auslaugen, das entstandene salzsaure Zink vom Gypse, Schwefelzink u. s. w. trennen, mit Zinkplatten zur Abscheidung des fremden Metalls in Berührung lassen, filtriren und mit Aetzkalk zersetzen, wobei der salzsaure Kalk zur neuen Arbeit wieder gewonnen würde, und dann in einem geeigneten Apparate reduciren und destilliren.

Auch Sander fand, daß weder die Destillation des gemeinen Zinks, noch die Behandlung desselben mit Schwefel und Talg ein reines Zink liefere, das letzte Verfahren überhaupt das schlechteste sey, und sich dabei auch viel Schwefelzink bilde. Ein reines Oxyd läßt sich nach ihm ebenfalls nur durch Reduction des reinen Oxydes darstellen, und das reducirte Metall muß zweimal destillirt werden, da es bei der ersten Destillation inmer kohlenhaltig ist. Dieselben Schlußfolgen zieht Schwake aus seinen Versuchen, so wie auch Laux und Fischer.

Ueber Bereitung des Calomels auf nassem Wege

von

Dr. Theodor Wilhelm Christian Martius,
Apotheker in Erlangen.

Die gebräuchlichste Methode, dieses Mercurialpräparat auf trockenem Wege zu bereiten, hat das Unangenehme, daß der erhaltene feste Sublimat erst mühsam präparirt werden muß, wobei eine Verunreinigung mit Staub, Kalk u. s. w. nicht zu vermeiden ist.

Um diesen Uebelständen zu begegnen, schlug Javel ¹⁾ vor, den sublimirenden Calomel in kochendes Wasser zu leiten; Henry ²⁾ änderte diese Methode dahin ab, daß er suchte, die sublimirenden Calomeldämpfe mit Wasserdämpfen in Berührung zu bringen; allein Raab ³⁾ zeigte, daß dieses Verfahren nicht so leicht gelingt, als man allgemein glaubt, was bei der Eigenthümlichkeit des versüßten Quecksilbers, sich gern zu verdichten, und bei der Schwierigkeit zu sublimiren leicht zu erklären ist. Auch hat man gefürchtet, daß der sublimirte Calomel öfters mit Aetz-Sublimat verunreinigt vorkommen könne, und ob dies gleichwohl schwer zu glauben ist, so hat Baumé ⁴⁾ doch gezeigt, daß es stattfindet. Deswegen soll man das feingeriebene Präparat zur Entfernung des Sublimats mit Salmiakwasser kochen. Diese Reinigungs-Methode gab Pfaff ⁵⁾ Veranlassung zu Versuchen, und er fand, daß 200 Gran Salmiak, wenn sie mit 100 Gran Calomel gekocht werden, 19 Gran des Letzteren auflösen, eine Beobachtung, die früher schon von Pettenkofer ⁶⁾ gemacht worden war, dessen Resultate wenig von denen Pfaffs abweichen, da er in einem ähnlichen Verhältnisse und auf dieselbe Art arbeitete wie dieser. Allein es ist nur zu beachten, daß wohl die wenigsten Apotheker den sublimirten feingeriebenen Calomel, *kochend mit Salmiak*, behandeln, und daß nie ein solches Uebermaß von Salmiak angewendet wird, um den Calomel seines etwaigen Sublimat-Gehaltes zu berauben, als Pfaff angibt.

Ich habe mich recht oft einer kalten wässrigen Salmiak-

-
- 1) Brandes Archiv Band V Seite 39.
 - 2) Repertorium von Buchner Band XV Seite 115.
 - 3) Repertorium von Buchner Band XV Seite 118.
 - 4) Hamburgisches Magazin Band XIV Seite 291.
 - 5) Schweigger Journal Band XV Seite 100.
 - 6) Repertorium von Buchner Band III Seite 38.

auflösung zur Reinigung des feingeriebenen sublimirten Calomels bedient; allein mein Verfahren bestand darin, daß ich den auf einem ausgespannten mit Fließpapier belegten Colatorium befindlichen Calomel mit einer kalten filtrirten wässrigen Auflösung des Salmiaks übergoss. Gewöhnlich wurden auf 12 Unzen Calomel 2 bis 3 Drachmen Salmiak genommen, die in 2 Pf. Wasser gelöst wurden. Die zuerst ablaufende Flüssigkeit wurde zurückgegossen, nochmals aufgegeben, und dann der Calomel so lange mit destillirtem kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Abwaschflüssigkeit Silbersalze nicht mehr trübte. Niemals konnte ich durch eines der geeigneten Reagentien in der ablaufenden Flüssigkeit eine Spur von Sublimat entdecken. Angenommen auch, daß ein Pfund in Arbeit genommener Calomel 2 Drachmen Aetz-Sublimat enthielte, so genügt die angeführte Menge Salmiaks hinlänglich, um diese schädliche und gefürchtete Beimischung zu entfernen. Dulk ⁷⁾ verwirft das Auswaschen mit Salmiakwasser ganz und gar, nichts desto weniger dürfte es doch nicht so zweckwidrig seyn, dem kalten Abwaschwasser Salmiak zuzusetzen, wie Geiger ⁸⁾ sagt, welcher fürchtet, daß sich bei dieser Manipulation Sublimat erzeugt, was jedoch nur dann erfolgen wird, wenn die Auswaschung kochend geschieht. Bei der Auflösbarkeit des Alembrothsalzes dürfte jedoch dieses Verfahren auch ganz unnöthig seyn. Leicht mag es geschehen, daß wenn man eine doppelte Menge Salmiak zur kalten Auswaschung eines Theiles Calomels verwendet, allein groß wird die Menge gewiß nie seyn.

Vor einigen Jahren hat Oswald ⁹⁾, der seine Versuche in einem andern Verhältnisse wie Pfaff anstellte, die Wahrheit der von mir gemachten Beobachtungen bestätigt und

7) Pharmacopoea borussica Band II Seite 445.

8) Geigers Handbuch der Pharmacie Zweite Auflage Seite 630.

9) Taschenbuch für Scheidekünstler 1828 Seite 24.

gefunden, daß wenn 60 Theile Calomel und 1 Theil Salmiak einige Stunden lang gekocht werden, kaum bemerkbare Spuren von Sublimat in der abfiltrirten Flüssigkeit entdeckt werden konnten, und daß *kalt* beide Substanzen mit Wasser angerührt bei gewöhnlicher Temperatur auf einander nicht wirken. Die Mühe des Präparirens und Schülemmens bei dem sublimirten Calomel, wobei man selbst bei der größten Vorsicht einer Verunreinigung mit Staub und Kalk aus der Reibschale nicht entgeht, ist auch wohl sehr in Betracht zu ziehen.

Das Feinreiben des Calomels in Serpentschalen zu bewerkstelligen, was Oswald ¹⁰⁾ gethan hat, ist auf keinen Fall zu empfehlen, da bei der Weichheit des Materials eine sehr beträchtliche Verunreinigung stattfinden muß. Selbst in einer sehr dichten Marmorschale präparirter Calomel zeigt Spuren von Kalk, wenn man das getrocknete Präparat mit Essigsäure digerirt und dann mit kleeurem Kali reagirt.

Achat- oder Porphy- Reibschalen sind wohl die zweckmäßigsten, allein kaum von der Größe zu erhalten, um bedeutendere Menge sublimirten Calomels mit einem Male behandeln zu können. Deswegen verdient die von Scheele ¹¹⁾, später von Buchholz ¹²⁾ und vor wenigen Jahren von Geiger ¹³⁾ verbesserte Methode, den Calomel auf nassem Wege zu bereiten, wohl Beachtung, die bekanntlich darin besteht, daß eine salpetersaure Quecksilberoxydauflösung mit Kochsalz niedergeschlagen wird. Neuerlichst empfiehlt Kothals ¹⁴⁾ die Quecksilberauflösung mit salzsaurem Kalk

10) Taschenbuch für Scheidekünstler 1826 Seite 26.

11) Scheele sämtliche Schriften Band II Seite 163.

12) Trommsdorff Journal Band IX St. 1 Seite 65 und Band XIV. St. 2 Seite 120

13) Repertorium von Buchner Band XI Seite 58.

14) Meylinks Bibliothek Band V Seite 155.

niederzurchlagen, was jedoch wohl nur in wissenschaftlicher Beziehung von Interesse ist. Dulk ¹⁵⁾ so wie auch Oswald ¹⁶⁾ sprechen davon, daß der auf nassem Wege bereitete Calomel eine heftigere Wirkung äußere, als wenn er auf dem Präparirstein fein gerieben worden sey, allein ich frage, welcher von den beiden angeführten Herren direkte Versuche anstellen liefs. Obschon auf mein bittliches Verlangen eine bedeutende Menge Versuche mit auf nassem Wege bereitetem Calomel in dem hiesigen klinischen Institute von dem Herrn Direktor Professor D. Jaeger angestellt wurden, so hat doch in keinem Fall dieses Präparat energischere oder kräftigere Wirkung gezeigt. Dies ist ein Factum, welches die Angaben der verehrten beiden Herren Collegen entkräftigen wird.

Ein sehr zu berücksichtigender und allgemein empfohlener Umstand bei Bereitung des Calomels auf nassem Wege ist, daß eine bloß salpetersaure quecksilberoxydhaltige Auflösung zur Niederschlagung verwendet wird ¹⁷⁾, um einer Verunreinigung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxyde zu begegnen, die sich jedoch nach Buchholz ¹⁸⁾ nur bei sehr unachtsamer Manipulation ereignen wird.

Die Bereitung einer solchen reinen salpetersauren Quecksilberoxydauflösung im Großen ist immer mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und ich bediene mich schon seit einigen Jahren eines Verfahrens den Calomel auf nassem Wege zu bereiten, welches ich der Prüfung meiner geehrten Herren Collegen unterwerfe.

Es besteht in Folgendem:

Eine gewöhnliche salpetersaure Quecksilberauflösung,

15) Pharmacopoea borussica Band II Seite 446.

16) Taschenbuch für Scheidekünstler 1828 Seite 29.

17) Repertorium von Buchner Band XI Seite 72.

18) Taschenbuch für Scheidekünstler 1807 Seite 75.

welche ich entweder dadurch bereite, daß ich viel Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure übergieße zum Kochen erhitze, oder daß ich viel Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure koche und unter öfterm Umschütteln einige Monate lang über einem Ueberschuß von metallischem Quecksilber stehen lasse. Eine solche salpetersaure Quecksilberauflösung verdünne ich mit viel destillirtem Wasser, wobei nie etwas basisch salpetersaures Quecksilber ausgeschieden wurde, filtrire und schlage sie nun nicht mit Kochsalz, sondern mit einer filtrirten wässrigen Salmiakauflösung nieder. Es entsteht auf der Stelle ein sehr häufiger weißer Niederschlag, doch wird Salmiaklösung im Ueberschuß zugesetzt, und auf schickliche Weise ausgewaschen; nach dem Trocknen wird ganz vortrefflicher höchst fein vertheilter Calomel erhalten. Einige Male beobachtete ich das Freiwerden von salpetriger Säure, welche durch Geruch und Farbe zu erkennen war; es trat dies vorzüglich dann ein, wenn die salpetersaure Quecksilberlösung stark sauer war und viel Quecksilberoxydulsalz enthielt. Aehnliches beobachtete auch Buchholz ¹⁹⁾.

Aus der erst abgelaufenen Flüssigkeit kann durch Zusatz von kohlensaurem Natron noch weißer Präcipitat niedergeschlagen werden, weil in beiden oben angegebenen Fällen die Quecksilberlösung stets mehr oder weniger salpetersaures Quecksilberoxyd enthält. War die Quecksilberlösung sauer, so war die Ausbeute an weißem Präcipitat stets größer, indem sich in diesem Falle mehr salzsaures Quecksilberoxydammoniak gebildet hatte. Das salpetersaure Quecksilberoxyd gibt mit Salmiak eine sehr leicht lösliche Trippelverbindung, und deswegen wird auch der auf diese Art bereitete Calomel nie mit basisch-salpetersaurem Mercuroxyd verunreinigt seyn.

19) Trommsdorff Journal Band XXI St. 2 Seite 107.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß diese Methode Vorzüge vor allen bis jetzt bekannten Bereitungsarten des Calomels auf nassem Wege hat, die darin bestehen,

1) daß es ganz gleichgültig ist, ob die zur Niederschlagung bestimmte salpetersaure Quecksilberauflösung viel oder wenig Quecksilberoxydulsalz enthält, da auf der größern oder geringern Menge des darin befindlichen Oxydulsalzes nur die größere oder geringere Ausbeute an Calomel beruht;

2) daß dadurch die Darstellung einer reinen salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung unnöthig wird;

3) daß aus der dabei gewonnenen Abwaschflüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Natron oder Kali weißer Präcipitat gewonnen werden kann;

4) daß das erhaltene Präparat frei von jeder Verunreinigung ist, welcher der durch Präpariren bereitete Calomel stets unterworfen seyn wird, und daß

5) das erhaltene Produkt in Bezug auf Reinheit, Schönheit und Güte auch gar nichts zu wünschen übrig läßt. Schon im Jahre 1825 habe ich mit einem meiner fleißigsten Schüler, Herrn Apotheker Sauber in Rothenburg an der Tauber, das auf die von mir beschriebene Art gewonnene Produkt vielfach untersucht, allein auf keine Weise konnte nur die geringste Spur irgend einer Verunreinigung entdeckt werden; chemisch war ebenfalls kein Unterschied zu bemerken, nur muß das Präparat gut, und mit kaltem Wasser lange ausgewaschen werden, ein zu beherzigender Umstand.

Anführen muß ich noch, daß der nach meiner Angabe aus einer concentrirten Auflösung bereitete Calomel einmal ein festes bröckliches Ansehen hatte, auch getrocknet etwas schwerer zu reiben war, ohne jedoch durch starkes Pressen nach Stehle ²⁰⁾ dem durch Sublimation erhaltenen Calomel ähnlich zu werden.

20) Magazin für Pharmacie Band XVII Seite 59

Uebrigens ist früher schon von Geiger ²¹⁾, dann von Trautwein ²²⁾, Guibourt ²³⁾, Zaboada, Vogel, Gruner und neuerlichst von Schweinsberg ²⁴⁾ die Identität des auf nassem und trockenem Wege bereiteten Calomels dargethan worden, so daß wohl kein Zweifel über die gleichartige chemische Constitution beider Produkte mehr stattfinden kann.

Was die medicinische Anwendung des auf die angegebene Weise gewonnenen Präparates anbelangt, so beweisen die früher angeführten Versuche zur Genüge, daß seine Wirksamkeit der des präparirten durch Sublimation gewonnenen Calomels nicht nachsteht, so wie auch bei einer nur etwas sorgfältigen Arbeit eine gefährliche Beimischung nicht stattfinden kann. Im Gegentheil ist eher von dem durch Sublimation und durch Feinreiben bereiteten Calomel eine unsichere Wirkung zu vermuthen, da das Präpariren ja ganz in der Willkühr des Apothekers steht. Auf dieselbe Weise äußert sich auch Jung ²⁵⁾, der bei dem Gebrauch des auf nassem Wege bereiteten Calomels nie eine schlimme Wirkung beobachtete und am angeführten Ort sein Verfahren beschreibt; er läßt mit Kochsalzlösung niederschlagen. Ueberhaupt haben wir ja kein Bestimmungsmittel für die Feinheit eines Pulvers; dem einen scheint etwas fein, was der andere noch nicht dafür erkennt, und da wir keine Gränze kennen, in dem gegebenen Falle die Feinheit des präparirten Calomels zu messen, so dürfte die Anwendung des durch Niederschlagung gewonnenen Calomels eher einen Vorzug haben, weil das Präparat stets dieselbe Feinheit zeigen wird.

21) Repertorium von Buchner Band XI Seite 76.

22) " " " " XII » 158.

23) Trommsdorff N. Journal Band XK St. 1 Seite 230.

24) Magazin für Pharmacie Band XXVII Seite 241.

25) Trommsdorff Neues Journal Band XXII Stück 1 Seite 62.

Durch Schlemmen könnte präparirter Calomel wohl höchst fein erhalten werden, jedoch hat bis jetzt noch keine Pharmacopöe dies zu thun befohlen.

Es würde mich sehr freuen, wenn mehrere meiner Herren Collegen diese Methode einer genauern Prüfung unterwerfen und ihre Resultate in dieser Zeitschrift mittheilen würden. Herr College Trautwein in Nürnberg, der gegen mich äufserte, daß der so gewonnene Calomel wohl eine Trippelverbindung mit Ammoniak seyn könnte, hat bei sorgfältiger Untersuchung jedoch keine Spur des fraglichen Stoffes entdecken können.

Schließlich möchten hier noch einige Versuche ein Plätzchen finden, die ich mit Calomel auf nassem und trockenem Wege bereitet, so wie mit Sublimat anstellte und die einige merkwürdige Erscheinungen zeigen. Guibourt ²⁶⁾ hat schon bemerkt, daß niedergeschlagener Calomel, wenn man ihn in einer Glasröhre sublimirt, wenig das Lakmus röthenden Dunst gibt; ich fand, daß wenn ein Stückchen durch Sublimation *erhaltener* Calomel aufs Neue in einem Glasröhrchen gegeben wird, der aufsteigende Sublimat das Lakmuspapier röthet; dasselbe geschieht, wenn das Stückchen schon geglüht ist, und auch dann wenn die Röhre, in welcher die Sublimation erfolgt, vorher stark erwärmt ist.

Sublimat verhält sich ebenso.

Die Ursache, warum bei dem auf nassem Wege erhaltenen Calomel die Erscheinung Lakmuspapier zu röthen schneller eintritt, rührt wohl daher, daß der fein vertheilte Calomel weit leichter und früher sublimirt, als der in Stücken befindliche durch Sublimation gewonnene; vielleicht enthält der erstere auch etwas hygrometrisches Wasser, welches die Erscheinung begünstigt. Es scheint hier eine theilweise Zersetzung der beiden Chloride stattzufinden; auch:

²⁶⁾ Trommsdorff Neues Journal Band XX Stück Seite 225.

wäre es möglich, daß wenig beigemischte organische Stoffe etwas Calomel zerlegen, wodurch Salzsäure frei wird, während das reducirte Quecksilber den Sublimat mehr oder weniger färbt. Vielleicht könnte auch die geringe Feuchtigkeit der Atmosphäre eine Zerlegung bewirken.

U e b e r J o d ä t h e r

v o n

James F. W. Johnston.

(The Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Science. 1833. II. 415.)

Wenn man in heisse Salpetersäure, die in einer geräumigen Flasche sich befindet, eine gesättigte Auflösung von Jod in Alkohol bringt, so findet eine heftige Wirkung statt, mit Entwicklung von Salpeteräther, Essigsäure, und Salpetergas, und die Farbe der Jodauflösung verschwindet. Wenn die Hitze nachläßt und so lange festes Jod zugesetzt wird als die Wirkung noch stattfindet und die Farbe verschwindet, so setzt sich beim Erkalten eine durchscheinende gelbliche ölähnliche Flüssigkeit ab, die schwerer ist als Wasser und folgende Eigenschaften zeigt;

1. Sie hat einen starken durchdringenden Geruch, der sehr verschieden ist von dem des Hydriodäthers nach Gay-Lussac und einen anhaltenden brennenden Geschmack.

2. Wenn sie frei von Jodüberschuß ist, hat sie eine sehr blasse gelbe Farbe; eine geringe Erwärmung reicht jedoch hin sie zu entfärben, wobei eine theilweise Zersetzung entsteht.

3. Sie ist nicht leicht entzündlich und kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Durch das Licht und die