

gelblich gefärbte Flüssigkeit oder, wenn es mit einem gelinden Überschuss von Natriumbikarbonat eingetrocknet worden ist, eine weisse oder gelbliche Masse von kaum erkennbarer krystallinischer Struktur. Bezüglich seiner Reinheit muss das Natriumlaktat, mit Ausnahme der Verbrennbarkeit, den an die freie Säure gestellten Anforderungen genügen.

Magnesiumlaktat, *Magnesia lactica*,  $MgO, HO, C_6H_4O_4 + 6HO$  oder  $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ , bildet ein weissliches oder gelblichweisses Pulver oder solche Prismen, die in Wasser ziemlich löslich sind und bitterlich schmecken. In Weingeist ist das Magnesiumlaktat unlöslich. Auch dieses Präparat soll hinsichtlich seiner Reinheit den an die freie Säure gestellten Anforderungen genügen.

Ferrolaktat, *Ferrum lacticum*,  $FeO, HO, C_6H_4O_4 + 6HO$  oder  $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$ , bildet grünlichweisse, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigenartigem, an Kräuterkäse erinnerndem Geruch. Es ist in 38,2 Teilen Wasser langsam zu einer grünlichgelben Flüssigkeit von schwachsaurer Reaktion löslich, die auf Zusatz von Kaliumferricyanid sofort blau gefärbt wird. Mit Kaliumferrocyanid giebt sie nur eine hellbläuliche Färbung. Kochendes Wasser bedarf das Ferrolaktat 12 Teile zur Lösung, in Spiritus ist es kaum löslich. Beim Glühen verkohlt es unter Verbreitung von Karamelgeruch und verbrennt mit Flamme zu rotem Ferrioxyd.

Die kaltgesättigte wässrige Lösung darf auf Zusatz von Bleiacetat oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser höchstens bis zur Opalescenz getrübt werden. Ebenso soll sich eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung desselben gegen Baryumnitrat verhalten. — Zum Nachweis von Milchzucker im *Ferrum lacticum* lässt die Pharm. Germ. die wässrige Lösung des Präparates mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang kochen, dann mit einem Überschuss von Natronlauge gelinde erwärmen und dann einige Tropfen kalische Cupritratlösung hinzufügen, wodurch, wenn Milchzucker zugegen war, eine rote Ausscheidung hervorgerufen wird. — Beim Zusammenreiben des Präparates mit Schwefelsäure darf weder eine Gasentwicklung, noch nach längerem Stehen eine Bräunung der Flüssigkeit stattfinden. — Auf den richtigen Eisengehalt prüft man in der Weise, dass man 1 g des Salzes mit Salpetersäure eintrocknet und glüht; es sollen hierbei 0,27 g Ferrioxyd zurückbleiben, das an heisses Wasser nichts Wägbares abgeben soll.

**Oxalsäure**, Kleesäure, *Acidum oxalicum*,  $2HO, C_4O_6$ , krystallisiert  $+ 4HO$  oder  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , findet sich in sehr vielen Pflanzen, meist in Form von saurem Alkalisalz im Pflanzensaft gelöst oder als Calciumsalz in den verschiedensten Organen der Pflanzen in schön krystallisierter Form abgelagert. Das Calciumoxalat trifft man auch in tierischen Auswurfstoffen, so in gewissen Harnsedimenten und Harnkonkretio-

nen. Eine besondere Art der letzteren, die sogenannten Maulbeersteine, bestehen oft lediglich aus Calciumoxalat. Auch im Guano ist dieselbe reichlich vertreten. Sie entsteht aus sehr vielen Kohlenstoffverbindungen durch Oxydation, namentlich durch die der Fette und Kohlenhydrate, wie Zucker, Gummi, Stärke, Cellulose. Im grossen stellt man sie dar aus Sägespänen, die mit Kaliumhydrat geschmolzen werden.

Die reine Oxalsäure bildet farb- und geruchlose, durchsichtige, monokline Prismen, welche an der Luft verwittern, bei 100° oder über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren und beim Erhitzen auf Platinblech anfangs schmelzen, dann entzündbare Dämpfe ausstossen und unter Sprühen ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes in gasförmige Produkte zersetzt werden. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagiercylinder auf 150 bis 160° findet während der Zersetzung eine teilweise Sublimation statt. Die bei der Zersetzung sich bildenden Gase sind Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure.

Die Oxalsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, auch in wasserhaltigem Äther und Amylalkohol nicht unlöslich und wirkt giftig. — Beim Erhitzen mit Glycerin wird sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure gespalten (über 180° erhitzt entsteht auch Kohlenoxyd).

Reaktionen der Oxalsäure. Kalkwasser und Calciumsalze rufen in den neutralen und ammoniakalischen Lösungen der Oxalsäure, resp. Oxalate einen weissen, pulverigen Niederschlag von Calciumoxalat hervor, der sich in Ammoniak und Ammoniumsalzen nicht, auch nicht in freier, verdünnter Essigsäure (Unterschied von Calciumphosphat) und Oxalsäurelösung, dagegen leicht in Salzsäure oder Salpetersäure löst. Das gefällte Calciumoxalat wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Cuprisalzlösung (Cuprichlorid) allmählich in Cuprioxalat umgewandelt, welches ebenfalls unlöslich ist. — In Gipswasser erzeugt die Lösung der Oxalsäure oder eines Alkalioxalates eine Fällung von Calciumoxalat. — Mit der Mehrzahl der Salze der Schwermetalle giebt die Oxalsäure mehr oder weniger schwerlösliche oder unlösliche Niederschläge. — Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Oxalsäure, selbst ihre konzentrierte wässrige Lösung, unter Aufbrausen in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (die beiden letzteren zu gleichen Volumen) zerlegt. — Oxydierende Substanzen, wie Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Chromsäure, Chlor verwandeln dieselbe rasch, Salpetersäure langsamer in Kohlensäure. — Auch durch schmelzendes Kali wird sie in Wasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt. — Gold wird aus seinen Verbindungen durch Oxalsäure metallisch abgeschieden. — Kaliumpermanganat wird durch Oxalate in alkalischer Lösung nicht einmal in der Wärme verändert; dagegen findet bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, besonders in der Wärme rasche Entfärbung statt. — Auf kalische Cuprisalzlösung wirkt sie nicht reduzierend. — Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag, der sich weder in saurer, noch in ammoniakalischer Flüssigkeit

sigkeit durch Erwärmen reduzieren lässt und sich beim Trocknen und Erhitzen bräunt und verpufft.

Die Salze der Oxalsäure oder Oxalate, von denen es saure und neutrale giebt, sind mit Ausnahme der der Alkalimetalle in Wasser fast unlöslich, lösen sich auch nicht in Weingeist, Äther etc., dagegen leicht in den verdünnten Mineralsäuren. Sämtliche Oxalate werden in der Glühhitze zersetzt; die der Alkali- und Erdalkalimetalle hinterlassen dabei Karbonate, die der Schwermetalle entweder Metalloxyd (Zinksalz) oder ein Suboxyd (Blei und Cadmium) oder selbst regulinisches Metall (Kupfer, Nickel, Silber). Beim Erhitzen des neutralen Ammoniumoxalates findet sich unter den Zersetzungsprodukten auch Cyanwasserstoff. Das neutrale Ammoniumsalz bildet glänzende rhombische Prismen und ist in 20 Teilen kaltem Wasser löslich. Das neutrale Kaliumsalz ist schon in drei Teilen kaltem Wasser löslich und verliert sein Krystallwasser. Das saure Kaliumoxalat und das sogenannte übersaure, welche beide gemischt das käufliche Kleesalz bilden, sind in Wasser schwerer löslich. Das Calciumsalz ist in Wasser und Weingeist unlöslich und verliert erst bei etwa  $200^{\circ}$  sein Krystallwasser vollständig. Das Magnesiumsalz ist, wenn es krystallinisch abgeschieden wird, sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist. Bleioxalat ist in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslich und hinterlässt, wenn es bei Luftabschluss über  $300^{\circ}$  erhitzt wird, Bleisuperoxyd.

Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure geschieht durch Abscheidung derselben in Form von Calciumoxalat, das man als Karbonat oder Oxyd wägt; oder als Bleioxalat, das man als Bleioxyd wägt, oder auf oxydimetrischem Wege durch Kaliumpermanganat. 1. Man fällt die Oxalsäure aus der neutralen oder bei Abwesenheit von Karbonaten, aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Calciumchlorid oder Calciumacetat, wäscht den Niederschlag aus, trocknet ihn bei  $100^{\circ}$  und verwandelt denselben durch starkes Glühen in Ätzkalk. Das Gewicht desselben wird mit 1,286 auf Anhydrid und mit 2,25 auf krystallisierte Oxalsäure umgerechnet. 2. Man fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Bleiacetat und verwandelt das gut ausgewaschene und getrocknete Bleioxalat durch Glühen an der Luft in Bleioxyd, das gewogen wird. Das Gewicht desselben giebt mit 0,32287 die entsprechende Menge Oxalsäureanhydrid oder mit 0,56502 das der krystallisierten Oxalsäure. 3. Die oxydimetrische Bestimmung mittelst Kaliumpermanganat vergl. Bd. 1 Seite 174. 4. Man kann auch die neutrale Oxalatlösung mit Goldchlorid kochen, das ausgeschiedene Gold nach dem Auswaschen schwach glühen und wägen und aus dem Gewicht desselben das Oxalsäureanhydrid durch Multiplikation mit 0,54823 oder das der krystallisierten Säure mit 0,954 berechnen. 5. Auch in Form einer Kohlensäurebestimmung lässt sich die Oxalsäure bestimmen, indem man dieselbe oder ein Oxalat in einem Kolben mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt und die dabei frei werdende Kohlensäure in eine

ammoniakalische Calciumsalzlösung leitet, oder in einer andern unter den „Bestimmungsmethoden der Kohlensäure“ angegebenen Weise ermittelt. Das Kohlendioxyd wird mit 0,8182 auf Anhydrid oder mit 1,43182 auf krystallisierte Oxalsäure umgerechnet.

Toxikologisches. Vergiftungen mit Oxalsäure oder ihren Salzen kommen nicht gerade sehr selten vor und werden meistens dadurch hervorgerufen, dass die in den Haushaltungen zum Scheuern metallener Gegenstände unter dem Namen Zuckersäure verwendete freie Säure oder auch das zur Entfernung von Tintenflecken allgemein angewendete saure Kaliumsalz aus Versehen an Stelle von ähnlichen krystallisierten Körpern genommen werden. Der Übergang sowohl der Säure, als auch der löslichen Salze ins Blut erfolgt sehr rasch; es ist auch schon eine teilweise Ausscheidung durch den Harn nachgewiesen worden. Die Symptome einer Oxalsäurevergiftung beginnen meist mit Erbrechen einer dunkelfarbigem Flüssigkeit, Brennen im Schlund und Magen, weisser Färbung oder Flecken der Mundschleimhaut, verlangsamter Herzthätigkeit u. s. w. und endigen infolge von Herzlähmung mit dem Tod. — Als Gegenmittel sind empfohlen mit Wasser angerührte Schlemmkreide, in Ermangelung derselben gebrannte Mangnesia, ölige und schleimige Mittel, Kaffee.

Zum Nachweis der Oxalsäure in Vergiftungsfällen zieht man einen Teil des Objectes (Erbrochenes, Mageninhalt, Harn, vielleicht auch Blut und blutreiche Organe), nachdem man es im Wasserbade ausgetrocknet hat, mit kochendem Alkohol, dem man etwa 5 Proz. einer 25 proz. Salzsäure zugesetzt hat, aus. Sodann bringt man den Auszug, nachdem man den Weingeist zum grössten Teil durch Destillation entfernt und den Rückstand mit Kalilauge neutralisiert hat, durch Abdampfen in gelinder Wärme auf ein geringes Volumen. Dem hierbei hinterbleibenden Rückstand entzieht man zunächst das Kaliumchlorid und Fett durch starken Alkohol, nimmt das darin Unlösliche in warmem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, auf, filtriert und schlägt aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrate die Oxalsäure mittelst Calciumchlorid nieder. Oder man fällt das Filtrat mit Bleizuckerlösung, zersetzt den gut ausgewaschenen Niederschlag von Bleioxalat mittelst Schwefelwasserstoff und kann in diesem Falle durch vorsichtiges Abdampfen der vom Bleisulfid abfiltrierten Flüssigkeit die Oxalsäure in Krystallen erhalten und als corpus delicti dem Gutachten beischliessen. Da Oxalate als normaler Bestandteil in den Umsetzungsprodukten des tierischen Körpers vorkommen, und ausserdem Oxalate mit der Nahrung eingeführt werden (Sauerampfer etc.), lässt erst die quantitative Bestimmung der Oxalsäure einen Schluss zu, ob es sich in einem vorliegenden Falle um eine Vergiftung mit Oxalsäure oder nur um das zufällige Vorkommen einer ihrer Verbindungen handelt.

Um Calciumoxalat im Harn nachzuweisen, säuert man diesen in einem blanken Glase mit Essigsäure an und lässt anderthalb Tage stehen.