches damit einen in Säuren unlöslichen Niederschlag giebt.

Kalk wird durch kleeaures Kali angezeigt, indem sich ein in Flittern schillernder Niederschlag bildet. Bittererde wird in der vom Kalke abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak angezeigt; direct durch Kalkwasser.

Natronsalze häufen sich beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge an, und geben dem daraus krystallisirten Salpeter eine grosse Neigung zum Feuchtwerden und Zerfliessen. Auch kann in der Mutterlauge der Gehalt an Natron durch antimonsaures Kali direct nachgewiesen werden, indem sich dadurch ein krystallinischer, schnell sich absetzender Niederschlag bildet. Das antimonsaure Kali erhält man als Nebenproduct bei der Bereitung des *Kali stibicum*.

Der gereinigte Salpeter muss von aller dieser Verunreinigung frei sein, und darf höchstens eine Spur von Chlormetallen zeigen, die übrigens nach unserer Methode auch sehr leicht daraus entfernt werden.

Die erste bestimmte Kenntniss des Salpeters geht bis auf Geber zurück, welcher daraus Scheidewasser und Königswasser darstellte. Nachher hat dieses Salz die Geschicke der Welt verändert, und schon dadurch eine grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Kali stibicum. Spießglanzsaures Kali.

Stibium oxydatum album. *Antimonium diaphoreticum ablutum.*

Nimm: Feingepulvertes Spießglanzmetall einen Theil, gestossenen gereinigten Salpeter zwei Theile.

Mische sie genau durch einander und werfe eine kleine Menge in einen weissglühenden Tiegel; wenn diese oxydirt ist, werfe eine neue Menge hinein und wiederhole dies, bis der Tiegel fast ganz gefüllt

ist. Alsdann setze einen Deckel auf und halte die Masse ungefähr eine halbe Stunde lang weissglühend im Feuer. Die teigige, noch warm herausgenommene Masse bringe in ein porcellanenes Gefäss, welches gemeines Wasser enthält, mit Vorsicht hinein, damit sie zerfalle. Der abgeschlammte Absatz werde so lange ausgesüsst, als im abfliessenden Wasser noch salpetersaures und salpetrigsaures Kali zu finden sind, dann werde er durch Filtriren getrennt, und bei einer 40° C. (32° R.) nicht übersteigenden Wärme getrocknet, zuletzt in Pulver zerrieben und in wohl verschlossenen Gefässen bewahrt.

Es sei ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali frei.

Die Darstellung des antimonsauren Kalis bietet keine Schwierigkeiten dar, wenn man die richtigen Handgriffe anwendet.

Man setzt einen hessischen Tiegel in einen passenden Windofen und erhitzt ihn darin zum Hellrothglühen. Nun wirft man das Gemenge in einzelnen Portionen hinein und wartet das Verglimmen jedesmal ab. Wenn die ganze Masse eingetragen und der Tiegel fast ganz gefüllt ist, sticht man alles mit einem eisernen Spatel einigemal rasch um, wodurch einzelne herausgeschmolzene Tröpfchen von Antimonmetall wieder mit anderen Theilen der Masse, welche noch Salpeter enthalten, in Berührung kommen. Nun bedeckt man den Tiegel und giebt stärkeres Feuer, welches nach Vorschrift eine halbe Stunde unterhalten wird. Die Masse darf nicht im Tiegel erkalten, weil sie sonst hart wird und sehr schwer herauszunehmen ist. Man sticht sie mit einem Spatel heraus und bringt sie in einen Porcellanmörser mit Schnauze. Hierin befeuchtet man sie mit Wasser und giebt davon so viel hinzu, dass sich die Masse zu einem zarten Schmate zerreiben lässt. Diesen schlämmt man mit siedend heissem Wasser auf und giesst ihn vorsichtig auf ein Filtrum. Den Rückstand zerreibt man ferner mit wenig Wasser und schlämmt mit mehr Wasser auf das Filtrum, bis endlich die ganze Masse in Gestalt eines zarten Schlammes auf dem Filtrum beisammen ist. Nun folgt das Auswaschen, was allerdings etwas langsam geht, weil der Niederschlag sehr dicht und fein ist. Wenn das Wasser ganz geschmacklos abläuft, lässt man es vollständig abtröpfeln, und sticht den noch feuchten und zähen Niederschlag mit einem höرنernen Löffelchen auf Fliesspapier in einzelnen Bröckchen aus, was man bekanntlich Aufsetzen oder Trochisciren nennt. Diese Klümpchen lösen sich leicht vom Papiere ab und geben, zu Pulver zerrieben, das officinelle Präparat.

Wenn man Salpeter und metallisches Antimon in einem Tiegel verpufft und nachher glüht, so bildet sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure Antimonensäure, welche sich mit dem Kali verbindet. Unzersetzter Salpeter und salpetersaures Kali befinden sich noch immer in dem Gemenge, wie man aus der Erscheinung sehen kann, dass die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure erhitzt, Chlor entwickelt und Indigolösung bleicht. Bei dem angenommenen Verhältnisse von 2 Salpeter zu 1 Antimon bemerkt man immer, dass Antimonkügelchen zusammenlaufen und sich der Oxydation entziehen, ungeachtet noch salpetersaures Kali in der Masse vorhanden ist. Es ist demnach vorzuziehen, $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile Salpeter auf 1 Theil Antimon in Anwendung zu bringen. Nach den Versuchen von Berzelius und Oscar Figuier enthält das Präparat, wenn man nicht einen bedeutenden Ueberschuss an Salpeter nimmt, immer ein Gemenge verschiedener

Antimonoxyde. Die Scheidung und quantitative Bestimmung dieser verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons bietet aber die grössten Schwierigkeiten dar. In verschiedenen Proben fand Figuier 2 bis 10 Procent Antimonoxyd und 7 bis 13 Procent antimonige Säure beigemengt. Die Bestimmung geschah indirect durch Reduction mit Wasserstoffgas und Wägung des gebildeten Wassers, sowie des Gewichtsverlustes des Präparats. Ein mit 2 Theilen Salpeter gebildetes antimonsaures Kali enthielt immer bedeutende Mengen niederer Oxydationsstufen des Antimons. Als ein noch sichereres Mittel, jede niedrigere Oxydationsstufe zu vermeiden, empfehle ich eine zweimalige Behandlung mit schmelzendem Salpeter. Das bereits getrocknete Präparat der ersten Arbeit wird mit einer kleinen Menge Salpeter (etwa $\frac{1}{4}$) gemengt, und in einem hessischen Tiegel längere Zeit einer gelinden Glühhitze ausgesetzt. Die vollständige Vertheilung des Salpeters mit dem Pulver bringt alle letzten Theilchen der Substanz in die Wirkungssphäre des Salpeters und oxydirt jedes niedrigere Oxyd des Antimons zu Antimonsäure. Das Schlämmen, Auswaschen und Aufsetzen findet wie das erstemal Statt. Wenn man die zum erstenmale geglühte Masse erst mit kaltem Wasser behandelt, so zieht dies das salpetersaure und freie Kali aus. Kochendes Wasser nimmt alsdann einfach antimonsaures Kali auf. Die farblose Flüssigkeit schmeckt schwach metallisch, nicht alkalisch und reagirt auch kaum alkalisch. Bis zur Honigdicke abgedampft, bedeckt sie sich mit einer aus kleinen Krystallkörnern bestehenden Haut, und gesteht dann beim Erkalten zu einer weissen Salzmasse; beim fortgesetzten Abdampfen trocknet sie zu einer honiggelben durchsichtigen rissigen Masse aus. Das trockene Salz löst sich langsam in kaltem und leicht in warmem Wasser auf. Aus der Lösung fallen Säuren doppelt antimonsaures Kali, welches durch Kochen mit Salpetersäure in reines Antimonsäurehydrat übergeht.

Das in Rede stehende Präparat besteht in ungeglühtem Zustande aus 1 Atom Kali (47,2), 2 Atom Antimonsäure ($2 \text{ Sb O}_5 = 338$) und 6 Atom Wasser (54), hat also das Atomgewicht 439,2. Durch Glühen verliert es seinen Wassergehalt. Durch Kochen mit Säure giebt es seinen Kaligehalt ab und geht in Antimonsäurehydrat über. Es stellt ein weisses Pulver, meistens mit einem Stiche in's Gelbe, dar.

Auf einen Gehalt von Antimonoxyd prüft man es durch Digestion mit Weinstein und Wasser, Filtriren und Eindampfen zum Krystallisiren, in welchem Falle Brechweinstein anschießt.

Kali sulphuricum crudum. Rohes schwefelsaures Kali.

Tartarus vitriolatus crudus. Arcanum duplicatum crudum. Sulphas kalicus crudus.

Ein neutrales Salz in zusammenhängenden harten, weissen Krystallen, von bitterlichem Gesckmacke, in sechzehn Theilen kalten, vier Theilen siedenden Wassers, aber nicht in höchst rectificirtem Weingeist löslich, an der Luft weder zerfliessend noch verwitternd. Es besteht aus Kali und Schwefelsäure, mit mehr oder weniger schwefelsaurem Natron vermischt. Es wird in den chemischen Fabriken bereitet, und dasjenige soll verworfen werden, welches mit Metallen verunreinigt ist.

Wir haben hier ein rohes schwefelsaures Kali, aus welchem durch Umkrystallisiren das gereinigte bereitet werden soll. Dieses Sachverhältniss findet selten Statt. Das schwefelsaure Kali ist so leicht von anderen Verunreinigungen zu trennen, dass es schon in vollkommen reinem Zustande im Handel vorkommt. Es wird deshalb auch die Arbeit des Reinigens wohl selten in den Laboratorien vorgenommen. Das über dieses Salz zu Sagende ist im folgenden Artikel enthalten.

Kali sulphuricum depuratum.

Gereinigtes schwefelsaures Kali.

Tartarus vitriolatus depuratus. Arcanum duplicatum depuratum.
Sulphus kalicus depuratus.

Es soll aus dem rohen schwefelsauren Kali wie das chlorsaure Kali bereitet werden.

Es sei weiss, von schwefelsaurem Natron frei.

Wenn die Arbeit des Reinigens des schwefelsauren Kalis wirklich ausgeführt werden soll, was bei der Reinheit des im Handel vorkommenden wohl selten nöthig sein dürfte, so bedient man sich dazu eines grossen kupfernen oder messingenen Kessels, in welchem man das Salz mit seiner vierfachen Menge Wassers eine Zeit lang kocht, bis sich kein Salz mehr löst und doch noch immer etwas ungelöst in der Lauge vorhanden ist. Man setzt nun einen Augenblick ab, damit die groben Theile sich zu Boden senken, und bringt die noch siedend heisse Flüssigkeit auf ein ausgespanntes Colatorium von Leinen. Die Flüssigkeit fängt man in steinernen Gefässen oder grossen Schüsseln auf und lässt sie durch Erkalten krystallisiren. Die überstehende Flüssigkeit wird noch einmal unter Zusatz von etwas Wasser mit neuen Mengen Salzes gekocht und wiederum colirt. Zuletzt wird sie stark eingedampft und so lange auskrystallisirt, als die Krystalle genügend rein erscheinen. Die auf Trichtern abgetropften Krystalle werden getrocknet.

Diese Arbeit ist nur vortheilhaft im Grossen auszuführen, weil kleinere Mengen zu rasch erkalten und die Krystallisation schon auf dem Colatorium stattfindet. Wenn das Colatorium nicht mehr flott läuft, so muss man zurückgiessen, das Colatorium auswaschen, und von Neuem aufspannen. Auch kann man die Krystallisation durch Umrühren stören, und das pulverförmige Salz, wie beim Salpeter beschrieben wurde, auf Trichtern durch Deplaciren auswaschen. Man erhält es alsdann in einem mehligem Zustande. Weil das schwefelsaure Kali im kalten Wasser sehr schwer löslich ist, so muss man auch die Mutterlaugen bedeutend stark eindampfen und erhält doch nur wenig Salz daraus. Aus diesem Grunde ist vorgeschrieben worden, die Mutterlaugen mit neuen Mengen von Salz zu kochen, um diese Eindampfung zu umgehen, oder sie erst bei Gewinnung einer grösseren Menge Productes eintreten lassen zu können.

Bezieht man reines schwefelsaures Kali aus dem Handel, so hat man es nur behufs der Anwendung zu pulverisiren. Dies geschieht am besten in einem Marmormörser mit Keule von Guajakholz. Auch kann das Stossen in einem gusseisernen Mörser geschehen, wenn er durch Erwärmen gehörig ausgetrocknet ist und endlich kann das gutgetrocknete Salz auf der excentrischen Mühle zwi-

schen trockenen Mahlscheiben zu einem weissen Pulver vermahlen werden. In der Receptur wird das schwefelsaure Kali flüssigen und trockenen Arzneien beigemischt. In flüssige Arzneien giebt man es ohne weiteres als Pulver hinein, ohne zu erwärmen. Es löst sich alsdann so viel als möglich. Befördert man die Lösung durch Erwärmen, so krystallisirt nachher das überschüssige Salz in viel dickeren Krystallen heraus, als das gestossene Pulver darstellte, und es bleibt doch nicht mehr gelöst, als der Temperatur entspricht, und sich durch blosses Schütteln mit der kalten Flüssigkeit gelöst haben würde.

Man erhält schwefelsaures Kali als Nebenproduct bei manchen Arbeiten. Bei der Destillation der Salpetersäure aus Kalisalpeter gewinnt man saures schwefelsaures Kali. Es möchte nun nicht gerade eine öconomische Operation sein, wollte man die freie Schwefelsäure mit Pottasche sättigen, indem man das kohlensaure Kali in ein minder werthvolles Salz verwandelte.

Bei der Darstellung der gereinigten Pottasche erhält man eine grosse Menge schwefelsaures Kali mit kohlensaurem Kali gemischt und zuletzt eine Mutterlauge, welche kieselensaures Kali, Chlorkalium und kohlensaures Kali enthält. Diese beiden Producte lassen sich nun vorthellhaft auf schwefelsaures Kali behandeln, indem man die Reste von der Pottaschenreinigung mit den Resten von der Salpetersäurebereitung neutralisirt. Dies geschieht durch Kochen in einem kupfernen oder messingenen Kessel und durch Colirung, wenn die Sättigung eingetreten ist. Die übrige Behandlung ist dieselbe, wie oben beschrieben wurde.

Das reine schwefelsaure Kali krystallisirt in wasserhellen, meist sehr kleinen harten Krystallen. Ihr specifisches Gewicht ist 2,66. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser; dagegen etwas mechanisch eingeschlossenes, weshalb sie auch in der Hitze verknistern. Nur in sehr starker Glühhitze ist das Salz schmelzbar, nicht flüchtig. Es schmeckt salzig bitter. Durch Glühen mit Kohle verwandelt es sich in einfach Schwefelkalium. 100 Theile Wasser lösen unter geringer Kälteerzeugung bei 0° 8,36 Theile, und für jeden Grad Centesimal 0,1741 Theile weiter. In Kalilauge von 1,33 specifischem Gewicht ist das schwefelsaure Kali, nach Liebig, ganz unlöslich. Es besteht aus 1 Atom Kali (47,2) und 1 Atom Schwefelsäure (40), hat also das Atomgewicht 87,2.

Das schwefelsaure Kali war bereits im 14. Jahrhundert bekannt. Paracelsus wandte es im 16. Jahrhundert arzneilich an. Croll stellte es aus Schwefelsäure und Weinstein als *Tartarus vitriolatus* dar.

Kali tartaricum. Weinsaures Kali.

Tartarus tartarizatus. *Tartras kalicus.*

Nimm: Gereinigtes kohlensaures Kali zwei Pfund,
gereinigten, von weinsteinsaurem Kalke befreiten,
Weinstein vier und ein halbes Pfund.

Bringe sie einzeln allmählig in

sechs Pfund kochendes gemeines Wasser.

Wenn nach dem Aufbrausen die Lösung nicht alkalisch ist, so füge so viel gereinigtes kohlensaures Kali hinzu, dass dieses ein wenig vorwaltet. Die filtrirte Flüssigkeit werde dann zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle sollen gesammelt und getrocknet aufbewahrt werden.

Es sollen farblose, durchsichtige Krystalle sein, von metallischen Verunreinigungen gänzlich, von fremdartigen Salzen so viel wie möglich frei.

Die Sättigung des Weinstein's mit der Pottasche geschieht in einem kupfernen, messingenen oder verzinn'ten Kessel. Erst bringt man das Wasser darin zum Kochen und giebt nun abwechselnd Kali und Weinstein hinzu. In dieser Art waltet einmal das eine, darauf wieder das andere vor, und niemals wird das Aufbrausen so lebhaft, dass Gefahr des Ueberlaufens vorhanden ist. Zuletzt hält man die Flüssigkeit etwas alkalisch, weil dabei die Krystallisation des Salzes am leichtesten stattfindet.

Nach der Pharmacopoe soll kalkfreier Weinstein und ein bereits gereinigtes kohlen-saures Kali angewendet werden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass in dieser Art leicht ein schönes und reines Präparat erhalten werden könne; dagegen ist vom praktischen Standpunkte die Frage aufzuwerfen, ob sich nicht mit der Darstellung des Präparates zugleich die Reinigung der beiden Ingredienzien verbinden lasse.

Was nun die Pottasche betrifft, so ist einleuchtend, dass die Austrocknung derselben eine ganz verlorene Arbeit ist, da man sie bei der Sättigung doch wieder in Lösung bringen muss. Es ist demnach einfacher und eben so sicher, die rohe Pottasche nur mit kaltem Wasser auszuziehen und die klaren Auszüge ohne weiteres anzuwenden, oder die Pottasche in siedendem Wasser aufzulösen und durch Erkalten das schwefelsaure Kali herauskrystallisiren zu lassen. In beiden Fällen vermeidet man die nicht unbedeutende Mühe des Eindampfens und Austrocknens.

Die Ausscheidung des weinsauren Kalkes kann man ebenfalls ziemlich vollständig gleichzeitig bewirken. Zu diesem Zwecke verdünne man die Flüssigkeit der Pharmacopoe noch mit zwei bis drei Pfund Wasser, und giesse sie in grosse irdene oder steinzeugene Häfen, in welchen man sie mehrere Tage oder noch besser einen Monat lang an einem möglichst kühlen Orte stehen lässt. Es klärt sich alsdann die Lauge eben sowohl durch das Stehen, als sie den weinsaur'en Kalk fallen lässt, und man hat weder eine Filtration noch eine Colirung vorzunehmen, wenn keine schwimmenden Gegenstände sich darin befinden.

Die Eindampfung zur Krystallisation kann bei genügend alkalischer Reaction in einem blanken eisernen Kessel geschehen. Die Krystallisation selbst lässt man am zweckmässigsten in porcellanen Schalen vor sich gehen, weil hieraus die Salzkrusten am leichtesten gelöst werden können. Diese lässt man auf einem Trichter abtröpfeln und trocknet sie im Trockenofen. Wenn man die Flüssigkeit so weit eindampft, dass beim Erkalten Krystalle entstehen, so werden diese meistens trüb, und stellen zusammenhängende grosse Krusten dar. Wenn man hingegen so weit eindampft, dass nach dem Erkalten keine Krystalle entstehen, und wenn man die Flüssigkeit an einem gleichförmig und mild warmen Orte stehen lässt, dass sie allmählig verdunstet, so entstehen einzelne klare durchsichtige sehr schöne Krystalle. Damit wegen der längeren Dauer dieser Arbeit die Lösungen nicht durch Staub verunreinigt werden, bedeckt man sie mit einem in einem Reife ausgespannten Filtrirpapier. Von Zeit zu Zeit nimmt man die Krystalle heraus, dampft die Flüssigkeiten wieder ein, und sättigt gegen Ende den Ueberschuss des Kalis mit etwas kalkfreiem Weinstein, worauf man die Krystallisation fortsetzt. Die letzte Mutterlauge fällt man mit Schwefelsäure auf wiederhergestellten Weinstein, oder mit Chlorcalcium auf weinsaur'en Kalk, den man gelegentlich zu weinsaur'em Natron verarbeiten kann.

Die Krystallisation des Salzes ist gegen die frühere Eindampfung zur Trockne ein sehr zu empfehlender Luxus.

Das neutrale weinsaure Kali krystallisirt in zusammenhängenden Krystallkrusten. An der Luft wird es feucht, ohne gerade vollkommen zu zerfliessen.

Es ist leicht in Wasser löslich, in Weingeist aber fast gar nicht. Wenn es mit Säuren zusammenkommt, so schlägt sich Weinstein nieder.

Die Erklärung des Vorganges bei der Darstellung des weinsauren Kalis ist sehr einfach. Der Weinstein ist ein saures Salz, in welchem die Hälfte der Säure nicht gesättigt ist. Betrachtet man die Weinsäure als eine zweibasische Säure, so sind die neutralen Salze so zusammengesetzt, dass sie aus 2 At. Basis und 1 At. Säure bestehen. Die sauren Salze bestehen alsdann aus 1 At. Säure und 1 At. Basis und 1 At. Wasser. Da das Wasser keine entschieden basische Eigenschaften besitzt, so sättigt es die sauren Eigenschaften der Säure nicht, obgleich es die Stelle von 1 At. Basis einnimmt. Tritt nun an die Stelle des Atoms Wasser 1 At. einer wirklichen Basis, so findet die Zusammensetzung der neutralen Verbindungen Statt. Dieses geht bei der vorliegenden Arbeit vor. Der Weinstein nimmt noch 1 At. Kali in seine Mischung auf, und verliert 1 At. Wasser. Die Kohlensäure, welche mit dem Kali verbunden war, wird ausgetrieben.

Der weinsaure Kalk, welcher im Weinstein enthalten ist, wird bei dieser Operation gar nicht berührt, sondern löst sich zum Theil in der heissen Flüssigkeit. Der weinsaure Kalk ist übrigens in einer Lösung eines neutralen weinsauren Salzes weniger löslich, als in reinem Wasser.

Ein grosser Theil des weinsauren Kalkes scheidet sich schon während des Kochens der Flüssigkeit aus, der übrige Theil krystallisirt erst allmählig in der Ruhe und Kälte heraus. Wenn der weinsaure Kalk nicht vollständig aus der Lauge entfernt ist, so werden die Krystalle immer trüb und lösen sich nicht vollständig.

Das neutrale weinsaure Kali besteht aus 2 At. Kali ($2 \cdot 47,2 = 94,4$) und 1 At. Weinsäure ($C_6H_4O_{10} = 132$), hat also das Atomgewicht 226,4. Es enthält kein Wasser.

Kalium iodatum. Jodkalium.

Kali hydroiodicum. Iodetum kalicum.

Nimm: Jod sechs Unzen,

Eisenfeile zwei Unzen.

Giesse darauf

destillirtes Wasser sechs und dreissig Unzen.

In einer Porcellanschale lasse das Ganze auf 32 bis 40° R. (40 bis 50° C.) erwärmen, und unter öfterem Umrühren so lange in dieser Temperatur bleiben, bis die anfänglich braune Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann werde filtrirt, das nicht gelöste Eisen gut abgespült, die filtrirte Flüssigkeit in dieselbe Schale zurückgebracht und

zwei Unzen Jod

darin gelöst. Nachdem erwärmt worden, giesse allmählig

fünf Unzen reines kohlenaures Kali, die vorher in destillirtem Wasser gelöst sind, oder so viel hinzu, dass das Eisenoxydoxydul vollkommen gefällt werde. Das Gemenge

stelle eine Stunde in einer Temperatur von 80° R. (100° C.) hin, dann bringe es auf ein Filtrum, wasche fleissig ab, und mische der filtrirten Flüssigkeit so viel

Jodwasserstoffsäure

hinzu, dass sie ganz neutral wird. Endlich bringe zur Krystallisation. Bewahre sorgfältig auf.

Es sollen würfelige, weisse Krystalle sein, weder mit anhängender Säure noch Kali verunreinigt, in drei viertel Theilen Wasser und sechs Theilen höchst rectificirten Weingeistes löslich.

Die Jodwasserstoffsäure wird zu dem oben angeführten Zwecke am besten in der folgenden Art bereitet:

Jodkalium und Jod, von jedem eine halbe Unze, löse unter Zerreiben in fünfzehn Unzen destillirten Wassers. In die Flüssigkeit leite unter Umrühren Schwefelwasserstoffgas hinein, bis sie entfärbt worden; dann setze sie einer gelinden Wärme aus, damit dieses Gas vollkommen entweiche. Endlich filtrire nach dem Erkalten.

Die Bereitung des Jodkaliums hat schon manchen Praktiker in Verlegenheit gesetzt, nicht aus Mangel an Wegen, sondern aus Ueberfülle derselben. Wem ist es noch nicht geschehen, dass er seine Meinung über die zweckmässigste Preparationsmethode drei- bis viermal veränderte, und dass er dennoch zuletzt unsicher darüber blieb? Bei einem so vieldeutigen Gegenstande, wo so vieles von Ansichten abhängt, muss man jede Beurtheilung mit der grössten Milde ausführen.

Ehe ich jedoch zur kritischen Beleuchtung der einzelnen bis jetzt in Anwendung und Vorschlag gebrachten Methoden übergehe, will ich diejenige Methode, welche mir jetzt die beste von allen zu sein scheint, genauer beschreiben. Es ist alsdann später leichter, den aufgestellten Maassstab an die einzelnen Methoden anzulegen, und dadurch das Urtheil zu unterstützen.

Man bereite sich eine Aetzkalkflüssigkeit aus reinem kohlen-sauren Kali und reinem Aetzkalk, nach den in dem Artikel *Liquor Kali hydrici* gegebenen Handgriffen. Die Anwendung von reinem kohlen-saurem Kali ist unerlässlich, weil das gereinigte immer viel Chlorkalium enthält, welches auf keine Weise von dem Jodkalium getrennt werden kann. Man erhält alsdann unreine Mutterlaugen und verliert dadurch mehr Jod, als der Mehrpreis des reinen kohlen-sauren Kalis gegen das bloss gereinigte beträgt. Die Aetzkalkflüssigkeit wird nach dem Absetzen des Kalkes mit einem Heber in eine reine Flasche übergezogen und unmittelbar in diesem Zustande verbraucht. Die Pharmacopöen und Lehrbücher der Pharmacie wenden alle eine Aetzkalkflüssigkeit von 1,33 specif. Gewicht an, und können sich von dieser üblichen Stärke nicht trennen. Es lässt sich dies dadurch entschuldigen, dass sie gereinigte Pottasche anwenden, welche immer schwefel-saures Kali enthält, und welches nur durch diese Concentration ausgeschieden werden kann. Die dünne Aetzkalkflüssigkeit lässt sich ja viel leichter einkochen, wenn sie mit Jod gesättigt ist, als ohne dies. Beim Einkochen kann ein Anziehen von Kohlensäure und eine Färbung durch Bildung von Humussäure von hineinfallenden organischen Stäubchen gar nicht vermieden werden. Es wird also

ohne Weiteres die erste kohlenäurefreie Aetzkalkflüssigkeit genommen, die vom Kalke durch Absetzen, ohne Coliren und Filtriren erhalten wird. Sie ist klar und farblos wie Wasser.

Von dieser bringt man eine beliebige Menge in einen gusseisernen Grapen, erwärmt gelinde, und fügt nun allmählig Jod zu, bis die Flüssigkeit eben einen leichten Stich in's Gelbe angenommen hat. Nun wirft man in die Lauge $\frac{1}{10}$ von dem Gewichte des angewandten Jods feines Holzkohlenpulver, und dampft die Flüssigkeit unter Umrühren zur Trockne ein. Ein vollständiges Vermischen wird nun durch Zerreiben mit einem Pistille bewirkt. Es wird ein Deckel auf den Grapen gesetzt und das Feuer verstärkt, bis die Masse anfängt zu verglimmen. Man steigert nun bei bedecktem Gefässe das Feuer, bis der ganze Boden dunkelroth glüht und lässt alsdann erkalten. Die Masse nimmt man mit sehr wenig destillirtem Wasser zu einer concentrirten Lösung auf und filtrirt dieselbe durch ein kleines Filtrum in eine flache Schale oder einen porcellanen Suppenteller. Mit diesem stellt man sie, mit Fliesspapier bedeckt, in den Trockenschrank und überlässt sie der langsamen freiwilligen Verdunstung, wodurch die schönsten Krystalle entstehen. Diese trennt man von der Mutterlauge und trocknet sie auf dem Teller selbst.

Die Vorzüge dieser Methode sind wesentlich folgende. Das Präparat wird in einer Operation, in einem und demselben Gefässe, welches keine Gefahr des Berstens oder Zerbrechens darbietet, bis zum Lösen fertig gemacht. Das Salz ist mit sehr wenig fremden Substanzen, einer kleinen Menge überschüssiger Kohle, gemengt, löst sich leicht auf, und es braucht keine grosse Menge eines Niederschlags ausgewaschen zu werden. Hierdurch wird vermieden, dass kein Jod im Niederschlage stecken bleiben kann, und dass man keine verdünnte Waschflüssigkeiten einzudampfen hat. Die Lauge ist ganz farb- und geruchlos, weil sie von einem geglühten Salze herrührt. Viele Methoden liefern ein Präparat, welches nach Jod, Jodkohlenwasserstoff, Jodschwefel und sonst wie riecht. Dies findet namentlich dann Statt, wenn jodhaltige Flüssigkeiten mit Filtern, Weingeist, gefärbter Aetzkalklauge in Berührung kommt, und man kann solches Jodkalium nur durch Glühen geruchlos machen. Endlich sind fast gar keine Verluste bei dieser Methode möglich, wenigstens nicht unvermeidlich, weil nur wenige, kleine und feste Gefässe in Anwendung kommen, und weil man durch passende Deckel jede Verflüchtigung von Jodkalium während des Erhitzens vermeiden kann.

Um mich also über diesen Gegenstand ganz bestimmt und deutlich auszudrücken, halte ich die eben beschriebene Methode von allen für die beste, und welcher die Aufnahme in die Pharmacopoe gebührt hätte. Ich trage kein Bedenken, dies hier auszudrücken, obgleich ich in meiner *Pharmacopoea universalis* erst der Eisenmethode, dann im Anhang der Schwefelbaryummethode den Vorzug gegeben habe. Dies erklärt sich einfach aus dem Umstande, dass erst später die Glühung unter Zusatz von Kohle in Anwendung gebracht worden ist, und dass ohne diesen Zusatz ich noch jetzt der Schwefelbaryummethode den Vorzug geben würde. Die Zerstörung des jodsauren Kalis, welche bei blosser Glühung oft ganz enorme Verluste nach sich gezogen hat, ist durch diesen glücklichen Griff (von Freundt oder nach Gmelin von Orfila) so leicht und einfach geworden, dass dieser Umstand den vollständigen Ausschlag gegeben hat.

Die übrigen Methoden können in keiner Beziehung gegen die vorliegende einen Vergleich aushalten. Um sie näher zu betrachten, mögen sie nach gewissen Principien hier aufgestellt werden.

A. Verbindung des Jods mit Metallen und Fällung mit kohlensaurem Kali.

1) Eisenjodür mit kohlensaurem Kali,

- 2) Eisenjodid mit kohlen saurem Kali,
- 3) Eisen, Jod, kohlen saures Kali und Wasser, zusammen zur Trockne und Glühen,
- 4) Zinkjodür mit kohlen saurem Kali,
- 5) Antimonjodür und kohlen saures Kali,
- 6) Antimonkalium und Jod.
- B. Durch Schwefelwasserstoff.
 - 7) Jod mit Schwefelwasserstoff,
 - 8) Jod und kohlen saures Kali mit Schwefelwasserstoff,
 - 9) Jod und Aetzkali, dann mit Schwefelwasserstoff.
- C. Durch Schwefelmetalle
 - 10) Schwefelkalium mit Jod,
 - 11) Schwefelbaryum mit Jod und kohlen saurem Kali,
 - 12) Schwefelbaryum mit Jod und schwefel saurem Kali.
- D. Mit Oxyden.
 - 13) Mit Kalk, Glühen und kohlen saurem Kali,
 - 14) mit Aetzkali und Glühen,
 - 15) mit Aetzkali, Kohle und Verglimmen.

Wir wollen nun auf die einzelnen Methoden näher eingehen.

Die erste Methode, von Baup angegeben, wird so ausgeführt, dass man Jod und Eisenfeile in einem gusseisernen Grapen mit Wasser zusammenbringt, und so lange, zuletzt unter Beihülfe von Wärme, die Einwirkung stattfinden lässt, bis die braune Farbe der Lösung in die blasgrüne des Eisenjodürs übergegangen ist. Man bringt nun die Lösung zum Kochen und fällt sie, unter allmählichem Zusatz von kohlen saurem Kali, bis die Lauge eine schwache alkalische Reaction angenommen. Um den Niederschlag zu verdichten, kocht man noch eine Zeit lang die ganze Flüssigkeit und bringt dann alles auf das Filtrum. Der Niederschlag muss gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen werden. Die abfiltrirten sehr dünnen Flüssigkeiten werden erst in einer Porcellanschale stark eingedampft, dann aber an einen warmen Ort zum Krystallisiren hingestellt.

Die Fehler dieser Methode bestehen in Folgendem. Man erhält einen sehr copiösen Niederschlag, dessen Aussüssen ungemein dünne Waschflüssigkeiten bewirkt. Zur Verdampfung derselben sind grosse Gefässe und viel Brennmaterial nöthig, und über dieser sehr lange dauernden Arbeit fällt leicht Staub in die Flüssigkeit, wodurch erneuertes Filtriren, Auswaschen und Eindampfen die Folge ist. Alle diese Operationen, die Benutzung von Trichtern und vielen Gefässen, ziehen nur Verluste nach sich.

Die Niederschlag behält immer einen Theil Jod zurück, welches selbst durch noch so viel Wasser nicht ausgezogen werden kann. Wenn man den getrockneten Niederschlag mit Braunstein mengt und mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so entwickelt er reichliche violette Dämpfe von Jod, welche dem Präparate entgehen.

Es ist unvermeidlich, nicht eine ziemliche Menge kohlen saures Kali im Ueberschusse zuzusetzen, wenn man alles Eisen vollständig fällen will. Versäumt man dies, so erhält das Präparat eine gelbe, fast rostbraune Farbe. Da sich das kohlen saure Kali beim Füllen unter Aufbrausen zersetzt, indem der Niederschlag aus kohlen saurem Eisenoxydul und Eisenoxydulhydrat besteht, so bleibt leicht etwas kohlen saures Eisenoxydul in der Flüssigkeit gelöst und giebt dem Präparate eine gelbliche Färbung. Nur durch Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen kann dieser Eisengehalt entfernt werden. Diese Operation ist aber rein verloren und zieht Verluste nach sich. Endlich erhält man eine so alkalische Mutterlauge, dass man Jodwasserstoffsäure bereiten muss, um dieselbe zu neutralisiren.

Die Pharmacopoe lässt dem Eisenjodür, nach dem Vorschlage von Frederking*), freies Iod zusetzen, um beim Fällen Eisenoxyd statt des kohlen-sauren Oxyduls zu erzeugen. Dieser Zweck wird eigentlich nur dann erreicht, wenn man die Iodeisenflüssigkeit in die kochende Lösung des kohlen-sauren Kalis schüttet. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen. Dies ist jedoch unthunlich, weil man genau die Menge des aufzulösenden kohlen-sauren Kalis vorher nicht wissen und dadurch in die Lage kommen kann, noch einmal Eisen-jodürlösung bereiten zu müssen. Es bleibt also nichts übrig, als das kohlen-saure Kali dem Eisenjodür zuzusetzen. Dies darf aber wegen des Aufbrausens nicht plötzlich geschehen. Bei allmählicher Fällung findet diese sehr ungleich statt. Zuerst fällt Eisenoxyd nieder, später folgt Eisenoxyduloxyd, zuletzt hell-grünes kohlen-saures Eisenoxydul. Es ist also im Ganzen dadurch wenig gewon-nen. Die Pharmacopoe lässt vollständig fallen, Frederking dagegen empfiehlt, das Iodeisen nicht vollständig zu fällen, und alles zusammen zur Trockenheit einzudampfen und wieder zu lösen. Diese letzte Arbeit kommt also noch hinzu. Papers**) empfiehlt, 100 Iod, 75 kohlen-saures Kali, 30 Eisen und 120 Wasser zu digeriren, zur Trockne einzudampfen und zu glühen. Der Niederschlag wird dadurch dichter erhalten und ist leichter auszuwaschen. Er enthält aber eben-falls Iod. Die Menge des Kalis ist aber bei seinem unbestimmten Wassergehalt vorher nicht in der Art festzustellen, dass, wenn man kein Iod verlieren will, nicht ziemlich viel kohlen-saures Kali im Ueberschusse vorhanden sein soll. Demnach bringen alle Methoden mit Eisen einen unvermeidlichen Verlust an Iod mit sich, der, wenn er auch nicht sehr gross ist, doch ganz vermieden werden kann. Das Auswaschen copióser Niederschläge, Eindampfen dünner Flüs-sigkeit ist gleichfalls davon unzertrennlich und man kann, bei dieser Lage der Dinge, der Eisenmethode jezt nicht mehr das Wort reden.

Die zweite Methode von Le Royer und Dumas, erst Zinkjodür darzu-stellen und dies mit kohlen-saurem Kali zu fällen, leidet an denselben Gebrechen.

Die Bildung des Zinkjodürs geht bei weitem nicht so leicht als die des Eisenjodürs vor sich; sie fordert zuletzt längeres Kochen, um vollständige Ent-färbung zu bewirken***). Dabei entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich ein basisches Zinkjodür, welches in drei Versuchen 7,56, 5,01 und 4,97 Proc. Zinkjodür enthielt. Das gefällte kohlen-saure Zinkoxyd ist sehr voluminös, er-fordert viel Wasser zum Auswaschen, und hält dennoch hartnäckig einen Iod-gehalt zurück. Eder giebt selbst an, dass, als er 1 Unze Iod mit 20 Unzen Was-ser zu Iodzink verarbeitet hatte, er noch 38 Unzen destillirtes Wasser zum Aus-waschen des Zinkniederschlags gebrauchte. Es war also 1 Unze Iod in 58 Un-zen Wasser enthalten. Eine solche Methode kann unmöglich eine gute genannt werden. So etwas lässt sich machen, aber nicht empfehlen.

Die fünfte der obigen Methoden, Iodantimon mit kohlen-saurem Kali zu versetzen, welche von Serullas angegeben wurde, hält gar keine nähere Be-leuchtung aus. Erstlich ist die Zuziehung eines so stark wirkenden und schäd-lichen Metalles, wie das Antimon, wo sie nicht absolut unvermeidlich, durchaus zu umgehen. Die Bildung des Iodantimons geschieht unter heftiger Erhitzung, Verflüchtigung von viel Iod, ja sogar mit Explosion unter Zertrümmerung der Gefässe (Archiv d. Pharm. neue Reihe 21, 319). Metallisches Antimon und freies Iod befinden sich noch getrennt in der Masse. Bei der Fällung bleibt Antimon in der Lösung und Iod im Niederschlag. Dies ist hinreichend, um

*) Archiv der Pharmacie, Neue Reihe, 40, 4.

**) Dingler polyt. Journal 103, 465.

***) Eder im Archiv der Pharmac. Neue Reihe 29, 320 und 46, 18.

über diese Methode den Stab zu brechen. Näheres siehe im Archiv d. Pharm. Bd. 29. S. 323.

Die Bereitung mit Antimonkalium, welches durch Glühen von Brech Weinstein erzeugt werden soll, leidet an zu grosser Kostspieligkeit, weil man Brech Weinstein zerstören muss, ohne von dem Antimon nur den geringsten Nutzen zu haben.

Wir gehen nun zu den Methoden 7, 8 und 9 über, in welchen der Sauerstoff des Kalis durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases aufgenommen wird.

Die erste Methode besteht darin, dass man Iod durch Schwefelwasserstoff in Iodwasserstoffsäure verwandelt, und diese mit Kali sättigt. Diese Operation ist sehr langweilig, indem das Iod sich mit Schwefel umzieht und dadurch der Zutritt des neuen Gases zu dem noch unverbundenen Iod sehr erschwert wird. Man verliert dadurch viel Schwefelwasserstoffgas, d. h. Schwefeleisen und Schwefelsäure, und wird gerade von diesem verlorenen Gase am meisten belästigt. Der Schwefel ballt zu einer zähen schmierigen Masse mit dem Iod zusammen, und die vollständige Zersetzung einigermaassen ansehnlicher Mengen veranlasst viele Uebelsstände.

Etwas besser gelingt die Operation, wenn man Iod und kohlsaures Kali, ersteres in einem kleinen Ueberschusse, mit lauwarmem Wasser zusammenbringt und nun das Gas hineinleitet. Das kohlsäure Kali löst das Iod merklich auf und aus diesem Grunde findet der ausgeschiedene Schwefel nicht so viel festes Iod, um damit zusammenzuballen. Man nimmt die Operation in einem weiten Gefässe vor und lässt das Ganze, wenn Entfärbung eingetreten ist, noch einen Tag verschlossen ruhig stehen. Darauf wird abfiltrirt, zur Trockne eingedampft und stark erhitzt, in wenig Wasser gelöst und krystallisirt.

Die dritte Methode von jenen mit Schwefelwasserstoff ist die Turner'sche, welche die Hannoversche Pharmacopoe aufgenommen hat, darin bestehend, dass das mit Iod gesättigte Aetzkali, worin sich also jodsaures Kali und Iodkalium gebildet haben, mit Schwefelwasserstoff behandelt wird. Diese Methode ist, ungeachtet sie vielfach gerühmt wird, die schlechteste. An Schwefelwasserstoff gebraucht man genau gerade soviel als bei den beiden vorhergehenden Methoden. Dagegen findet die Zersetzung des jodsauren Kalis nur vollständig Statt, wenn sie in höherer Temperatur geschieht, weil sich das jodsaure Kali leicht ausscheidet. Dabei findet aber eine ziemlich bedeutende Bildung von Schwefelsäure statt*) und man erhält, ungeachtet man chemisch reine Stoffe angewandt hat, ein unreines Präparat. Dieser Umstand allein ist schon hinreichend, das Verfahren zu verwerfen, so wie es auch noch keine Anwendung im Grossen gefunden hat. Ueberhaupt ist bei allen Untersuchungen über diesen Gegenstand zu bemerken, dass die Laboranten häufig mit sehr kleinen Mengen Substanz, etwa einer Unze Iod, gearbeitet haben, und aus so unbedeutenden Versuchen Schlüsse in's Grosse gemacht haben. Was im Kleinen oft ganz leicht ist, wird bei der Ausführung im Grossen häufig ganz unmöglich. Die Verluste bei Unzen sind beziehungsweise viel grösser, als wenn man mit Pfunden arbeitet, und ein aus solchen Miniaturversuchen abgeleiteter Preis ist bei Pfunden oft um mehrere Thaler falsch.

Alle drei erwähnten Methoden, von denen die mittlere die beste ist, haben den Nachtheil der Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases, die beiden ersten den Verlust von Iod, und die letzte die Verunreinigung durch Schwefelsäure zum Vorwurf.

*) Heinrich Rose, Poggendorf Annalen 47, 163.

Die zehnte Methode, welche von Taddei vorgeschlagen worden ist, besteht darin, dass man eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium, welches durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle erzeugt worden ist, mit Iod vollkommen zersetzt. Hierbei wird ein braun gefärbtes, stinkendes Iodkalium erhalten, welches beim Glühen Ioddämpfe ausstösst. Es bilden sich aus den Bestandtheilen des Weingeistes und dem Jod organische Verbindungen, welche das Salz verunreinigen, und deren Iodgehalt beim Glühen verloren geht. Selbst wenn man eine wässrige Schwefelkaliumlösung anwendet, geht Schwefel in das Salz ein. Ohne Glühen ist es wegen seines unangenehmen Geruches gar nicht zu gebrauchen. Diese Methode gehört zu den schlechtesten.

Die 11. und 12. Methode schreiben vor, Schwefelbaryum mit Iod zu sättigen und mit kohlen-saurem oder schwefelsaurem Kali zu zersetzen. Unbedenklich ist hier die Anwendung von schwefelsaurem Kali vorzuziehen, weil der gebildete schwefelsaure Baryt unlöslicher ist, als der kohlen-saure, und weil das schwefelsaure Kali ein sehr reines Kalisalz ist, welches weder Chlor noch Natronsalz enthält.

Ich habe diese Methode in dem Anhang zu meiner *Pharmacopoea universalis* aufgenommen und genau beschrieben, und muss sie noch jetzt, mit Ausnahme der oben beschriebenen, für die beste halten. Das Schwefelbaryum verschafft man sich sehr leicht in grossen Mengen, wenn man einen beschickten hessischen Tiegel beim Töpfer einsetzen und durchglühen lässt. Es hält sich in dicht verschlossenen Flaschen sehr lange. Unzersetzter Schwerspath und Kohle schaden der Operation nichts, als dass sie die Masse etwas vermehren.

Auf 16 Unzen Iod nimmt man 6 bis 7 Pfund Wasser und setzt dem Gemenge unter Erwärmen so lange Schwefelbaryum als Pulver zu, bis die braun-rothe Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Nun fügt man 11 Unzen schwefelsaures Kali hinzu und kocht eine Viertelstunde lang. Die Zersetzung geschieht in dem Gemenge selbst, und man hat nur eine Filtration zu machen. Der Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, ist sehr compact, leicht auszuwaschen, und dient nach dem Trocknen wieder zur Reduction zu Schwefelbaryum. Die Lauge wird zur Krystallisation eingedampft und giebt ein schönes Salz.

Diese Methode gehört mit zu den wohlfeilsten, weil die Nebenkosten nur in dem Glühen des Schwerspathes bestehen, indem die Substanz wiedergewonnen wird, und weil das wohlfeilste und reinste Kalisalz angewendet wird.

Die 13. Methode, welche erst Iodcalcium bildet, ist ganz zu verwerfen. Iodcalcium lässt sich nicht ohne grossen Verlust an Iod glühen, und auf eine andere Weise wird der jodsaure Kalk nicht zerstört. Wollte man erst mit kohlen-saurem oder schwefelsaurem Kali zersetzen und dann glühen, so hat man nichts gegen die Methode, Iod mit Aetzkali zu sättigen, gewonnen, dagegen den Nachtheil, dass man das Iodkalium aus dem kohlen-sauren oder schwefelsauren Kalke herauswaschen muss, was man bei Anwendung von Aetzkali nicht nöthig hat.

Die 14. Methode ist jene der 5. Auflage der Pharmacopoe. Aetzkali wird mit Iod gesättigt und das jodsaure Kali durch Glühen zerstört. Am sichersten verrichtete man diese Arbeit in einem gusseisernen Gefässe mit kugelförmigem Boden, welches man während des Glühens bedeckt erhält. Die Zersetzung findet wegen des beigemengten Iodkaliums erst in einer hohen Temperatur Statt, wobei das Iodkalium nicht ganz feuerbeständig ist, und das Entwickeln einer permanenten Gasart, des Sauerstoffs, befördert sehr die Verflüchtigung des Salzes. Iodsaures Kali giebt beim Glühen unter Zutritt von Sauerstoff immer ein alkalisches Iodkalium, weil sich etwas Kalium oxydirt und Iod verflüchtigt, so wie auch nach der Beobachtung von Kraus (Pogg. Annal. 143, 138) Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum durch blosses Glühen an der Luft

alkalisch werden, indem sie Chlor verlieren. Die Anwendung eines flachen Grapens hat vor dem eines hohen Tiegels den Vorzug, dass die Gasblasen leichter durch die niedrige Schicht durchbrechen, und dass alle Theile näher an dem Boden sind und gleichmässiger warm werden. Das Schmelzen in einem hessischen Tiegel ist eine heillose Arbeit, wobei man das Jodkalium wegfiegen sieht und hört. Das Feuer lässt sich weniger leicht reguliren, man kann mit dem Tiegel nicht aus dem Feuer weg, wie mit einem Stielgrapen, und bei dem kleinen Inhalt steigt die geschmolzene Masse leicht über und läuft in's Feuer. Alle diese Uebelstände werden durch den Zusatz der Kohle vermieden. Die Zersetzung beginnt bei einer niederen Temperatur, steigert sich durch die eigene Hitze, die durch die Verbrennung der Kohle erzeugt wird, und ohne die Masse in's Schmelzen zu bringen, kann man einer vollständigen Zersetzung sicher sein, wenn die Kohle mit dem Salze innig gemischt war. Eine in der obigen Aufstellung nicht aufgeführte hierher gehörige Methode Graeger's (Archiv d. Pharm. Bd. 44 S. 290) kann, ungeachtet der Anerkennung, die alle Arbeiten desselben Verfassers verdienen, nicht empfohlen werden. Sie besteht darin, dass Jodwasserstoffsäure, aus Jod und Schwefelwasserstoff dargestellt, mit Marmor gesättigt, das Jodcalcium mit schwefelsaurem Kali gefällt, und durch Weingeist der gelöste Gyps gefällt wird. Neben der mühsamen Darstellung der Jodwasserstoffsäure haben wir hier eine nicht leicht auszuführende Fällung, weil der Gyps nicht unlöslich ist, eine sehr umständliche Filtration von einem grossen Niederschlag, und endlich noch als Zugabe eine Behandlung mit Weingeist, welcher entweder durch Abdestillation wieder gewonnen werden oder verloren gehen muss. Weder einfach und leicht, noch weniger öconomisch kann diese Methode genannt werden.

Nach der jetzigen Lage der Sache scheint demnach unter allen Methoden die Glühung mit Kohle vorzuziehen zu sein. Sie lässt sich leicht in jeder Menge ausführen, und die Anwendung gusseiserner Gefässe schützt gegen Unfälle, welche bei zerbrechlichen Gefässen leicht vorkommen und grosse Verluste nach sich ziehen können.

Die Krystallisation des Jodkaliums liefert nur dann sehr schöne und regelmässige Krystalle, wenn sie in grossen Mengen und sehr langsam ausgeführt wird. Deshalb ist die Anwendung eines gut geheizten Trockenofens und sehr flacher Gefässe zu empfehlen. Da das Jodkalium leicht an den Rändern der Schale in die Höhe steigt und sich auch dann über die Schale hinaus durch Capillarität verbreitet, so muss man darauf achten, dadurch nicht grosse Verluste zu erleiden. Man stelle die Schale, welche das Salz enthält, in eine andere grössere Schale. Abdampfungen im Kleinen habe ich häufig mit Anwendung eines Nürnberger Nachtlisches bewerkstelligt. Bei der empfohlenen Methode erhält man die Jodkaliumlauge in sehr concentrirtem Zustande. Sollte sie durch das Auswaschwasser etwas verdünnt sein, so kann man sie auch über gewöhnlichem Feuer oder auf dem Wasserbade bedeutend concentriren. Nun stellt man die Schale an einem staubfreien Orte auf einem Stativ über ein Nachtlicht, welches mit reinem Rüböl gespeist ist. Diese Nachtlichte brennen bekanntlich in einem kleinen Trinkglase, und das Oel schwimmt auf Wasser. Als ein passender Ort, diese Arbeit vorzunehmen, sind die geschlossenen Arbeitsräume (Pharmaceutische Technik 1. Aufl. S. 349, Fig. 288, 2. Aufl. S. 43, Fig. 26) sehr zu empfehlen. Man lässt natürlich die Mutterlauge nicht ganz eintrocknen, sondern giesst sie, wenn reichlich Salz herauskrystallisirt ist, in eine kleinere Schale, in welcher man die Operation fortsetzt.

Die letzte Mutterlauge stellt man für eine neue Operation zurück.

Endlich aber muss auch die Mutterlauge einmal aufgearbeitet werden, damit sich die fremden Salze, Chlormetalle, Natronsalze nicht zu sehr darin anhäufen.

Hat man Quecksilberjodid zu bereiten, so sättigt man die Mutterlauge mit Jodwasserstoffsäure und fällt sie mit Sublimat. Die schwefelsauren Salze, Chlormetalle und Natronsalze schaden bei dieser Darstellung nicht das Geringste.

Hat man nicht Gelegenheit, das Jodquecksilber zu gebrauchen, so dampft man die Lauge zur Trockenheit ein, mischt sie innig mit der Hälfte ihres Gewichtes Braunstein und destillirt sie mit Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt ist. Man erhält in dieser Art Jod, was man in einem Kolben verdichtet und zur Bereitung von Jodkalium sehr gut verwenden kann. Doch soll man dieses letzte Aufarbeiten nur selten vornehmen, und die Reste von mehreren Operationen zusammenkommen lassen.

Das Jodkalium stellt in reinem Zustande meistens trübe, zuweilen klare Würfel, oder verlängerte Würfel dar. Sein specif. Gewicht ist 2,9 bis 3. Nach dem Schmelzen besteht es zu einer krystallinischen, perlgänzenden Masse. Es schmilzt noch unter der Rothglühhitze, verdampft an der Luft bei mässigem Glühen, in Glasröhren eingeschlossen erst bei dem Erweichen derselben. Es schmeckt scharf salzig und bläuet schwach das geröthete Lackmuspapier. Es besteht aus 1 Atom Kalium (39,2) und 1 Atom Jod (126), hat also das Atomgewicht 165,2.

Es wird durch Chlor auf nassem und trockenem Wege zersetzt, indem sich Chlorkalium bildet und Jod ausgeschieden wird. Auch Salpetersäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod, wenn sie salpetrige Säure enthält. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Erwärmung, indem sie zum Theil selbst zerstört wird. Es entwickelt sich Jod und schweflige Säure. Wässrige Schwefelsäure entwickelt erst Jodwasserstoffsäure, bei zunehmender Concentration aber Jod.

Das Jodkalium zerfließt, wenn es rein ist, nur an sehr feuchter Luft; viel leichter aber, wenn es kohlen-saures Kali, Jodnatrium oder Kochsalz enthält. Es löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung auf. 1 Theil löst sich bei 10° R. (12,5° C.) in 0,735 Theilen; bei 12,8° R. (16° C.) in 0,709 Theilen Wasser; bei 96° R. (120° C.) in 0,45 Theilen. Die gesättigte Lösung siedet bei 96° R. (120° C.). Es ist auch ziemlich löslich in Weingeist. Bei mittlerer Temperatur erfordert es 5,5 Theile Weingeist von 0,85 specif. Gewicht bei 10,8° R. (13,5° C.) fördert es 39 bis 40 Theile absoluten Alkohols. In der Wärme ist es darin löslicher, als in der Kälte. Zur Receptur empfehle ich eine Lösung von gleichviel Jodkalium und destillirtem Wasser. Sie hat ein specif. Gew. von 1,523. Ich lasse sie mit einer Pipette abmessen, welche im Glase steht, und die den Gewichten des trockenen Jodkaliums entsprechenden Diamantstriche trägt.

Das Jodkalium kann verschiedene Verunreinigungen enthalten. Kohlen-saures Kali giebt sich durch das Aufbrausen mit Säuren auf das Bestimmteste zu erkennen. Die leichte Zerfließlichkeit des Salzes, so wie seine stärkere alkalische Reaction lassen es vermuthen.

Jodsaures Kali verräth sich durch die braune Farbe und Fällung von Jod bei Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Schwefelsaure Salze verrathen sich durch die bekannte Reaction mit Barytsalzen.

Am schwersten sind Chlormetalle darin zu entdecken. Man fällt einen Theil einer Lösung mit Silbersalpeter und süsst aus. Den noch feuchten Niederschlag übergießt man mit Aetzammoniak. Jodsilber ist darin unlöslich, Chlorsilber aber löslich. Sättigt man nun das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure, so fällt, wenn Chlormetalle darin vorhanden waren, weisses Chlorsilber nieder, während Jodsilber gelb ist. Die einzige Reinigungsmethode besteht im Umkrystallisiren.

Kalium sulphuratum. Schwefelkalium.

Kali sulphuratum. Hepar Sulphuris salinum. Schwefelleber.

Nimm: Gereinigten Schwefel einen Theil,
reines kohlenaures Kali zwei Theile.

Das Gemenge setze in einem hinreichend weiten und bedeckten Tiegel einem gelinden Feuer aus, bis es nach vollendetem Aufbrausen in eine gleichartige Masse sich vereinigt hat; diese giesse auf eine eiserne Platte oder in einen eisernen Mörser aus. Nach dem Erkalten verwandle sie in ein grobes Pulver, welches sogleich in ein wohlzuverschliessendes Gefäss zu bringen und darin zu bewahren ist.

Es sei von grünlich gelber Farbe, im doppelten Gewichte destillirten Wassers vollkommen löslich.

Dieses Präparat unterscheidet sich von dem folgenden nur durch die Reinheit der Ingredienzien. Es ist zum inneren Gebrauche bestimmt, und wird nur in kleinen Mengen wegen seines sehr seltenen Gebrauches bereitet. Ueber alles Uebrige siehe den folgenden Artikel.

Kalium sulphuratum pro balneo.

Schwefelkalium zu Bädern.

Kali sulphuratum pro balneo. Hepar Sulphuris pro balneo. Schwefelleber zu Bädern.

Nimm: Schwefelblumen einen Theil,
getrocknetes rohes kohlenaures Kali zwei Theile.

Es werde in derselben Art, wie das Schwefelkalium (des vorhergehenden Artikels) bereitet, nur dass es erlaubt ist, einen eisernen Grapen anzuwenden. Es werde in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Es sei von grüngelber Farbe, in destillirtem Wasser nicht gänzlich löslich.

Die Bereitung dieses Präparats geschieht am besten in einem schalenförmigen Kessel oder Grapen aus Gusseisen, welcher in einem lebhaften Holz- oder Steinkohlenfeuer sitzt. Die Bestandtheile werden oberflächlich gemischt und dann dem Feuer ausgesetzt. Anfänglich erhitzt man gelinde, weil sich viel Kohlensäure entwickelt, wodurch das Gemenge leicht aufsteigt. Im Verhältniss, als die Entwicklung von kohlensaurem Gase nachlässt, verstärkt man das Feuer, bis alles in vollständigen Fluss gekommen ist, ohne sich mehr aufzublähen. Es kann nur ein Gefäss aus Gusseisen und nicht aus Schmiedeeisen zu dieser Operation angewendet werden, und es hätte dieser Umstand im Texte der Pharmacopoe,

wo der Gebrauch eines eisernen Gefässes erlaubt wird, mit einem Worte angedeutet werden dürfen. Die Unkenntniss dieses Umstandes könnte einem Laboranten grosse Unannehmlichkeiten bereiten.

Während des Schmelzens halte man den Grapen mit einem passenden Deckel verschlossen, den man nur zuweilen lüftet, um den Gang der Arbeit zu beobachten. Man kann die Masse auch in diesem Gefässe erkalten lassen, wenn man Sorge trägt, sie vollkommen vom Kessel abzusteichen, so lange sie noch weich genug ist. Darauf wird die erhärtete und spröde gewordene Masse in einem eisernen Mörser rasch zerstoßen, und durch ein Sieb von Eisendraht mit linienweiten Maschen abgeschlagen. Der Rest wird ebenso behandelt, diese ganze Operation aber möglichst beschleunigt, weil die Substanz sehr rasch Wasser anzieht.

Viel sicherer und leichter lässt sich diese Arbeit nach der Angabe von Wittstein auf nassem Wege vornehmen. Nach demselben sollen 2 Thle. kohlen-saures Kali, 1 Thl. Schwefel und 2 Thle. Wasser unter Umrühren zur Trockne gekocht werden. Anfänglich ist die Einwirkung sehr schwach. Die Entwicklung der Kohlensäure und die Bräunung der Lauge findet erst bei stärkerer Concentration der Lauge Statt. Es ist deshalb kaum nothwendig, so viel Wasser zuzusetzen.

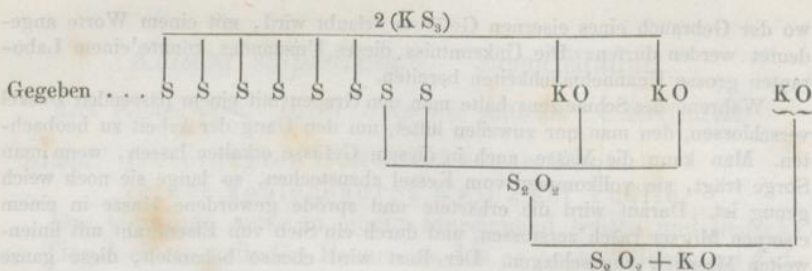
16 Unzen illyrische Pottasche und 8 Unzen Schwefel wurden so behandelt und gaben 18 Unzen sehr schönes Schwefelkalium, 2 Unzen Schwefel hatten sich nicht verbunden und konnten herausgeschöpft werden. Bei der Bereitung auf trockenem Wege verbrennen diese meistens oder verflüchtigen sich, so dass das Präparat doch nicht schwefelhaltiger wird. Es wurden deshalb 16 Unzen Pottasche, 6 Unzen Stangenschwefel und 10 Unzen Wasser eingekocht und ein sehr schönes Präparat erhalten.

96 Unzen rohe illyrische Pottasche, 36 Unzen Stangenschwefel und 36 Unzen Wasser wurden in gleicher Art behandelt und daraus $108\frac{1}{2}$ Unzen eines sehr schönen Schwefelkaliums von untadelhafter Beschaffenheit erhalten.

Man ersieht hieraus, dass die Hinzuziehung von wenig Wasser schon hinreicht, um die Verbindung zu bewirken. Es entsteht dadurch eine so concentrirte Pottaschenlösung, dass der Schwefel darin schmilzt, wenn sie zum Kochen erhitzt wird. Dasselbe geschieht auch, wenn man Schwefelblumen anwandte, und es ist deshalb ganz gleichgültig, in welcher Form der Vertheilung man den Schwefel darbietet. Man kann sich deshalb ganz wohl des Stangenschwefels bedienen. Ich habe die Methode seither sehr häufig in Anwendung gebracht und sie vollkommen bewährt gefunden.

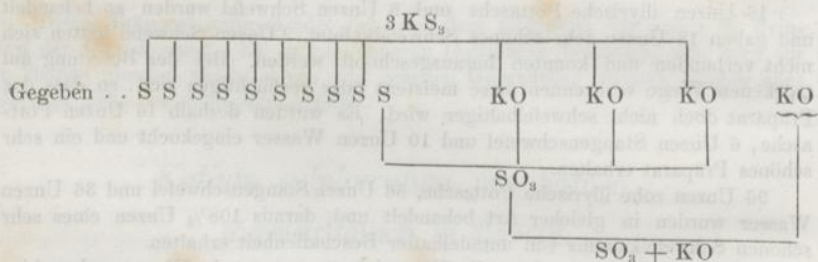
Wenn der Grapen eine passende Form hat, etwa wie eine Sandkapelle, so kann man die Masse darin auch zerreiben, wodurch die Beschmutzung eines grossen Mörsers vermieden wird. Je einfacher eine Operation, je weniger Gefässe dadurch in Anspruch genommen werden, desto praktischer und öconomischer kann sie genannt werden.

Bei der Zersetzung des kohlen-sauren Kalis durch Schwefel mit Zusatz von Wasser entsteht unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium. Wenn 8 Atome Schwefel und 3 Atome kohlen-saures Kali in Wechselwirkung treten, so entsteht 1 Atom unterschwefligsaures Kali und 2 Atome dreifach Schwefelkalium nach folgendem Schema:



Die 3 Atome Kohlensäure des Kalis, welche vollständig entweichen, sind in diesem Schema nicht aufgeführt. Darnach würden 207,6 kohlensaures Kali und 128 Schwefel in Wechselwirkung treten müssen. Bei der trockenen Methode verbrennt immer ein Theil Schwefel, und bei der nassen Methode scheidet sich etwas Schwefel aus. Das oben angegebene praktische Verhältniss mag darauf beruhen, dass ein Theil des kohlensauren Kalis unzersetzt bleibt.

Glüht man aber beide Substanzen heftig zusammen, so entsteht schwefelsaures Kali und Schwefelkalium nach dem folgenden Schema:



Hiernach wären 10 Atome oder 160 Schwefel und 4 Atome oder 276,8 kohlsaures Kali anzuwenden. Da aber das kohlsaure Kali weder rein noch wasserfrei ist, so hat sich das Verhältniss von 1 Schwefel auf 2 kohlsaures Kali von selbst angeboten.

Die officinelle Schwefelleber stellt eine bräunliche, gelblich grüne, krümelige Salzmasse dar, von scharfem, widerlich bitterem, alkalischem und zugleich schwefeligem Geschmacke.

Sie zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerfliesst endlich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. An der Luft verbreitet sie schnell den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, welches von dem Kohlensäuregehalt der Luft in Freiheit gesetzt wird. Im Wasser ist sie grösstentheils leicht löslich, wenn die Pottasche rein war. Unter Zusatz von Säuren scheidet sie Schwefelmilch ab, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht. Sie wird in gläsernen Flaschen aufbewahrt.

Kino. *Kino.*

Pterocarpus erinaceus Lamark. *Pterocarpus senegalensis* Hocker.

Leguminosae - Papilionaceae.

Kleine, eckige, zerreibliche, dunkelrothe, durch Zerreiben roth werdende, glänzende Stücke, undurchsichtig, von zusammenziehen-

dem Geschmack, den Speichel beim Kauen rothfärbend, in Wasser und höchst rectificirtem Weingeist löslich.

Es ist der verhärtete Saft eines in Senegambien wachsenden Baumes, von woher er zu uns gebracht wird.

Das Kino hat in seiner chemischen Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem Ratanhiaextract. Es ist kein eigentliches Harz, sondern ein zum Theil in Wasser löslicher, zum Theil unlöslicher adstringirender Extractivstoff. In verdünntem Weingeist löst es sich durch Kochen ganz auf. In wenig heissem Wasser löst es sich fast ganz auf; der in Wasser leicht lösliche Theil ist auch hier das Lösungsmittel für den schwerlöslichen. Durch Verdünnung scheidet sich der mehr harzartige aus. Das Kino enthält, nach Hennig, gewöhnliche Gerbesäure, die aber durch einen in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Weingeist leicht löslichen Farbestoff verdeckt ist, von dem es nur sehr schwierig befreit werden kann. Durch fractionirte Fällung mit Bleioxydhydrat wurden anfangs immer gefärbtere, später hellere Niederschläge erhalten, und in einem so gereinigten Gerbstoff brachte Eisenchloridlösung den reinen blauschwarzen Niederschlag hervor. Auch die Verbrennungsanalyse gab ein mit dem gewöhnlichen Gerbstoff sehr nahe zusammenfallendes Resultat. Nach der Ansicht des Verfassers sind auch alle eisengrünenden Gerbstoffe nur aus dem gewöhnlichen Gerbstoff und einem gelben Farbstoffe zusammengesetzt, weshalb er die ganze Gruppe der eisengrünenden Gerbstoffe für unstatthaft hält.

Die in jeder Beziehung, auch in pathologischer, sehr vollständige Abhandlung von Hennig findet sich im Archiv d. Pharm. 73, 129.

Eine denselben Gegenstand behandelnde Abhandlung von Gerding ist in dem Archiv, 65, 283 enthalten. Es ist schwierig gute Auszüge davon zu geben. Die Resultate werden jedesmal anders, wenn man anders operirt.

Unter dem Namen Kino werden verschiedene unter sich ähnliche Substanzen, die auch in verschiedenen Ländern erzielt werden, begriffen. Selbst die Mutterpflanzen sind verschieden. Der Name Kino ist mehr ein Begriff, als eine bestimmte Substanz.

Das ächte Kino, oder das afrikanische *Kino gambiense*, stammt von *Pterocarpus erinaceus* Lamark ab, welcher Baum zu der *Diadelphia*, *Decandria* (Cl. XVII. Ord. 6) des Linné'schen Systems, zu den Leguminosen des natürlichen Systems gehört. Meistens kommt das Kino in *granis* im Handel vor. Die Stückchen sind glänzend schwarz, in dünneren Blättchen rubinroth, besonders im durchscheinenden Lichte. Es lässt sich zu Pulver reiben und nimmt dabei eine hochrothbraune Farbe an. Der Geruch fehlt. Beim Kauen klebt es an den Zähnen und färbt den Speichel schwach violettroth.

Das ostindische Kino, *Kino orientale* oder *asiaticum*, stammt von *Butea frondosa* Roxburgh auf Koromandel und Malabar her. Der Geschmack desselben ist rein adstringirend; es schmilzt leicht in der Wärme. In Wasser ist es vollkommen löslich, etwas weniger in Weingeist.

Das australische Kino, *Kino australe* oder *Kino novae Hollandiae*, stammt von *Eucalyptus resinifera* White, einem Baume der *Icosandria*, *Monogynia* (Cl. XII. Ord. 1) und der Familie der Myrtaceen. Es fliesst aus der verwundeten Rinde dieses Baumes aus, und erhärtet zu grösseren Stücken, welche durch Zerbröckeln die bekannte Form annehmen. In kaltem Wasser löst es sich nur theilweise. Das Pulver ist dunkelbraun, dem gestossenen *Succus Liquiritiae* ähnlich. Es schmilzt nicht eigentlich in der Hitze, sondern blüht sich auf und verkohlt.

Das amerikanische Kino, *Kino americanum* oder *occidentale*, auch *Extractum*

Ratanhia falsum genannt, stammt von *Coccoloba uvifera* Linn. zur *Octandria*, *Trigynia* (Cl. VIII. ord. 3) und der Familie der Polygonen gehörig. Es wird durch Auskochen des Holzes dieses baumartigen Strauches und Eindampfen der Auskochung gewonnen.

Kreosotum. Kreosot.

Eine farblose oder schwachgelbe, klare Flüssigkeit, einem ätherischen Oele ähnlich, etwas schwerer als Wasser, von starkem Geruche und sehr scharfem Geschmacke. Es ist in der achtzigfachen Menge Wassers und in jeder beliebigen Menge höchst rectificirten Weingeistes löslich. Die Lösung in Aetzkali soll durch Beimischung von Wasser nicht getrübt werden.

Es werde mit Sorgfalt aufbewahrt.

Das Kreosot ist ein Zersetzungsproduct des Holzes durch die trockene Destillation. In der grössten Menge ist es im Buchenholztheer, 20 bis 25 Proc., enthalten, in kleinerer im Holzeßig ($1\frac{1}{2}$ Proc.). Seine Darstellung ist ein sehr langweiliger und umständlicher Process, der nur bei fabrikmässigem Betriebe lohnt, da die Gefässe so ausserordentlich durch Geruch und Schmutz verunreinigt werden, dass man sie einzig nur zu diesem einen Zwecke verwenden kann. Zu einem solchen Verfahren eignet sich das pharmaceutische Laboratorium nicht.

Die Operation fängt mit einer rohen Destillation des Buchentheeres, aus einer gusseisernen oder kupfernen Blase, an, und wird so weit fortgesetzt, bis trübe Dämpfe von Paraffin erscheinen. Es entstehen drei Schichten von Flüssigkeiten, von denen hier nur die unterste zu unserm Zwecke dient. Die mittlere ist eine saure wässrige, die obere ist eine leichte ölige, aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen, besonders Eupion, bestehend. Man erhält vom letztern so viel, dass man die ganze Fabrik damit beleuchten kann. Die untere Schicht wird mechanisch von den beiden oberen getrennt. Sie besteht grösstentheils aus Kreosot, etwas Eupion und einem flüchtigen, durch Sauerstoff sehr leicht sich braun färbenden Oele. Die Abscheidung dieser beiden Bestandtheile ist nun die fernere Arbeit der Reinigung. Die ursprüngliche Reinigungsmethode bestand darin, das Kreosot in Kalilauge zu lösen, und diese Lösung zur Anziehung von Sauerstoff und Oxydation des färbenden Stoffes der Luft auszusetzen, dann nach Sättigung mit Schwefelsäure zu destilliren und diese Operation drei- bis viermal zu wiederholen, bis endlich jeder noch so kleine Rest des färbenden Stoffes zerstört oder entfernt war, und das Kreosot sich durch längeres Aufbewahren nicht mehr färbte. Man hat diese Bereitungsmethode in etwas abgekürzt. Die Fabrikanten machen jedoch von ihren Verfahrensarten, die eigentlich auch nur für Fabrikanten ein grösseres Interesse haben, ein Geheimniss. Simon und Koene haben darüber Mittheilungen gemacht, die aber im Wesentlichen mit der oben angegebenen Reichenbach'schen Methode zusammenfallen. Die Hauptkunst besteht darin, ein mit der Zeit nicht zu sehr bräunlich werden des Kreosot zu liefern. Ganz reines Kreosot entspricht dieser Bedingung. Allein dies schliesst den Gebrauch eines schwachgelblich gefärbten nicht aus, was auch die Pharmacopoe zugebt.

Das Kreosot ist eine farblose oder fast farblose, ziemlich dünne öhlähnliche Flüssigkeit von 1,037 bis 1,04 specif. Gewichte und sehr stark lichtbrechender Kraft. Es ist Nichtleiter für Elektricität. Es fühlt sich schwach fettig an, und bildet auf Papier einen Oelfleck, der in Kurzem vollkommen verschwindet. Es

riecht sehr durchdringend unangenehm rauchähnlich, nicht stinkend, in verdünntem Zustande geräuchertem Fleische oder Bibergeil ähnlich. Der Geruch haftet sehr lange. An Stellen, wo die Haut zart ist, erzeugt es einen weissen Fleck und die Haut löst sich ab. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, was sein starker Geruch beweist, es siedet aber erst bei $162,4^{\circ}$ R. (203° Cent.). Ohne Docht ist es schwer entzündlich, verbrennt aber dann mit stark russender Flamme. In der Luft verändert es sich nicht. Es ist in ätzenden Alkalien löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Wasser auf, dagegen löst Wasser nur $1\frac{1}{4}$ Proc. Kreosot auf. Hat man Kreosotwasser darzustellen, mit bestimmtem Gewichte von Kreosot, so löst man dieses erst in einigen Tropfen Weingeist und setzt dann das Wasser unter Umschütteln zu.

In Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löst es sich in jedem Verhältniss auf.

Es übt eine besondere conservirende Kraft auf Fleisch und thierische Stoffe aus, indem dieselben, mit einer verdünnten Lösung davon bestrichen, eintrocknen, aber nicht faulen. Sein Name ist von dieser Eigenschaft abgeleitet. Es ist von Reichenbach entdeckt worden.

Nachdem das nach der Reichenbach'schen Methode bereitete Kreosot lange Zeit in Gebrauch war, wurde es ohne seinen Namen zu ändern durch einen ganz anderen Körper verdrängt, der davon wesentlich verschieden ist. Dieser Irrthum wurde durch das oft bis in's Lächerliche gehende Bestreben, alle Stoffe farblos darzustellen, herbeigeführt. Man hatte nämlich bemerkt, dass das aus Buchenholztheer dargestellte Kreosot mit der Zeit eine dunkle Färbung annimmt, und dass es durch noch so viele Destillationen wieder farblos hergestellt, immer wieder nachdunkelt. Eine gewisse Aehnlichkeit des Geruches mit den durch die Destillation des Steinkohlentheers erhaltenen Substanzen führte zu den Versuchen, aus dem Steinkohlentheer Kreosot zu bereiten, welche in sofern von Erfolg begleitet, als man eine dem Kreosot ähnliche Substanz von vollkommener Farblosigkeit erhielt, welche die für die Fabrikanten und Handelsleute so wünschenswerthe, für den Gebrauch aber ganz gleichgültige Eigenschaft besass, mit der Zeit nicht nachzudunkeln. Bei der Leichtigkeit, womit man grosse Mengen Steinkohlentheer aus der Gasbeleuchtung erhielt, wurde bald der Markt mit Steinkohlentheer-Kreosot überschwemmt, das ächte Kreosot nicht mehr begehrt, später zurückgewiesen, und konnte nur mit Verlust zu erniedrigten Preisen abgesetzt werden. Das Steinkohlentheer-Kreosot hatte allerdings einen etwas verschiedenen Geruch, allein man schrieb dies der Gegenwart eines neben dem Kreosot vorhandenen Körpers zu, so wie man auch in dem Holztheer-Kreosot einen solchen Stoff annahm, welcher die dunkle Färbung durch Oxydation bewirkte, und den man ebenfalls nicht entfernen konnte. In so fern hatte man nichts verloren, dagegen glaubte man das gewonnen zu haben, dass der fremde Stoff im Steinkohlentheer-Kreosot nicht das ärgerliche Braunwerden mehr nach sich zog, und dass man eine unveränderliche Waare hatte. Da nun auch die chemische Zusammensetzung des ächten Kreosots noch nicht absolut feststand (und noch nicht feststeht), so konnte man sich auf analytischem Wege auch keine Gewissheit verschaffen. Wegen der Aehnlichkeit des Geruches, wegen des Umstandes, dass das meiste im westlichen Deutschland producirte Kreosot aus Steinkohlentheer herrührte und ohne Widerrede Eingang in die Pharmacie fand, endlich dadurch, dass Gmelin in seinem vortrefflichen Handbuch der Chemie geradezu Reichenbach's Kreosot, Runge's Carbolsäure, und Laurent's Phänylsäure*) unter dem Capitel Carbolsäure gemeinschaftlich abhandelt, hatte sich unter den

*) Von *γαίρω* läuchten, scheinen (Gasbeleuchtung) und *ἐλῆ* Stoff.

Chemikern die Ansicht festgesetzt, dass alle im Handel vorkommenden Kreosote nichts als unreine Phänylsäure seien. Die Sache, die dadurch in eine ziemliche Verwirrung gerathen war, da man von diesen Stoffen verschiedene, gar nicht mit einander zu vereinigende Eigenschaften kannte, wurde endlich wieder durch Gorup-Besanez (Annal. d. Chem. u. Physik 86, 223) in Ordnung gebracht, indem er durch genaue Untersuchungen die Verschiedenheit dieser Stoffe festsetzte. Es ist demnach zu erwarten, dass nach dem Bekanntwerden dieser Resultate das lange verläugnerte ächte Holztheer-Kreosot wieder in seine Rechte eintreten werde, und das farblose, in seinen medicinischen Wirkungen unter dem ächten stehende Kreosot, wieder aus dem Arzneischatze verschwinden werde.

Gorup-Besanez suchte sich zunächst reines Kreosot darzustellen, was ihm aber, wie er selbst zugiebt, so wenig wie Reichenbach selbst vollständig gelang. Ein ächtes Buchenholztheer-Kreosot diente ihm als Rohmaterial. Das erhaltene Destillat hatte alle von Reichenbach beschriebenen Eigenschaften. Ausser den bekannten und schon oben beschriebenen zeigte es die, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan, darin eingetaucht, nicht die geringste Spur einer blauen oder violetten Färbung zeigte, und dass säurefreies Eisenchlorid keine Spur jener blavioletten Färbung zeigte, welche dieses Reagenz selbst in sehr verdünnten phänylsauren Lösungen hervorruft. Es konnte niemals krystallisirt werden, selbst bei sehr niederen Temperaturen. Das specifische Gewicht des rohen Destillats schwankte zwischen 1,046 und 1,049. Das Steigen des Siedepunktes zeigte, dass hier ein Gemenge verschiedener Stoffe vorhanden war. Es wurde deshalb von demjenigen Kreosot, welches bei 162 bis 166° R. (203 — 208° C.) überging, eine grössere Menge für sich in Arbeit genommen und daraus ein Destillat erhalten, was einen zwar wenig steigenden, aber immer noch nicht constanten Siedepunkt hatte. Dieses wurde zur Elementaranalyse benutzt. Ettling*) hatte die Formel C_7H_4O entwickelt. Gmelin hat $C_{12}H_6O_2$ für die genannten drei Körper angenommen, und Gorup-Besanez findet $C_{26}H_{16}O_4$ am meisten mit seinen und Ettling's Versuchen übereinstimmend. Er giebt selbst zu, dass die Differenzen zu gross seien, um sich dabei vollkommen beruhigen zu können.

Vergleichen wir nun noch die physischen Eigenschaften der beiden anderen Körper, so ist es wunderbar, wie man dieselben auf den blossen Geruch hin für identisch halten konnte.

Die Phänylsäure krystallisirt bei Mittelwärme in farblosen langen Nadeln von 1,06 specif. Gew., welche erst bei 27,2 — 28° R. (34 — 35° C.) schmelzen; sie kocht bei 149,6 — 150° R. (187 — 188° C.), riecht dem Kreosot sehr ähnlich, greift wie dieses die Haut an und röthet nicht Lackmus.

Runge's Carbolsäure ist ein farbloses Oel von 1,062 specif. Gew., krystallisirt in bei 12° R. (15° C.) schmelzenden Nadeln, kocht bei 157,6° R. (197° C.). Sie macht auf der Haut braune und weisse Flecken, die in einer Minute roth werden und sich in einigen Tagen abschuppen. Auf Wunden bewirkt sie Eiwassgerinnung ohne Blutstillung. Ein mit einer Lösung in 300 Theilen Wasser befeuchteter Fichtenspan erhält beim Benetzen mit Salzsäure in $\frac{1}{2}$ Stunde eine sehr schön blaue, durch Chlorkalk nicht wohl zerstörbare Farbe.

Trockene Carbolsäure soll trockenes kohlensaures Kali lösen, ohne selbst beim Erhitzen Kohlensäure zu entwickeln, weshalb man kaum einsieht, warum man diesem Körper den Namen einer Säure gegeben hat. Es scheint hieraus hervor zu gehen, das Laurent's Phänylhydrat und Runge's Carbolsäure

*) Annal. d. Pharm. 6, 209.

denselben Körper als Grundlage haben; dagegen ist das Holztheer-Kreosot als ein ganz anderer Stoff zu betrachten, dessen Siedepunkt bedeutend höher liegt.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob ein im Handel vorkommendes und für Kreosot ausgegebenes Product Carbolsäure ist, oder dieselbe beigemischt enthält, so giebt allerdings der Siedepunkt den sichersten Aufschluss. Noch einfacher ist es aber, das Product mit Eisenchlorid und gewöhnlichem Acet. concentratum zu prüfen. Bei Gegenwart von Carbolsäure bewirkt Eisenchlorid stets eine blau-violette Färbung und hinterher weissliche Trübung, und Essigsäure löst in gelinder Wärme die Carbolsäure vollständig auf. Aus Buchenholztheer bereitetes Kreosot wird durch Eisenchlorid nicht verändert und von gewöhnlicher concentrirter Essigsäure auch in der Wärme nur theilweise aufgelöst. Für den Geübten ist der Geruch allein schon entscheidend.

Lichen Islandicus. Isländisches Moos.

Cetraria islandica Acharii. *Lichenosae*.

Ein aufrechtes, blattartiges, mannigfach eingeschittenes, gefranztes Trieblager (*thallus*), trocken häufig rinnenförmig, oberhalb braun, unterhalb weisslich, häufig mit blutrothen Flecken besetzt, von bitterem, schleimigem Geschmacke. Es wächst in den höchsten Gebirgen von Schlesien, Thüringen und des Harzes und wird dort gesammelt.

Das isländische Moos wird auf den Hochgebirgen Schlesiens und Thüringens gesammelt. Verwechslungen kommen nicht leicht vor, wenn sie auch möglich sind. In der Officin wird das Moos im geschnittenen Zustande vorrätig gehalten, in welchem es theils zu Species, theils zur Bereitung eines Decoctes und einer Gelatina verwendet wird. Man verkleinert dasselbe in dem Stampftroge (Pharmaceutische Technik, I. Aufl. S. 232, Fig. 180, II. Aufl. S. 267, Fig. 218) und schlägt es durch ein Speciessieb. Die Pharmacopoe sagt nichts von einer Entfernung des bitter schmeckenden Stoffes, und es ist demnach dies zu beachten, indem eine solche vorläufige Reinigung an vielen Orten üblich war. Sie war besonders von Berzelius empfohlen und bestand darin, dass man das Moos zerhackte und mit einer Lösung von 1 Unze kohlensauren Kalis in 18 Pfund Wasser übergoss. Das Gemenge wurde 24 Stunden lang stehen gelassen; dann wurde in Körben ablaufen gelassen und das gut abgetropfte Moos, nachdem es mit kaltem Wasser abgespritzt war, getrocknet. Ein Auspressen ist unzulässig, weil sich eine Menge Moosstärke losgelöst hätte, die nur locker anhaftete, und durch jede mechanische Gewalt davon losgerissen worden wäre. Der Hauptbestandtheil des isländischen Moores scheint die Moosstärke zu sein, welche nach Berzelius, von dem die beste Untersuchung herrührt, $44\frac{1}{2}$ Proc. ausmacht. Sie wird durch Auskochen des entbitterten Moores und Eindampfen des Decoctes erhalten. Die klare geseigte Flüssigkeit zieht während des Einkochens eine Haut, die man durch Rühren immer zerstören muss. Endlich gesteht alles zu einer grünlichen Gallerte, aus der das Wasser langsam ausläuft. Auf Löschpapier lässt sich ebenfalls alles Wasser herausziehen. Vollkommen ausgetrocknet ist die Moosstärke schwarz, knochenhart und im Bruche glasig. Sie wird in diesem Zustande nicht gebraucht, ist jedoch in allen Bearbeitungen des Moores zu Decocten, Gelatinen und Chokolade enthalten.