

S.

Sabadillin, eine organische Base, die im Samen von *Veratrum Sabadilla* Retz., einer in Mexiko einheimischen Colchiacee, vorkommt, (1834) von Couërbe¹⁾ entdeckt. Das geschmolzene Sabadillin = $C_{20}H_{13}NO_5$ (Couërbe).

Man erhält das Sabadillin auf folgende Art. Der zerkleinerte Sabadillsamen wird mit heissem Alkohol von 0,845 specif. Gewicht (36° B.) erschöpft, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgezogen. Die saure Flüssigkeit entfärbt man mit Blutkohle und fällt sie mit Aetzkali. Der Niederschlag besteht aus Sabadillin, Sabadillinhydrat (s. d. Art.), Veratrin und zwei anderen nicht basischen Körpern. Er wird wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit Salpetersäure versetzt, so lange ein schwarzer pechartiger Niederschlag entsteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit präcipitirt man mit Aetzkali, wäscht und trocknet den Niederschlag und löst ihn in absolutem Alkohol. Die nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Masse wird mit Wasser ausgekocht, welches Sabadillin und Sabadillinhydrat daraus aufnimmt. Ersteres schießt beim Erkalten in schwach rosenrothen, sternförmig gruppirten, wie es scheint, hexaëdrischen Krystallen an, die durch Umkrystallisiren weiss erhalten werden.

Das Sabadillin schmeckt äusserst scharf, es fängt bei 200° C. an zu schmelzen und wird bräunlich harzartig; weiter erhitzt stösst es Rauch aus und zersetzt sich mit Hinterlassung einer voluminösen Kohle. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Ein gewisser Concentrationsgrad ist nothwendig, wenn es beim Erkalten regelmässig krystallisiren soll, auch wird die Krystallisation durch die Gegenwart des Sabadillinhydrats befördert. Alkohol löst sein mehrfaches Gewicht Sabadillin, die Lösung reagirt ebenfalls alkalisch, setzt aber keine Krystalle ab. War das Sabadillin zuvor geschmolzen, so reagirt die alkoholische Lösung nicht alkalisch; in Aether ist es unlöslich. Von Chlor wird es unter Bildung von Salzsäure zu einer braunen Masse zersetzt. Auch concentrirte Salpetersäure wirkt zersetzend ein, es entsteht eine harzartige Substanz, aber keine Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure bräunt und verkohlt das Sabadillin. Mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure giebt es krystallisirbare Salze.

Nach Simon²⁾ ist das Sabadillin kein eigenthümlicher Körper, sondern ein Gemisch aus Harz, Alkali und Veratrin, letzteres soll durch Ammoniak aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure niedergeschla-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 352. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 493.

gen werden. Hübschmann ¹⁾ hingegen behauptet die Eigenthümlichkeit des Sabadillins. Es soll sich vom Veratrin dadurch unterscheiden, dass es kein Niesen erregt, dass es von Aether nicht aufgelöst und aus seiner Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Wp.

Sabadillin von Meissner ist Veratrin (s. d. Art.).

Sabadillingummiharz s. Sabadillinhydrat.

Sabadillinhydrat, Sabadillingummiharz, nennt Couërbe ²⁾ einen von ihm im Sabadillsamen entdeckten Körper, welcher sich vom Sabadillin (= $C_{20}H_{13}NO_5$) in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheidet, dass er die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser mehr enthält. Seine Formel = $C_{20}H_{14}NO_6$.

Das Sabadillinhydrat ist in der wässerigen Mutterlauge des Sabadillins enthalten und scheidet sich beim Abdampfen derselben an der Oberfläche in Gestalt öligler Tropfen ab, welche bei weiterem Verdunsten zu einer röthlichen, harzähnlichen Masse erstarren und beim gelinden Erwärmen im luftleeren Raume ein schwammiges Ansehen erhalten.

Das Sabadillinhydrat schmilzt bei 165° C., ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich, reagirt alkalisch und neutralisirt Säuren ohne jedoch krystallisirbare Salze damit zu geben.

Wp.

Sabadillsäure, *Acide cevadique*. Eine flüchtige nicht näher untersuchte Fettsäure, welche Pellétier und Caventou im Sabadillsamen entdeckten ³⁾, die auch in der weissen Niesswurzel (von *Veratrum album*) und im Herbstzeitlosensamen (von *Colchicum autumnale*) enthalten sein soll.

Man erhält die Sabadillsäure durch Ausziehen des Sabadillsamers mit Aether, Verdunsten desselben, und Verseifen des zurückbleibenden fetten Oels mit Kalilauge. Die Seife zersetzt man mit Weinsteinssäure, nimmt die auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende fette Säure ab und destillirt dieselbe. Das Destillat wird mit Barytwasser neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit syrupsdicker Phosphorsäure im Destillationsapparate erhitzt. Hierbei sublimirt die Sabadillsäure in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche nach Buttersäure riechen, bei 20° C. schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Weitere Untersuchung der Säure fehlt.

Wp.

Sabadillsamen. Der Same von *Veratrum Sabadilla* Retz., oder *Veratrum officinale* Schl., einer in Mexico einheimischen Pflanze zu den Colchiaceen gehörend; er enthält zwei organische Basen, Veratrin und Sabadillin, und zwei Säuren, Sabadillsäure und Veratrumssäure und Helonin oder Veratrinharz (s. d. Art.).

Sabinakraut, Sabinaöl, s. Sadebaumkraut.

¹⁾ Mittheilung des Schweizer Apothekervereins Bd. III, Heft 1. — ²⁾ Annal. de chim. et de pharm. T. LII, p. 352. — ³⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 69; Schweigger's Journ. Bd. XXXI, S. 172.

Saccharate nennt man die Verbindungen des Zuckers mit Basen wie Kalk, Baryt u. a. m. (s. Zucker).

Saccharimeter s. d. Art. Circularpolarisation, Licht (1ste Aufl. Bd. IV, S. 892) und Saccharimetrie.

Saccharimetrie. Bei dem allgemeinen Vorkommen des Zuckers ist es in vielen Fällen in der Industrie und Medicin von grosser Wichtigkeit in einer Flüssigkeit schnell den Gehalt derselben an Zucker zu finden, was begreiflicherweise eine Menge von Vorschlägen zur leichten und genauen Bestimmung der Zuckerarten veranlasst hat. Die üblichen Bestimmungsweisen lassen sich in drei Classen theilen:

1. die aräometrische Probe,
2. die optische Probe,
3. das chemische Verfahren.

Für die aräometrische Probe kann man, wenn es sich um Lösungen von reinem Zucker in Wasser handelt, leicht ein hinreichend empfindliches Aräometer construiren, an dem man direct bei dem Punkt, bis zu welchem es in die Lösung einsinkt, den Procentgehalt an Zucker abliest, vorausgesetzt dass man die bei Verfertigung des Instrumentes gewählte Temperatur der Lösung einhält. Balling ¹⁾ benützt ein Aräometer, dessen Schwimmgefäss circa 13 Centim. lang ist und 2 Centim. Durchmesser hat; es trägt eine Glasröhre von circa 4 Millim. Durchmesser und 20 Centim. Länge. Man beschwert das Aräometer so, dass es bis auf 2 Centim. seines Stieles bei 17°,5 C. (= 14° R.) in reines Wasser eintaucht. Hierauf senkt man es in Zuckerlösungen, welche auf 95 Thle. Wasser 5 Thle. Zucker, auf 90 Thle. Wasser 10 Thle. Zucker, auf 85, 80, 75 Thle. Wasser 15, 20, 25 Thle. Zucker enthalten. Den Abstand der so gefundenen Punkte, welcher einer Differenz von je 5 Proc. Zuckergehalt entspricht und bei den angegebenen Dimensionen des Instrumentes etwa 4,5 Centim. Länge betragen wird, theilt man in je 50 Thle., so dass jeder Theilstrich $\frac{1}{10}$ Proc. Zuckergehalt entspricht und noch fast 1 Millim. lang ist. Es ist zu empfehlen, die Graduirung so anzufertigen, dass man an dem oberen Rande der Flüssigkeit abliest, weil nicht selten so dunkel gefärbte Lösungen zu untersuchen sind, dass man das Einsinken der Spindel bis zu dem eigentlichen Flüssigkeitsspiegel nicht mehr deutlich ablesen kann. Es findet zwar bei der Lösung von Zucker in Wasser eine merkliche Verdichtung statt, dieselbe kann aber bei dem so empirisch construirten Instrumente nicht von zu beachtendem Einfluss sein ²⁾. Balling ³⁾ und Steinheil ⁴⁾ haben mit fast ganz übereinstimmenden Resultaten das specif. Gewicht von Rohrzuckerlösungen mit bestimmtem Procentgehalt ermittelt, ersterer bei 17°,5 C., letzterer bei 15°,5 C. Beide, sowie Ventzke ⁵⁾ haben auch die Aenderung der Dichtigkeit

¹⁾ Gährungschemie 1845, Bd. I, S. 18.

²⁾ Vergl. Brix: Ueber die Beziehungen, welche zwischen dem Procentgehalt verschiedener Zuckerlösungen, der dazu gehörenden Dichtigkeit und den Aräometergraden nach Baumé stattfinden. Eine theoretisch-praktische Abhandlung zur Anbahnung einer rationellen Saccharometrie für den Zuckersiederei-Betrieb. Berlin 1854. Verhandl. d. Vereins zur Beförd. d. Gewerbe. in Preussen 1854, S. 132, u. Dingler's polytechn. Journ., Bd. CXXXVI, S. 214, wo sich auch sehr genaue Tabellen über den Gehalt an Zucker in einem preuss. Quart und in einem Zollpfunde Lösung nach dem specifischen Gewichte berechnet finden.

³⁾ Gährungschemie. Prag 1845, Bd. I, S. 117, u. Suppl. S. 81. — ⁴⁾ Gehaltprobe für Biere. München 1847. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 101.

der Lösungen für jeden Grad Temperaturunterschied ermittelt, und Pohl¹⁾ hat daraus die nachstehenden Tabellen für die Temperatur von 15° C. berechnet.

Tabelle

zu verschiedenen saccharometrischen Bestimmungen nach Maassgabe des Balling'schen Saccharimeters, des Baumé'schen Aräometers und des specifischen Gewichtes.

Saccharimeter- grade od. Zucker- gehalt in Gew.- Procenten.	Specifisches Gewicht				Aräometergrade nach Baumé.	Aräometergrade nach Baumé.	Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specif. Gewicht der Lösungen.
	bei 17,5° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Balling.	bei 15° C. nach Steinheil.	bei 17,5° C. nach Brix.				
1	1,0040	1,0038	1,0038	1,0039	0,557	0,5	0,81	1,0035
2	0080	0077	0077	0078	1,114	1	1,80	0070
3	0120	0117	0116	0117	1,671	1,5	2,69	0105
4	0160	0157	0156	0157	2,227	2	3,59	0141
5	0200	0197	0196	0157	2,783	2,5	4,49	0177
6	0240	0237	0237	0237	3,338	3	5,39	0213
7	0281	0278	0278	0278	3,894	3,5	6,29	0249
8	0322	0319	0319	0319	4,449	4	7,19	0286
9	0363	0360	0361	0360	5,003	4,5	8,09	0323
10	0404	0401	0403	0401	5,557	5	9,00	0360
11	0446	0443	0445	0443	6,116	5,5	9,90	0397
12	0488	0485	0487	0485	6,664	6	10,80	0435
13	0530	0527	0530	0528	7,217	6,5	11,70	0473
14	0572	0570	0573	0570	7,769	7	12,61	0511
15	0614	0612	0616	0613	8,321	7,5	13,51	0549
16	0657	0655	0659	0657	8,873	8	14,42	0588
17	0700	0698	0702	0700	9,424	8,5	15,32	0627
18	0744	0742	0745	0744	9,974	9	16,23	0667
19	0788	0787	0789	0787	10,524	9,5	17,14	0706
20	0832	0832	0832	0833	11,073	10	18,05	0746
21	0877	0878	—	0878	11,621	10,5	18,96	0787
22	0922	0924	—	0923	12,169	11	19,87	0827
23	0967	0971	—	0969	12,717	11,5	20,78	0868
24	1013	1018	—	1015	13,263	12	21,69	0909
25	1059	1066	—	1061	13,809	12,5	22,60	0951
26	1106	—	—	1107	14,355	13	23,52	0992
27	1153	—	—	1154	14,899	13,5	24,43	1034
28	1200	—	—	1201	15,443	14	25,35	1077
29	1247	—	—	1249	15,986	14,5	26,27	1120
30	1295	—	—	1297	16,529	15	27,19	1163
31	1343	—	—	1345	17,070	15,5	28,10	1206
32	1391	—	—	1393	17,611	16	29,03	1250
33	1440	—	—	1442	18,151	16,5	29,95	1294
34	1490	—	—	1491	18,690	17	30,87	1339
35	1540	—	—	1541	19,229	17,5	31,79	1383
36	1590	—	—	1591	19,766	18	32,72	1429
37	1641	—	—	1641	20,303	18,5	33,65	1474
38	1692	—	—	1692	20,839	19	34,58	1520
39	1743	—	—	1743	21,374	19,5	35,50	1566
40	1794	—	—	1794	21,907	20	36,44	1613
41	1846	—	—	1846	22,440	20,5	37,37	1660
42	1898	—	—	1898	22,972	21	38,30	1707
43	1951	—	—	1950	23,503	21,5	39,24	1755
44	2004	—	—	2003	24,033	22	40,17	1803
45	2057	—	—	2056	24,562	22,5	41,11	1852
46	2111	—	—	2110	25,090	23	42,05	1901

¹⁾ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. Wien 1854, Bd. XI, S. 636 u. 647.

Saccharimeter- grade od. Zucker- gehalt in Gew.- Procenten.	Specifisches Gewicht				Aräometergrade nach Baumé.	Aräometergrade nach Baumé.	Zuckergehalt in Gew.-Procenten.	Specif. Gewicht der Lösungen.
	bei 17,5°C. nach Balling.	bei 15°C. nach Balling.	bei 15°C. nach Steinheil.	bei 17,5°C. nach Brix.				
47	1,2165	—	—	1,2164	25,617	23,5	42,99	1,1950
48	2219	—	—	2218	26,143	24	43,94	2000
49	2274	—	—	2273	26,668	24,5	44,88	2050
50	2329	—	—	2328	27,191	25	45,83	2101
51	2385	—	—	2383	27,714	25,5	46,78	2152
52	2441	—	—	2439	28,235	26	47,73	2203
53	2497	—	—	2494	28,755	26,5	48,68	2255
54	2553	—	—	2552	29,274	27	49,63	2308
55	2610	—	—	2609	29,792	27,5	50,59	2361
56	2667	—	—	2666	30,308	28	51,55	2414
57	2725	—	—	2724	30,824	28,5	52,51	2468
58	2783	—	—	2782	31,338	29	53,47	2522
59	2841	—	—	2840	31,851	29,5	54,44	2576
60	2900	—	—	2899	32,362	30	55,41	2632
61	2959	—	—	2958	32,872	30,5	56,37	2687
62	3019	—	—	3018	33,381	31	57,34	2743
63	3079	—	—	3078	33,889	31,5	58,32	2800
64	3139	—	—	3138	34,395	32	59,29	2857
65	3190	—	—	3199	34,900	32,5	60,27	2915
66	3260	—	—	3260	35,403	33	61,25	2973
67	3321	—	—	3322	35,905	33,5	62,23	3032
68	3383	—	—	3384	36,406	34	63,22	3091
69	3445	—	—	3446	36,905	34,5	64,21	3151
70	3507	—	—	3509	37,403	35	65,20	3211
71	3570	—	—	3572	37,899	35,5	66,19	3272
72	3633	—	—	3636	38,394	36	67,19	3333
73	3696	—	—	3700	38,887	36,5	68,19	3395
74	3760	—	—	3764	39,379	37	69,19	3458
75	3824	—	—	3829	39,869	37,5	70,20	3521
76	—	—	—	3894	40,357	38	71,20	3585
77	—	—	—	3959	40,844	38,5	72,22	3649
78	—	—	—	4025	41,330	39	73,23	3714
79	—	—	—	4092	41,813	39,5	74,25	3780
80	—	—	—	4159	42,295	40	75,27	3846
81	—	—	—	4226	42,776	40,5	76,29	3913
82	—	—	—	4293	43,254	41	77,32	3981
83	—	—	—	4361	43,731	41,5	78,35	4049
84	—	—	—	4430	44,207	42	79,39	4118
85	—	—	—	4499	44,680	42,5	80,43	4187
86	—	—	—	4568	45,152	43	81,47	4257
87	—	—	—	4638	45,622	43,5	82,51	4328
88	—	—	—	4708	46,091	44	83,56	4400
89	—	—	—	4778	46,557	44,5	84,62	4472
90	—	—	—	4849	47,022	45	85,68	4545
91	—	—	—	4920	47,485	45,5	86,74	4619
92	—	—	—	4992	47,946	46	87,81	4694
93	—	—	—	5064	48,405	46,5	88,88	4769
94	—	—	—	5136	48,862	47	89,96	4845
95	—	—	—	5209	49,317	47,5	91,03	4922
96	—	—	—	5281	49,771	48	92,12	5000
97	—	—	—	5355	50,222	48,5	93,21	5079
98	—	—	—	5429	50,672	49	94,30	5158
99	—	—	—	5504	51,119	49,5	95,40	5238
						50	96,51	5319
						50,5	97,62	5401
						51	98,73	5484
						51,5	99,85	5568

Die von Payen¹⁾, Niemann²⁾ und Ure³⁾ entworfenen Tabellen sind offenbar minder genau.

Graham, Hoffmann und Redwood⁴⁾ haben zwar gezeigt, dass Lösungen von reinem Stärkezucker bei gleichem Procentgehalt eine etwas verschiedene Dichtigkeit mit Rohrzuckerlösungen besitzen, die Differenz ist jedoch nicht so gross, dass die mit Rohrzuckerlösungen graduirten Saccharimeter nicht in der Praxis zweckmässige Anwendung zur Prüfung von Stärkezuckerlösungen sollten finden können, namentlich da die in Spiritusbrennereien, Brauereien und Hefenfabriken zu prüfenden Stärkezuckerlösungen meist Caramel, Dextrin und andere Pflanzen-Extractivstoffe enthalten, von denen dieselben Autoren gezeigt haben, dass sie eine grössere Dichtigkeit besitzen, als Stärkezucker und selbst als Rohrzucker, wodurch die geringe Differenz häufig ausgeglichen wird. Folgende von Pohl⁵⁾ nach obiger Untersuchung für die Temperatur von 15° C. berechnete Tabelle zeigt die Grösse und Steigerung der Differenzen zwischen den Lösungen beider Zuckerarten.

Procente an Zucker.	Dichte der Lösung von Rohrzucker.	Dichte der Lösung von Stärkezucker.	Differenz der Dichte der Lösungen.
2	1,0080	1,0072	— 8
5	1,0201	1,0200	— 1
7	1,0281	1,0275	— 6
10	1,0405	1,0406	+ 1
12	1,0487	1,0480	— 7
15	1,0616	1,0616	0
17	1,0704	1,0693	— 11
20	1,0838	1,0831	— 7
22	1,0929	1,0909	— 20
25	1,1068	1,1021	— 47

In der Praxis hat man aber selten Lösungen von reinem Zucker zu untersuchen und die meist in beträchtlicher Menge mit in der Lösung befindlichen fremden Substanzen wirken so bedeutend auf das specifische Gewicht derselben ein, dass das Saccharimeter keine directen Angaben über den Zuckergehalt mehr zu liefern vermag. Es bleibt dann nur übrig, nachdem man die Dichtigkeit der Lösung untersucht hat, die Flüssigkeit durch Hefe in Gährung zu versetzen und auf die im Artikel Bieruntersuchung beschriebene Weise aus der Abnahme des specifischen Gewichtes der gegohrnen Flüssigkeit oder der Attenuation den Zuckergehalt zu ermitteln (s. Bd. II, Abth. 1 S. 1078).

Das Procentensaccharimeter findet ausserdem Anwendung bei der Prüfung von Zuckerlösungen mit dem Polarisationsinstrumente.

Vilmorins⁶⁾ Vorschlag, den Gehalt der Runkelrüben an Zucker

¹⁾ Dumas Traité de Chimie, appl. aux arts. (Paris 1843) T. VI, p. 264. — ²⁾ Büttger's polyt. Notizbl. Bd. VII, S. 31. — ³⁾ Ure rec. intrpr. in arts manufact. and mines, p. 110. — ⁴⁾ Report. upon Original-Gravities (Fermentation of Beer). London 1852. — ⁵⁾ Pohl, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Wien 1854, Bd. XI, S. 664. — ⁶⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 385.

nach dem specifischen Gewichte zu beurtheilen, ähnlich wie man den Stärkegehalt der Kartoffeln schätzt, ist unzulässig, weil das specifische Gewicht der Rüben zu sehr nach dem verschiedenen Gehalt an Salzen und der Structur der Rüben wechselt.

Das Princip der optischen Zuckerprobe ist in dem Artikel Licht, Bd. IV, S. 890, bereits entwickelt und dort Soleil's ¹⁾ Instrument beschrieben worden. Ganz ähnliche Polarisationsapparate wie dieses hat Ventzke ²⁾ in Berlin construirt; weit einfacher, billiger und bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln kaum minder genau ist das nach Mitscherlich's ³⁾ Angaben verfertigte Instrument. Letzteres ist das jetzt am meisten benutzte, und werden wir deshalb speciell die Prüfung der zuckerhaltigen Flüssigkeiten mit diesem Apparat beschreiben, wonach es leicht werden wird, auch mit anderen Apparaten richtig zu operiren.

Die Anleitung zum Gebrauche der Polarisationsinstrumente nach Mitscherlich ⁴⁾, wie solche den Apparaten von Lohme u. Comp. in Berlin beigegeben zu werden pflegt, lautet im Auszuge wie folgt:

Der Apparat ist genau auf 0° eingestellt, wenn, nachdem die Lampe vor die hintere Oeffnung des Instrumentes gestellt und das leere Rohr, welches zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmt ist, an seine Stelle gebracht wurde, beim Durchsehen die hintere kreisförmige Oeffnung an zwei gegenüberliegenden Stellen des Randes schwach erleuchtet, der Durchmesser des Kreises aber, parallel mit den hellen Stellen des Randes, schwarz erscheint.

Wird jetzt eine farblose Zuckerauflösung in das Rohr gegossen, dies wieder eingelegt und nun durch den Apparat gesehen, so zeigen sich an der Stelle des vorher wenig oder gar nicht erleuchteten Kreises Farben, und zwar beim Drehen des Zeigers von 0° gegen 90° nach rechts in folgender Ordnung: gelb, grün, blau, violett, roth.

Dem früheren dunkelsten Punkte des Spectrums entspricht die Grenze zwischen der violetten und der blauen Farbe, und mit dieser werden die Bestimmungen gemacht. Dazu ist nothwendig: dass man diesen Punkt sehr genau festhält, was jedoch schon bei geringer Übung gut gelingt, wenn man darauf sieht, dass die eine Hälfte des Kreises violett, die andere blau erscheint, und die Intensität beider an den Grenzen des Spectrums ungefähr gleich ist.

Muss man, wenn das Rohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, den Zeiger am Kreise nach rechts drehen, um die obige Reihenfolge der Farben zu erhalten, so sagt man, die Flüssigkeit drehe die Polarisationssebene nach rechts, wie dies bei der Auflösung des Rohrzuckers der Fall ist, im entgegengesetzten Falle wird die Polarisationssebene nach links gedreht.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass die Grösse des Drehungswinkels proportional ist der Concentration der Flüssigkeit und der Dicke der Flüssigkeitsschicht oder, was dasselbe ist, der Länge des Rohrs, in

¹⁾ Vergl. weiter Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 276 u. 344, Bd. CVIII, S. 375, Bd. CVII, S. 343, Bd. CII, S. 304. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXV, S. 645, u. Bd. XXVIII, S. 101. — ³⁾ Verhandl. des Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleisses in Preussen, 1841, S. 211, im Auszuge Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIV, S. 271, auch Bd. LXXVI, S. 379. — ⁴⁾ Ein solcher Apparat kostet 28 Thlr.; mit zwei Röhren nebst einem 50 Grm. Fläschchen, Cylinder, Trichter u. s. w.; in einem Kästchen 42 Thlr.

dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Die Länge des Rohres beträgt nun bei dem vorliegenden Apparate 200 Millimeter.

Wird also eine Flüssigkeit von bestimmter Concentration in dies Rohr gebracht, und man müsste, um die rechte Hälfte des Spectrums roth, die linke Hälfte blau zu sehen, den Zeiger um 40° nach rechts drehen, so würde dieselbe Flüssigkeit in einem halb so langen Rohre auch nur halb so weit nach rechts, also 20° drehen; ebenso wenn man die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt hätte.

Durch genaue Versuche ist nun festgestellt, dass 15 Gramm reiner und trockener Rohrzucker in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung 50 Cubikcentimeter angefüllt werden, die Polarisationsebene um 40° drehen bei einer Länge des Rohres von 200 Millimeter.

Aus einem in der beschriebenen Weise angestellten Versuche lässt sich nun leicht der Zuckergehalt einer Flüssigkeit bestimmen.

Gesetzt: eine Zuckerauflösung, auf oben beschriebene Weise in den Apparat gebracht, machte eine Drehung des Zeigers bis auf 30° nothwendig, damit die Grenze der blauen und violetten Farbe genau in die Mitte des Spectrums fällt, oder, was dasselbe ist, damit die eine Hälfte des Spectrums blau, die andere violett erscheint, so würde man folgende Rechnung haben:

Da 15 Gramm Zucker in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung einen Raum von 50 Cubikcentimeter ausfüllt, die Polarisationsebene um 40° drehen, so müssen sich nach dem vorher Angeführten die Zuckermengen verhalten wie die Drehungswinkel, also: $40 : 30 = 15 : x$; oder

$$x = \frac{30 \times 15}{40} = 11,25.$$

Es werden also bei einer Drehung von 30° in dem Raum von 50 Cubikcentimetern $11\frac{1}{4}$ Grm. Zucker gelöst sein, und aus dem specifischen Gewichte der Auflösung wird nun leicht der Procentgehalt der Flüssigkeit an Zucker in Gewicht angegeben werden können.

Um das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit zu erhalten, hat man nur nothwendig, das dem Polarisationsapparat beigegebene 50 Grm. Fläschchen mit der geprüften Zuckerauflösung anzufüllen, und das Gewicht des Inhaltes in Grammen zu ermitteln. Multiplicirt man das gefundene Gewicht mit 2 und dividirt das Product mit 100, so giebt die gefundene Zahl das specifische Gewicht an.

Hätte das mit obiger Zuckerauflösung angefüllte Fläschchen 54,60 Grm. mehr gewogen, als es leer wog, so würde sein specifisches Gewicht sein:

$$\frac{54,60 \times 2}{100} = 1,092.$$

In 50 C. C. oder 54,60 Grm. der Zuckerauflösung sind also 11,25 Grm. Zucker enthalten, oder in 109,2 Grm. 22,5 Grm. Zucker. Dem Gewichte nach würden sich also an reinem Zucker in 100 Gewichtstheilen der Flüssigkeit gelöst finden:

$$109,2 : 100 = 22,5 : x; \text{ oder } x = \frac{100 \times 22,5}{109,2} = 20,6 \text{ Grm.}$$

Statt das specifische Gewicht mit dem 50 Cubikcentimetergläschen zu ermitteln, kann man sich auch der S. 4 gegebenen Tabelle bedienen.

Ist z. B. durch den Polarisationsapparat die Menge des Zuckers

in dem Raum von 50 Cubikcentimeter gefunden, so hat man nur nöthig, die gefundene Zahl zu verdoppeln, und aus der Tabelle das dafür ausgeworfene specifische Gewicht anzunehmen. Man wird dadurch zwar den Zuckergehalt der Flüssigkeiten stets etwas zu niedrig finden, aber der Fehler beträgt selbst bei einem bedeutenden Gehalte an Zucker nicht 0,5 Proc.

Man thut wohl, die Zuckerauflösungen nicht zu concentrirt in den Apparat zu bringen, weil dann die Farben zu weit auseinander rücken und die Bestimmungen unsicherer werden; bis zu 30 Proc. wird man aber recht gut gehen können; concentrirtere Flüssigkeiten aber müssen zweckmässig mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden.

Um Runkelrüben auf ihren Gehalt an Zucker zu untersuchen, verfährt man auf folgende Weise:

Die gehörig abgeputzte Rübe wird auf einem gewöhnlichen Reibeisen gerieben, der erhaltene Brei auf ein Tuch von Flanell gebracht, das Tuch zusammengelegt und mit den Händen der Saft ausgedrückt. Mit diesem Saft füllt man das 50 Grm.-Fläschchen genau an, so dass keine Luftblasen darin vorhanden sind, giesst den Inhalt in ein etwas grösseres Glas, und setzt dazu 5 Cubikcentimeter an Bleiessig (das kleine, dem Apparat beigegebene Gläschen enthält bis zum Strich genau die verlangte Menge), mit dem man vorher noch das 50 Grm.-Fläschchen nachspülen kann. Durch Umrühren mit einem Glasstabe mengt man beide Flüssigkeiten so sorgfältig wie möglich, und giesst sie dann auf ein Filtrum. Die durchlaufende klare und wasserhelle Flüssigkeit untersucht man auf ihren Zuckergehalt, indem man sie in das Rohr des Polarisationsapparates bringt und wie vorher angegeben verfährt.

Der erhaltene Drehungswinkel ist jetzt aber noch einer Correction unterworfen, weil der Rübensaft durch den Bleiessig verdünnt ward.

Da aus 50 Cubikcentimeter Rübensaft durch Hinzufügen des Bleiessigs 55 Cubikcentimeter gemacht wurden, so muss auch der Drehungswinkel um $\frac{1}{10}$ vergrössert werden.

Hat also der auf diese Weise geklärte Rübensaft eine Drehung von 15° gegeben, so würde dem Rübensaft für sich eine Drehung von

$$50 : 55 = 15 : x; \text{ oder } x = \frac{55 \times 15}{50} = 16,5 \text{ Grad geben.}$$

Der Rübensaft wird hiernach, da 15 Grm. Zucker in so viel Wasser gelöst, dass von der Auflösung das 50 Grm.-Fläschchen gefüllt ist, 40° Drehung geben, in einem eben so grossen Raum

$$40 : 16,5 = 15 \text{ Grm.} : x; \text{ oder } x = \frac{16,5 \times 15}{40} = 6,19$$

d. i. nahe 6,2 Grm. Zucker enthalten müssen, und in einem doppelt so grossen Raum natürlich doppelt so viel, also 12,4 Grm.

Das specifische Gewicht einer solchen Zuckerlösung würde nach der Tabelle sein 1,0528, und ein Fläschchen, das 100 Grm. Wasser fasste, würde dann 105,28 Grm. aufnehmen. Dem Gewichte nach muss also der Rübensaft enthalten in 100 Gewichtstheilen

$$105,28 : 100 = 12,4 : x; \text{ oder } x = \frac{100 \times 12,4}{105,28} = 11,7$$

11,7 Gewichtstheile Zucker.

Durch ähnliche Rechnungen kann man leicht herausfinden, wie

viel Zucker in den Rüben enthalten ist, wenn man im Durchschnitt ihren Gehalt an Saft auf 95 Proc. annimmt.

Doch werden bei gutem Betriebe selten mehr als 80 bis etwa 85 Proc. Saft vom Gewicht der Rüben erhalten, also in ihm nur $\frac{5}{6}$ bis nahe $\frac{7}{8}$ ihres Zuckergehaltes.

Pohl¹⁾ hat vorgeschlagen ein halbkreisförmiges Glimmerblättchen zwischen der Proberöhre und dem Polarisator anzubringen, so dass dessen gerader Abschnitt vertical steht und das Gesichtsfeld genau halbirt. Dadurch wird eine weit schärfere Einstellung des Instrumentes möglich, indem der freie Theil des Gesichtsfeldes wie bei gewöhnlich rectificirtem Saccharimeter schwarz, der mit dem Glimmerblättchen bedeckte aber farbig erhellt erscheint. Dreht man den Analysator, so entstehen Farbenwandlungen und diese sind am bemerkbarsten bei geringer Drehung, wenn der Farbenton der farbigen Hälfte des Gesichtsfeldes in blau violetttem Lichte glänzt. Jeder Beobachter muss sich auf diese Weise zuerst den Nullpunkt des Instrumentes feststellen. Ist dies geschehen, so werden verschiedene Beobachter dieselben Werthe für dieselben Lösungen ablesen, viel weniger übereinstimmende Resultate aber erhalten, wenn alle denselben Nullpunkt annehmen. Es ist ferner wichtig, die Länge der Röhre zu prüfen, in welche die zuckerhaltige Flüssigkeit gegeben und in den Apparat eingeschaltet wird. Pohl hat die erforderliche Correctionsformel für eine unrichtige Länge berechnet, es ist aber weit einfacher und leicht zu erreichen, dass das Rohr berichtigt werde, so dass die eingefüllte Flüssigkeit genau 200 Mm. lang ist.

Die Beobachtungen müssen ferner stets bei einer Normaltemperatur der Flüssigkeit vorgenommen werden, da, wie Mitscherlich zuerst gezeigt hat, das Ablenkungsvermögen des Zuckers je nach der Temperatur der Lösung verschieden ist. Durch Einstellen der Flüssigkeit in wärmeres oder kälteres Wasser lässt sich freilich leicht annähernd die Temperatur auf 15° C. bringen. Pohl hat aber auch für Beobachtungen bei abweichender Temperatur jetzt für das Mitscherlich'sche Instrument, sowie früher Clerget²⁾ für das Soleil'sche die erforderlichen Correctionsformeln berechnet.

Flüssigkeiten, die man mit dem Polarisationsinstrumente untersuchen will, müssen farblos sein oder dürfen doch nur eine höchst geringe Färbung zeigen. Man behandelt sie deshalb mit Bleiessig und wenn nöthig darauf mit Thierkohle bis zur Entfärbung.

Pohl schreibt vor, den Bleiessig darzustellen, indem man 50 Grm. Bleizucker in 900 Grm. Wasser löst und 8 bis 10 Stunden mit 50 Grm. frisch ausgeglühter, ganz feingeriebener Glätte digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man dann mit soviel Wasser, dass 1 Liter erhalten wird. Nach Müller³⁾ sollen auf dieselbe Menge Wasser 100 Grm. Bleizucker und 70 Grm. Glätte verwandt und im Falle die Flüssigkeit durch Kupfergehalt etwas bläulich erscheine, dieser durch Digestion mit Bleispähnen entfernt werden. Man fügt der zu untersuchenden Zuckerlösung $\frac{1}{10}$ ihres Volumens an Bleiessig hinzu, was in der Regel vollständig genügt, und trennt durch Filtration den nach starkem Schütteln sich ziemlich gut absetzenden Niederschlag von der

¹⁾ Berichte d. kaiserl. Akad. Wien 1856, S. 498. — ²⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 356. — ³⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 303.

Flüssigkeit. Nur durch sehr loses Filtrirpapier geht die zähe Flüssigkeit entsprechend schnell. Das am Saccharimeter abgelesene Drehungsvermögen der Lösung muss natürlich der Verdünnung mit Bleiessig wegen um $\frac{1}{10}$ vermehrt werden.

Diese Klärung pflegt für alle zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu genügen, bevor man sie mit Salzsäure behandelt, und dadurch die Inversion hervorgerufen hat (s. Bd. IV, S. 891). Bei dem Erhitzen mit der Säure entsteht aber neben Fruchtzucker zuweilen eine bräunliche Farbe in der Lösung, die durch Thierkohle entfernt werden muss. Da in der Praxis die Inversion sehr häufig vorgenommen wird und die Salzsäure in der Kälte nur sehr langsam die Veränderung des Rohrzuckers zu bewirken vermag, so dass ihr Zusatz zu der Zuckerlösung keine Aenderung in den Angaben des Saccharimeters während der ersten zehn Minuten bemerken lässt, so verfährt man nach Pohl am besten folgendermassen: Man klärt die zu untersuchende Flüssigkeit, wie oben beschrieben, mit $\frac{1}{10}$ Bleiessig, entfernt den entstandenen Niederschlag, setzt ebenfalls $\frac{1}{10}$ Volumen concentrirter farbloser Salzsäure hinzu, schüttelt stark um, worauf sich das gebildete Bleichlorid gewöhnlich leicht absetzt und die darüberstehende Flüssigkeit ganz klar erscheint. Ist dies nicht der Fall, so muss durch weisses Filtrirpapier schnell filtrirt werden. Es wird vorausgesetzt, dass man ein 200 Mm. langes Glasrohr, nicht Messingrohr, damit fülle und in dem Polarisationsapparat sofort prüfe. Das abgelesene Drehungsvermögen muss um $\frac{2}{10}$ vermehrt werden. Nun erwärmt man die Flüssigkeit auf 68°C ., höchstens 72°C . während 15 Minuten (10 Minuten sollen nicht genügen), kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser die Flüssigkeit rasch bis zur Normaltemperatur ab und giesst sie, wenn sie gefärbt erscheint, auf 25 CC. Thierkohle, gekörnt wie kleine Reiskörner, die sich in einem Glasrohr von 20 Mm. Weite und 200 Mm. Länge befindet, welches unten bis auf 1 Mm. verjüngt ausgezogen ist und in das man ein loses Bäuschchen Baumwolle vor dem Einbringen der Kohle eingeschoben hat. Die zuerst durchfließenden 30 CC. der zuckerhaltigen Flüssigkeit entfernt man, weil die Kohle angeblich zuerst daraus etwas Zucker zurückhalten soll, und man daher eine verdünntere Lösung untersuchen würde. Michaelis und Otto finden jedoch diese Behauptung für nicht gerechtfertigt, man kann sich also des ganzen filtrirten Saftes zur Prüfung bedienen. Es entwickelt sich zwar bei dieser Filtration Kohlensäure, die stark saure Flüssigkeit entfärbt sich aber so leicht, dass höchstens zweimaliges Aufgiessen erforderlich wird. Die auf die Normaltemperatur gebrachte Flüssigkeit wird nun wieder auf ihr Drehungsvermögen untersucht, dieses um $\frac{2}{10}$ wegen der Verdünnung mit Bleiessig und Salzsäure vermehrt, und aus der Differenz der vor und nach dem Erwärmen erhaltenen Angaben geschlossen, wie viel Rohrzucker durch die Säure in Fruchtzucker übergeführt worden ist (siehe Bd. IV, S. 891).

Pohl bemerkt mit Recht, dass die hier gegebene Formel insofern fehlerhaft ist, als 1 Aeq. Rohrzucker ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$) bei der Behandlung mit Säure, bei der Inversion 1 Aeq. Wasser aufnimmt und zu Fruchtzucker ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$) wird und dadurch sein Gewicht im Verhältniss von 100 : 105,26 vermehrt, dass die Formel deshalb

$$\frac{A = D - D'}{a + 1,053 \cdot a'}$$

heissen muss.

Die Prüfung auf den Gehalt einer Flüssigkeit an Fruchtzucker kann mit dem Polarisationsinstrumente eben so leicht wie die Prüfung auf Rohrzucker ausgeführt werden. Wenn 1 Grm. Rohrzucker, in so viel Wasser gelöst dass 100 C.C. Flüssigkeit entstehen, eine Drehung der Polarisationssebene nach rechts um $+ 1,333^{\circ}$ hervorbringt, wenn die Flüssigkeitssäule 200 Mm. lang und ihre Temperatur 15°C . ist, so veranlasst die Menge des aus 1 Grm. Rohrzucker entstehenden Fruchtzuckers unter denselben Umständen eine Drehung nach links

$$= - 0,461^{\circ}, \text{ und daher 1 Grm. Fruchtzucker} = - \frac{0,461}{1,053} = - 0,438^{\circ}$$

oder 15 Grm. Rohrzucker in, so viel Wasser gelöst, dass 50 C.C. Flüssigkeit entstehen, bewirken bei 15°C . eine Drehung von 40° nach rechts, die daraus entstehenden 15,79 Grm. Fruchtzucker eine Drehung von $- 13,83$ nach links oder 15 Grm. Fruchtzucker von $- 13,14^{\circ}$.

Bei der Prüfung von Runkelrübensaft hat man, wie *Rosignon* gezeigt hat, zwar nie Fruchtzucker zu erwarten, da die gesunden Rüben keine andere Zuckerart als Rohrzucker enthalten, aber Asparagin ist vorhanden und dies bewirkt eine schwache Drehung nach links (*Pasteur*¹⁾).

Pohl empfiehlt, da Asparagin schon sofort in der Kälte durch Salzsäure in eine stark rechts drehende Substanz verwandelt wird, stets das oben nach ihm beschriebene Inversionsverfahren, Zusatz von Salzsäure in der Kälte, rasches Ablesen der Drehung und dann Erwärmen vorzunehmen, wodurch auf leichte Weise ein richtiges Resultat erhalten wird, während ohne dieses Fehler bis zu 2 Proc. gemacht werden können. Auch ist es viel richtiger, nicht das specifische Gewicht nach der Tabelle zu berechnen, sondern es direct durch das Saccharometer zu ermitteln.

Auch bei der Prüfung von den Producten der Zuckerfabrikation ist die eben citirte Methode der Inversion nach *Pohl* sehr empfehlenswerth, da in denselben oft Saccharate enthalten sind, welche, wie *Dubrunfaut* gezeigt hat, das Drehungsvermögen der Zuckerarten viel zu gering erscheinen lassen, durch den Zusatz der Salzsäure aber alle Saccharate sofort zerlegt werden. Melassen müssen stark mit Wasser verdünnt und ebenso behandelt werden, da sich in ihnen sowohl Asparagin wie Saccharate finden.

Bei der optischen Prüfung von Stärkezuclerlösung ist zu empfehlen, dieselben vorher zum Kochen zu erhitzen. *Dubrunfaut*, *Pasteur*, *Béchamp*, *Erdmann*²⁾ haben nämlich gezeigt, dass frisch in Wasser gelöster Stärkezucker ein weit stärkeres Drehungsvermögen besitzt, als schon längere Zeit in Lösung befindlicher, *Pohl* fand aber, dass diese Abnahme rasch sich steigere durch Aufkochen, dass sie aber nachher nur sehr langsam weiterschreite. Er bestimmte das Drehungsvermögen von 1 Grm. Stärkezucker in soviel Wasser gelöst, dass 100 C.C. Flüssigkeit entstehen bei 200 Mm. langem Rohre und 15°C . Temperatur, wenn derselbe eben kalt gelöst wurde, zu $+ 0,8774^{\circ}$, nach einer Minute Kochen und raschem Abkühlen zu $+ 0,5136^{\circ}$, nachdem die Lösung acht Stunden gestanden, zu $+ 0,4653^{\circ}$ nach weiteren zwei Stunden zu $+ 0,4649^{\circ}$.

¹⁾ Ann. d. chim. et phys. [3.] T. III. p. 67. — ²⁾ Jahresb. v. *Liebig* u. *Kopp*, 1856, S. 638 u. ff. 1855, S. 671.

Für Dextrin hat Pohl gefunden, dass das Drehungsvermögen = + 2,9191° sei.

Der Milchzucker verhält sich darin dem Stärkezucker ähnlich, dass er längere Zeit gelöst an seinem Ablenkungsvermögen einbüsst (Dubrunfaut und Pasteur¹⁾). Die aus dem Milchzucker durch Säuren entstehende Lactose (Pasteur) nimmt in ihrem Drehungsvermögen ebenfalls durch längeres Stehen der Lösung ab, es ist dasselbe aber nach 24 Stunden noch grösser als das des Traubenzuckers.

Das Gummi Senegal dreht die Polarisationssebene, nach Biot, nach links, nach der Einwirkung von Säuren aber nach rechts. Dubrunfaut²⁾ fand, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure, während Schleimsäure gebildet wird, zuerst die Ablenkung nach rechts abnimmt, dann nach links übergeht, dass dies sich später wieder durch die fernere Bildung von Oxalsäure vermindert. In der Mutterlauge befindet sich dann noch eine links drehende Substanz. Er glaubt daher, dass sich bei der Oxydation von Gummi und Milchzucker die Schleimsäure aus ein und derselben optisch rechts drehenden, die Oxalsäure aber bei Gummi aus einer links, bei Milchzucker aus einer rechts drehenden Substanz bilde.

E. Robiquet³⁾ hat endlich ein von Soleil besonders zur Untersuchung von diabetischem Harn eingerichtetes Saccharimeter, welches er Diabetometer nennt, beschrieben.

Die chemische Prüfung zuckerhaltender Substanzen ist nicht minder reichlich mit Vorschlägen bedacht worden, nur einigen derselben kann man jedoch eine praktische Anwendbarkeit zusprechen; für die Ermittlung des Rohrzuckergehaltes in Rohzuckern, Rübensäften und Melassen ist die optische Probe leichter zu erlernen, die chemische Methode von Fehling aber für Chemiker am schnellsten und mit dem genauesten Resultate auszuführen.

Pelouze hat zuerst vorgeschlagen, dünne Rübenschnitte mit Alkohol auszuziehen und den Auszug zu verdampfen. Der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Zucker, aber es lösen sich auch noch andere Bestandtheile und man erhält daher immer etwas zu hohe Zuckerangaben.

Nach Peligot ist es besser, die Rübenschnitte, etwa 20 Grm., vorher bei einer 100°C. nicht erreichenden Temperatur zu trocknen. Es gelingt dies am besten unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Wenn die dünnen Rübenschnitte brüchig trocken geworden, verkleinert man dieselben, nach Otto am bequemsten mit Hilfe einer Kaffeemühle, und digerirt dieselben mehrmals mit Alkohol von 0,83 specif. Gewicht bis sie ganz erschöpft sind. Den Auszug verdampft man bei gelinder Wärme oder am besten unter der Luftpumpe über Kalk. Graham, Hoffmann und Redwood empfehlen dem Spiritus einen Tropfen Kalilauge zuzusetzen, und den nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges bleibenden Rückstand mit völlig absolutem Alkohol zu übergießen, der keinen Zucker, wohl aber Fett und Farbstoffe löst.

Döbereiner, Herrmann, Pelouze und zuletzt Gall⁴⁾ und Balling haben empfohlen die zu untersuchenden zuckerhaltigen Flüssigkeiten in Gährung zu versetzen und entweder das Gewicht der ent-

¹⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 643 u. ff. — ²⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 762; Compt. rend. T. XLIII, p. 290. — ³⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1856, S. 645. — ⁴⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 59.

weichenden Kohlensäure oder den entstehenden Alkohol zu bestimmen. Gall lässt z. B. etwa 2 Pfund Rüben auf einem scharfen Reibeisen zerreiben, den Saft rasch auspressen, demselben 10 bis 15 Tropfen Schwefelsäure zusetzen und davon 20 Loth in eine Flasche abwägen, welche zwei Esslöffel voll dickbreiige Hefe enthält. In einigen Stunden beginnt an mässig warmem Orte die Gährung und ist binnen 3 bis 4 Tagen vollendet. Die gährende Flüssigkeit schüttelt man von Zeit zu Zeit leicht um. Dann ermittelt man den durch Entweichen von Kohlensäure entstandenen Gewichtsverlust und rechnet, dass 100 Gewichtstheile Rohrzucker ohngefähr 51,5 Gewichtstheile Kohlensäure oder etwas mehr als das halbe Gewicht liefern. Wenn daher 20 Loth Rübensaft durch die Gährung 1 Loth an Gewicht verlieren, so entspricht dies 10 Proc. Zucker. Der Verlust an Wasser, welches mit der feuchten Kohlensäure sich verflüchtigt hat, wird durch den Rückhalt der Flüssigkeit an Kohlensäure nahezu ausgeglichen. Natürlich wird der Versuch genauer, wenn auch schwieriger für ungeübte Hände auszuführen, wenn man einen dem Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparat¹⁾ ähnlichen anwendet (s. d. 2te Aufl. Bd. I, S. 139), die Kohlensäure durch Schwefelsäure leitet und trocknet und nachher die Flüssigkeit durch Erhitzen von ihrem Kohlensäuregehalt befreit²⁾. Diese Methode hat zuerst Krocke³⁾ zur Bestimmung von Stärkemehl angewandt. Es gelingt jedoch kaum, allen Zucker vergähren zu lassen, und Unsicherheiten bis über $\frac{1}{2}$ Proc. werden bei dieser Probe unvermeidlich bleiben⁴⁾.

Man kann auch die vergohrene Flüssigkeit destilliren, und in dem Destillat durch das Aräometer den erzeugten Alkohol bestimmen oder mit Balling's Saccharometer den frischen Saft und den vergohrenen nach seiner bei Prüfung des Bieres (2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1076 u. folgd.) näher beschriebenen Methode untersuchen und daraus die Menge des gebildeten Alkohols erkennen. Aber alle diese Verfahren haben mindestens den Fehler, dass die Beendigung des Versuches zu lange auf sich warten lässt.

Schatten⁵⁾ hat eine Untersuchungsmethode auf die Beobachtung gegründet, dass Zuckerlösungen mehr Kalk als Wasser aufzunehmen vermögen und zwar in dem Maasse mehr als sie zuckerreicher sind.

10 Grm. einer Lösung, welche 1 bis 16 Proc. Rohrzucker enthält, vermögen folgende Mengen Kalk aufzunehmen:

Zucker- gehalt in Procenten.	Gehalt an Actzkalk in Grm.	Differenz.	Zucker- gehalt in Procenten.	Gehalt an Actzkalk in Grm.	Differenz.
0	0,015		9	0,188	0,028
1	0,029	0,014	10	0,219	0,031
2	0,045	0,016	11	0,244	0,025
3	0,062	0,017	12	0,271	0,027
4	0,080	0,018	13	0,299	0,028
5	0,098	0,018	14	0,330	0,031
6	0,115	0,017	15	0,361	0,031
7	0,136	0,021	16	0,394	0,033
8	0,160	0,024			

¹⁾ Anleitung zur quant. Analyse von Fresenius. 1854. 3. Aufl. S. 500. — ²⁾ Siehe auch Dubrunfaut, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 299. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 216. ⁴⁾ Roser Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 178. — ⁵⁾ Verhandl. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleißes in Preussen, 1844, u. Dingler's polyt. Journ. Bd. XCV, S. 47.

Mit Hilfe einer Salzsäure von bekanntem Gehalte, die man durch Lackmus roth färbt, lässt sich leicht der Kalkgehalt und nach voranstehender Tabelle daraus der Zuckergehalt berechnen, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit überschüssigem Kalkhydrat schüttelt und eine passende, davon abfiltrirte Menge mit der Salzsäure neutralisirt.

Stärkezucker nahm nur etwa $\frac{3}{4}$ soviel Kalk als Rohrzucker auf. Honig verdickt sich zu sehr durch Kalkzusatz. Andere organische Substanzen sowie selbst organische Säuren (?) beeinträchtigen die Richtigkeit der Versuche nicht. Berthelot¹⁾ hat auch die Löslichkeit von Kalk in verdünnten Zucker-, Mannit- und Glycerinlösungen untersucht und kommt zu dem Schluss, dass wenigstens in verdünnter Lösung der Kalkgehalt, welcher durch den Zucker in Lösung übergehe (abgesehen von dem in reinem Wasser löslichen), in dem Verhältniss von 9,8 Thln. Kalk auf 90,2 Thln. Zucker ($2 \text{CaO} : 3 \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$) stehe.

Trommer²⁾ hat zuerst gezeigt, dass man in einer alkalischen Kupferoxydlösung ein Mittel besitzt, Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Gummi von einander zu unterscheiden. Er schreibt vor, die Lösungen der genannten Stoffe mit Kalihydrat zu versetzen und dann eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zuzutropfen. Rohrzucker bildet damit eine tiefblaue Lösung, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und kann selbst bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass Kupferoxydul niederfällt, bei fortgesetztem Kochen scheidet sich jedoch Kupferoxydul ab. Traubenzucker auf dieselbe Weise behandelt, giebt zuerst ebenfalls eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der sich, wenn auch die Temperatur nicht erhöht wird, alsbald rothes Kupferoxydul abzuscheiden beginnt; ist der Traubenzucker im Ueberschuss vorhanden, so wird beim Erwärmen auf 70°C . rasch alles Kupfer als rothes Oxydul niedergeschlagen und die Flüssigkeit dadurch farblos. Eine Flüssigkeit, die ein Hunderttausendstel Traubenzucker enthält, giebt noch eine deutliche Abscheidung von Kupferoxydul, selbst noch ein Millionstel kann an dem rothen Schein der Flüssigkeit bei durchfallendem Licht erkannt werden. Dextrin scheidet nur beim Erwärmen bis 85°C . Kupferoxydul ab, in der Kälte nicht; Gummi, Traganth und Stärke geben blaue Niederschläge, welche in der Kalilösung unlöslich, in heissem Wasser löslich sind, beim Kochen jedoch nicht zu Oxydul reducirt werden.

Ure³⁾ versetzt eine kalte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit soviel Aetzkali, dass sie deutlich alkalisch auf Curcumapapier reagirt, und fügt diese den zu untersuchenden Lösungen hinzu. Er bemerkt, dass 30 Thle. schwefelsaures Kupferoxyd von 100 Thln. Stärke- oder Harnzucker reducirt würden, welche Zahlen ganz unrichtig sind (s. folgende Seite).

Barreswil⁴⁾ stellt eine alkalische Auflösung von Kupferoxyd in neutralem weinsaurem Lali unter Zusatz von viel überschüssigem Aetzkali dar und titrirt dieselbe, indem er der siedend heissen Kupferlösung eine Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Rohrzucker, der zuvor durch Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt worden ist, aus einer graduirten Röhre tropfenweise zusetzt, bis sie vollständig

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 173; Liebig u. Kopp's Jahresbericht 1856, S. 173; s. auch ebendasselbst 1851, S. 549. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 360. — ³⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXV, S. 382. — ⁴⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 447.

entfärbt und alles Kupfer als Oxydul abgeschieden ist. Eine Rohr- und Stärkezucker enthaltende Flüssigkeit prüft man mit der alkalischen Kupferlösung, indem man zuerst eine Probe ohne Weiteres vornimmt, einen zweiten Theil der Lösung aber vorher mit Schwefelsäure versetzt und kocht, um den Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln. Aus der Differenz beider Proben berechnet man den Gehalt an jeder der beiden Zuckerarten.

Fehling¹⁾ hat zuerst die Bestimmung zu einer zuverlässigen und leicht ausführbaren gemacht. Er löst 40 Grm. reinen krystallisirten Kupfervitriol in 160 Grm. Wasser, ferner 160 Grm. reines neutrales weinsaures Kali oder besser 200 Thle. krystallisirten *Tartarus natronatus* in wenig Wasser und setzt mindestens 600 bis 700 Grm. (besser etwas mehr) kaustische Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht zu, giesst allmählig die erste Lösung in die zweite und verdünnt die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu dem Volumen von 1154,5 C. C. Es enthalten sonach je 10 C. C. der Lösung 0,3465 Grm. Kupfervitriol. Da nun 1 Aeq. Rohr- oder Traubenzucker, wie Fehling zuerst nachwies, genau 10 Aeq. Kupferoxyd zu Oxydul reducirt (1 Grm. Rohrzucker daher 7,2953 Grm. und 1 Grm. wasserfreier Traubenzucker 6,930 Grm. reinen Kupfervitriol), so entspricht der Gehalt der Probenflüssigkeit an Kupferoxyd in 10 Cubikcentimeter 0,050 Grm. Traubenzucker.

Um diese Kupferlösung zu benutzen, werden 10 C. C. derselben mit 40 C. C. Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt; nur wenn die Lösung hierbei klar und unverändert bleibt, ist sie anwendbar. Es wird dies bei der in angegebener Weise bereiteten Probenflüssigkeit der Fall sein, so lange sie keine oder nur wenig Kohlensäure angezogen hat, und noch hinreichend freies kaustisches Alkali in Menge vorhanden ist, weshalb sie in kleinen vollständig gefüllten wohl verschlossenen Gläsern aufzubewahren ist. Trübt eine Probe der Lösung sich jedoch beim Kochen durch abgeschiedenes Kupferoxydul, so setzt man der Flüssigkeit vor dem Erhitzen so viel kaustische Lauge (natürlich dann entsprechend weniger Wasser) hinzu, bis sie beim Kochen sich nicht verändert. Man erhält die Lösung nahezu im Kochen und tröpfelt nun so lange von der zu prüfenden Zuckerlösung, welche neutral oder alkalisch sein muss, aus einer graduirten Röhre zu, als man die Reaction wahrnimmt; je mehr man sich dem Ende nähert, desto röther wird der Niederschlag, desto schneller setzt er sich ab. Die Zuckerlösung muss so verdünnt werden, dass sie nicht über 0,5 bis 1 Grm. Zucker in 100 C. C. enthält (eine etwas grössere Verdünnung schadet nicht).

In der Anzahl der verbrauchten C. C. verdünnter Zuckerlösung waren 0,050 Grm. Traubenzucker enthalten, daraus lässt sich leicht berechnen, wieviel Zucker in der untersuchten Substanz sich befindet. Dieses Verfahren entspricht allen Anforderungen sowohl in Betreff der Leichtigkeit als der Sicherheit der Ausführung. Man kann auch die Kupferoxydlösung im Ueberschuss anwenden und eine bekannte Menge auf Zucker zu prüfende Substanz, jedoch nicht soviel, dass alles Kupfer reducirt werden kann, zusetzen, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit decantiren, das Kupferoxydul mit heissem Wasser durch Decantation ausflüssen und es entweder auf einem gewogenen Filter sammeln

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 106 und daraus Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVII, S. 276.

und getrocknet wiegen, oder an der Luft glühen und unter Zusatz von Salpetersäure völlig in Oxyd verwandeln und bestimmen, oder die Menge derselben auf maassanalytischem Wege ermitteln.

100 Thle. wasserfreier Traubenzucker oder 95 Thle. Rohrzucker oder 90 Thle. Stärke entsprechen 220,5 Thln. Kupferoxyd = 198 Thln. Kupferoxydul.

Von Pflanzensäften, welche wegen dunkler Färbung die Beobachtung der Reaction nicht gestatten und nur Traubenzucker enthalten, erhitzt man eine abgemessene Menge zum Kochen und giebt etwas Kalkmilch zu, wodurch eine starke Fällung bewirkt zu werden pflegt (Neubauer¹⁾), noch besser pflegt man denselben Zweck durch Bleiessig zu erreichen, dann filtrirt man wenn nöthig durch Thierkohle und verdünnt in geeignetem Verhältniss.

Enthalten Pflanzensäfte Rohrzucker, so muss dieser in Fruchtzucker übergeführt werden. Man nimmt etwa 20 CC. des, wie vorher beschrieben, geklärten Saftes, setzt 30 bis 40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure aus 1 Thl. concentrirter Säure mit 5 Thln. Wasser bestehend hinzu und erhitzt zwei Stunden im Wasserbade, neutralisirt dann mit verdünnter Lösung von kohlen saurem Natron und verdünnt in geeigneter Weise mit Wasser. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kann man die Umwandlung bewirken; es dauert aber überhaupt längere Zeit bis sie vollständig ist.

War Trauben- und Rohrzucker gemischt vorhanden, so kann man eine Probe mit dem geklärten frischen Saft, eine zweite mit dem mit Säure digerirten machen und aus der Differenz den Gehalt an beiden Zuckerarten bestimmen, es darf dann aber die Kupferlösung nicht über 70° C. erhitzt werden, dennoch fällt meist die Angabe für Rohrzucker etwas zu gering aus.

Stärke und Dextrin können auf gleiche Weise in Fruchtzucker übergeführt werden wie Rohrzucker, nur muss man die Digestion im Wasserbade mit der Säure wenigstens 24 Stunden andauern lassen oder längere Zeit mit der verdünnten Säure kochen, und hat doch noch zu fürchten, dass eine vollständige Umwandlung nicht stattgefunden habe.

Milchzucker reducirt die alkalische Kupferlösung direct, aber nach Fehling²⁾ muss man ihn vorher durch Kochen mit etwas Schwefelsäure in Krümelzucker verwandeln, weil man sonst keine constanten Resultate erhält, was die Versuche von Bödecker und Struckmann³⁾ bestätigen, Rigaud wie Städeler und Krause⁴⁾ geben jedoch nach ihren Versuchen an, dass 1 Aeq. Milchzucker genau 7 Aeq. Kupferoxyd reducire. Pasteur⁵⁾ sucht nachzuweisen, dass Milchzucker bei Behandlung mit Säuren nicht in Krümelzucker, sondern in eine von ihm Lactose genannte Substanz übergehe, was insofern nicht in Betracht kommt, als die Lösung genau dasselbe Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung zeigt wie Krümelzucker.

Wicke und Listing⁶⁾ wollen gefunden haben, dass diese Zuckerbestimmung im diabetischen Harn stets mehr Zuckergehalt anzeige als vorhanden. Fehling's Versuche widersprechen dieser Angabe, und

¹⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXII, S. 278. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 1858, S. 75; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 454. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C; S. 264 ff. — ⁴⁾ Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1854, S. 746. — ⁵⁾ Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1856, S. 645. — ⁶⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 87, 93 u. 100.

es scheint, als ob, wie bei einigen Versuchen von Schiff¹⁾, eine nicht genau nach Fehling's Vorschrift angefertigte Kupferlösung oder der Umstand, dass nicht genug freies Alkali in der Flüssigkeit war, oder die Zuckerlösung freie Säure (s. d. Anm. u.) enthielt, zu fehlerhaften Resultaten geführt habe. Werther²⁾ giebt an, dass Essigsäure reducirend auf die richtig bereitete viel freies Aetznatron enthaltende kochende Kupferlösung wirke. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn man concentrirte Essigsäure in die kochende Flüssigkeit tropft, nicht aber, wenn essigsaure Salze, z. B. von der Klärung des zuckerhaltigen Saftes herrührend, in der Flüssigkeit enthalten sind. Werther's Bedenken, ob die durch Kochen mit Säuren aus Rohrzucker Stärke- oder Milchezucker entstehenden Krümelzuckerarten alle gerade gleich zusammengesetzt seien, wenn sie auch 10 Aeq. Kupferoxyd zu reduciren vermöchten, trifft durchaus nicht die Zulässigkeit und Genauigkeit der Probe. V.

Saccharit. Dieses in Gangtrümmern des Serpentin vom Gläsendorfer Berge bei Frankenstein in Schlesien vorkommende Mineral, welches derb und krystallinisch feinkörnig ist und wegen der Aehnlichkeit mit feinkörnigem Zucker von E. F. Glocker³⁾ Saccharit genannt wurde, ist in einer Richtung spaltbar, theils rein weiss, theils grünlich-weiss bis apfelgrün, wenig glänzend bis schimmernd, von einem in das perlmutterartige geneigten Glasglanze, theils matt, an den Kanten durchscheinend und sehr spröde. Die Härte ist = 5,0 bis 6,0, das specif. Gewicht = 2,66 bis 2,69. Vor dem Löthrohre wird es graulich-weiss, undurchsichtig und schmilzt nur an den scharfen Kanten. Mit Borax giebt es ein klares Glas, von Salz- oder Schwefelsäure wird es unvollständig zersetzt. Nach der Analyse C. Schmidt's⁴⁾ enthält der Saccharit 58,93 Kieselsäure, 23,50 Thonerde, 1,27 Eisenoxyd, 0,39 Nickeloxydul, 5,67 Kalk, 0,56 Magnesia, 0,05 Kali, 7,42 Natron, 2,21 Wasser, doch scheint es, dass der Wassergehalt die Folge einer beginnenden Umänderung ist, welche überhaupt auf die Mengen der Bestandtheile Einfluss hat. Aus den Analysen des Andesin von Delesse und Deville geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass der Saccharit, wie der Andesin zum Oligoklas gehört. K.

Sacharoid nannte Kane⁵⁾ wegen seines süsslichen Geschmacks ein Product, welches er bei der Zersetzung des Pseudo-Erythrins von

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 330. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 371. Essigsäure wirkt hier mittelbar reducirend, wie jede andere Säure, indem sie Alkali neutralisirt; wenn die Flüssigkeit daher wirklich einen hinreichenden Ueberschuss von Alkali enthielt, so wird sich die Kupferlösung auch nach vorherigem Zusatz von etwas Essigsäure beim Kochen nicht zersetzen, denn mit essigsaurem Alkali, mit neutralem oder basischem essigsaurem Blei auch in grosser Menge versetzt, verändert sie sich beim Kochen durchaus nicht, was schon der Umstand beweist, dass mit überschüssigem essigsaurem Blei geklärte Fruchtsäfte zuweilen etwas weniger Kupfersalz reduciren (durch Abscheidung fremdartiger reducirend wirkender Bestandtheile), nie aber mehr als die unreinen Säfte vor Zusatz des Acetats. Wenn aber zu der kochenden Kupferlösung freie Säure hinzugefügt wird, so bewirkt Schwefelsäure, wie Oxalsäure oder Weinsäure und jede andere Säure eine Abscheidung von Kupferoxydul, weil an dem Punkte, wo die Säure hinzukam, es, wenn auch nur vorübergehend, an freiem Alkali fehlte. Es scheint dieser Umstand oft nicht berücksichtigt oder falsch gedeutet zu sein, obgleich die wahre Ursache, theilweiser Mangel an Alkali, sehr nahe liegt. Fe.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 494. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 387. — ⁵⁾ Compt. rend. de l'acad. T. IX, p. 656; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 324.

Heeren (Lecanorsaures Aethyloxyd s. Bd. IV, S. 790) erhielt, und welches er für nicht identisch mit Orcin ansieht; beide Körper sind jedoch wahrscheinlich mit einander identisch. *Fe.*

Saccharometer, eigentlich syn. mit Saccharimeter; als Saccharometer bezeichnet man andererseits, aber auch hauptsächlich die zur Prüfung von Zuckerlösungen dienenden Aräometer, und Balling nennt das von ihm zur Prüfung von Würze oder gekochtem Bier gebrauchte Aräometer ein Saccharometer; daher er die von ihm angegebene Methode, aus dem specifischen Gewicht des gekochten und ungekochten Biers den Gehalt an Malzextract und Alkohol zu bestimmen, als saccharometrische Probe bezeichnet (s. unter Bier, 2te Aufl. Bd. II, Abthlg. 1, S. 1078). *Fe.*

Saccharolate, *Sacharoles*, ist eine bei den Franzosen gebräuchliche Benennung gewisser Arzneiformen, welche Zucker in fester Form enthalten. Man erhält z. B. ein Spargelsaccharolat, indem man den gereinigten Spargelsaft mit Zucker mischt und damit eintrocknet. Auch die sogenannten Oelzucker, *Elaeosacchara*, Mischungen von ätherischen Oelen mit gepulvertem Zucker, gehören hierher. *Wp.*

Saccharum, *Sacharum*, syn. Zucker.

Saccharum officinarum, das gewöhnliche Zuckerrohr (s. d. Art.)

Saccharum saturni s. Bleizucker.

Sacchulmin, **Sacchulminsäure**, durch Zersetzung von Zucker mittelst verdünnter Säuren erhaltene moderartige Producte (s. unter Humus).

Sadebaumkraut, von *Juniperus Sabina*, L., ein zu den Coniferen gehörender Strauch, der im südlichen Europa vorkommt; die Pflanze enthält ein eigenthümliches ätherisches Oel.

Sadebaumöl, *Sabina-* oder *Sevenbaumöl*, ein flüchtiges Oel, welches sowohl aus den Beeren, wie auch aus dem frischen und getrockneten Kraut von *Juniperus Sabina* L. durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Nach Dumas¹⁾ ist es mit dem Terpeninöl isomer und hat daher die Formel $C_{50}H_{42}$.

Das Sadebaumöl ist beinahe farblos und dünnflüssig, verharzt aber an der Luft theilweise und wird dabei gelb und etwas dickflüssig. Es riecht durchdringend, widerlich, schmeckt gewürzhaft scharf, kamphorähnlich bitter. Specif. Gewicht = 0,91 bis 0,94. Absoluter Alkohol löst das Sadebaumöl in jedem Verhältniss, mit 2 Thln. höchst rectificirtem Weingeist giebt es eine klare, mit 3 Thln. oder mehr eine opalisirende Auflösung. Mit Jod verpufft es, von concentrirter Salpetersäure wird es in einen röthlichgelben Balsam verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure zu gleichen Theilen gemischt, soll es, nach Winckler²⁾, ein Viertel seines Gewichts von einem Oele liefern, das nach Destillation über Kalkhydrat dem Thymianöl sehr ähnlich ist.

Nach Zeller³⁾ giebt frisches Sadebaumkraut $1\frac{1}{3}$ Proc., getrocknetes Kraut 2 Proc. Oel. Frische Beeren liefern 10 Proc. *Wp.*

¹⁾ Journ. de chim. méd. Juin 1835, p. 307 ff.; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IV, S. 435. — ²⁾ Buchner's Repert. [2.] T. XLII, p. 330. — ³⁾ N. Jahresber. f. Pharm. Bd. XII, Heft 1.

Sächsisches Blau, *Bleu de Saxe*, *Saxon blue*, heisst das mit der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure auf Wolle dargestellte Blau, indem Barth in Grossenhayn in Sachsen 1740 die Auflöslichkeit des Indigo in Schwefelsäure und das Färben damit entdeckte (s. Indigosolution). Diese Farbe wird der Faser durch Behandeln mit kochendem Wasser oder Seife allmählig entzogen, wenn sie nicht vorher mit Alaun oder anderen passenden Beizmitteln behandelt war.

Als Sächsisch-Blau oder Neublau kommen auch blaue, meistens Indigkarmmin enthaltende Farbtäfelchen in den Handel (s. Bd. V, S. 533).

Sächsisches Grün wird die durch Behandlung der mit Indigosolution gefärbten Zeuge mit einer gelben Farbbrühe (Gelbbholzabkochung) erhaltene grüne Farbe genannt.

Sämisch-Leder, **Waschleder** s. bei Leder (Bd. IV, S. 807).

Sätersbergit. Von dem Arsenikeisen, Fe_4As_3 (dem Lölingit der Mineralogen), ist das Arsenikeisen vom Sätersberge (daher der Name) bei Fossum im Kirchspiele Modum in Norwegen verschieden, welches zwischen silberweiss und stahlgrau ist, das spezifische Gewicht = 7,09 und eine nicht mit den Formen des Lölingit übereinstimmende Krystallisation zeigt. Th. Scheerer's ¹⁾ Analysen ergeben die Formel $FeAs$. Dieselbe Verbindung findet sich auch an anderen Fundorten, so wurde von B. Illing ²⁾ ein Arseneisen von Andreasberg am Harz, von Weidenbusch ³⁾ ein Arseneisen von Schladming in Steiermark gleich zusammengesetzt gefunden. Dagegen fand Weidenbusch bei dem letzteren das auffallend hohe spezifische Gewicht = 8,67 bis 8,71. Auch Behnke ⁴⁾ unterschied zweierlei Arseneisen, so dass die Existenz zweier verschiedenen Verbindungen $FeAs$, und Fe_4As_3 wohl constatirt ist, nur die Bestimmung der übrigen Eigenschaften noch Manches zu wünschen übrig lässt, um die Species krystallographisch und physikalisch festzustellen. (Vergl. Arseneisen Bd. II, 1, S. 243, wo es Zeile 5 des Art. Fe_4As_3 statt Fe_4As_2 heissen muss, und Zeile 9 $FeAs$ statt $FeAs_3$.)

Sättigen, **Sättigung**, **Saturiren**. Bei allen chemischen Verbindungen erfolgt die Vereinigung nur nach bestimmten Verhältnissen, welche selbst bei den schwächeren und weniger innigen Verbindungen nach einer Seite hin nicht überschritten werden können; bei den innigeren, den eigentlich chemischen Verbindungen ist dies Verhältniss für jedes der Körper ein unveränderliches. Wir sagen nun, ein Körper sei mit einem anderen oder durch denselben gesättigt, oder es finde Sättigung statt, wenn diese bestimmte Verbindung eingetreten ist, und jener Körper von diesem daher nichts mehr aufzunehmen vermag. So sprechen wir bei Auflösungen von Sättigung, wenn das Lösungsmittel von dem zu lösenden Körper so viel aufgenommen hat, als es unter den gegebenen Umständen aufzunehmen vermag; die Lösung ist unter diesen Umständen eine »gesättigte« oder »concentrirte«. Die Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur, sie ist bei bestimmter Temperatur eine gegebene Grösse, sie wechselt mit dieser und zwar

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 536; Bd. L, S. 156. — ²⁾ v. Leonh., Jahrb. der Min. 1853, S. 818. — ³⁾ Kenngott's Uebersicht 1852, S. 97. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 187.

nimmt sie mit steigender Temperatur in der Regel zu; eine bei niedriger Temperatur gesättigte Lösung ist es daher bei höherer Temperatur meistens nicht mehr; umgekehrt wird eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung bei niedriger Temperatur einen Theil des gelösten Körpers abscheiden, oder sie bleibt »übersättigt« (s. Auflösen und Auflöslichkeit).

Das Wort »Sättigen« wird dann in Beziehung zu Säuren oder Basen auch gleichbedeutend mit Neutralisiren genommen, die Säuren sättigen die Basen und umgekehrt (s. Neutralisiren).

In pharmaceutischer Beziehung wird weiter noch speciell eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Alkali nach dem Sättigen mit einer Säure eine »Sättigung« oder »Saturation« (s. d. folg. Art.) genannt. *Fc.*

Sättigung, Saturation, ist ein pharmaceutischer Kunstausdruck, mit welchem man die Mischung oder neutralisirte Lösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak mit Essig, Citronensaft, mit Citronensäure oder Weinsteinsäure bezeichnet, wobei, natürlich unter Entwicklung von Kohlensäure, essigsäures, citronsäures oder weinsäures Alkali entsteht. Das Product einer solchen Saturation enthält aber ausserdem doppeltkohlensaure Salze oder freie Kohlensäure, denen die medicinische Wirksamkeit hauptsächlich zugeschrieben wird.

Gewöhnlich verfährt man bei Saturationen in der Weise, dass man die flüssige Säure in ein weitmündiges Gefäss, etwa in eine Mensur, giesst und allmählig das kohlensaure Salz in fester Form oder in Auflösung hinzufügt, bis keine starke Effervescenz mehr stattfindet; oder umgekehrt wird die Säure der Alkalilösung zugemischt. Auf eine eigentliche Neutralisation der Säure muss man verzichten, sie ist mit kohlensauren Salzen ohne Erwärmung nicht zu erreichen, und würde in diesem Falle ein dem Zwecke nicht entsprechendes Product liefern. Mohr giebt folgende Anleitung zur Darstellung wirksamer Saturationen: Man bringt das kohlensaure Alkali, in der ganzen bestimmten Menge Wasser gelöst, in das zur Aufnahme der Arznei bestimmte Gefäss, welches starkwandig, von sogenanntem doppeltem Glase sein muss. Nachdem noch die übrigen etwa verordneten Arzneimittel hinzugethan worden, stellt man das Glas fünf Minuten in recht kühles Brunnenwasser und giesst nun die Säure langsam an der Wand desselben herab, damit sie sich möglichst wenig mit der übrigen Flüssigkeit mische, der Kork wird fest in die Mündung hineingedrückt und überdies mit einem sogenannten Champagnerknoten befestigt. Nachdem das Glas eine Zeit lang ruhig gestanden, schwenkt man es vorsichtig, damit die Flüssigkeiten sich mischen. Die freiwerdende Kohlensäure, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren entweicht, wird hier grösstentheils in die Flüssigkeit hineingepresst und so von ihr zurückgehalten. Uebrigens hat man darauf zu sehen, dass die Mischung nicht zu wenig Wasser enthalte, weil sonst eine Absorption der Kohlensäure nicht möglich ist. *Wp.*

Sättigungscapacität. Hiermit bezeichnete Berzelius die Sauerstoffmenge, welche in der Base enthalten sein muss, um mit 100 Gewichtstheilen wasserfreier Säure ein neutrales Salz zu bilden. So ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure 20,0, der Salpetersäure 14,81, der Kohlensäure 36,36, der Essigsäure 15,69 u. s. w. Da nämlich in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Säure zu dem der Base sich verhält = 3 : 1; in den neutralen sal-

petersauren Salzen wie 5:1; in den kohlen-sauren Salzen, wie 2:1; in den essigsaurer Salzen wie 3:1 u. s. w., und da ferner 100 wasserfreie Schwefelsäure 60,0 Sauerstoff, 100 Salpetersäure 74,07 und 100 Kohlen-säure 72,72, 100 wasserfreie Essigsäure 47,06 Sauerstoff enthalten, so ist die Sättigungscapacität der Schwefelsäure $\frac{60}{3} = 20$, der Salpeter-säure $\frac{74,07}{5} = 14,81$; der Kohlen-säure $\frac{72,72}{2} = 36,36$, der Essig-säure $= \frac{47,06}{3} = 15,69$. Fe.

Säuerlinge nennt man diejenigen Mineralwasser, welche hinreichend freie Kohlensäure enthalten, so dass der Geschmack derselben sich bemerkbar macht (s. Bd. V, S. 309).

Säuerung. So bezeichnet man die Umänderung organischer Substanzen, bei welcher beabsichtigt oder nicht beabsichtigt freie Säure auftritt; so tritt eine Säuerung ein beim zu langsamen Abkühlen in der Bier- oder Branntweinwürze (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1060); so säuert sich geringer Wein oder Bier an der Luft; im gährenden Kohl tritt freie Säure auf; diese Säuren sind Essigsäure, häufig Milchsäure, Buttersäure u. a. Die Säurebildung ist zuweilen ein Fäulnisprocess, zuweilen ein Verwesungsprocess (vergl. Gährung und Verwesung). Fe.

Säulen, elektrische, galvanische, Volta'sche, Zambonische u. s. w. s. unter Elektrizität und Galvanismus.

Säure, antimonige, arsenige, schweflige u. s. w. s. u. antimonige Säure, arsenige Säure, schweflige Säure u. s. w.

Säurebilder s. u. Amphigenstoffe 2. Aufl., Bd. I, S. 761.

Säure der Vogesen wurde von John zuerst die Traubensäure genannt, weil sie in der in den Vogesen gelegenen Fabrik, in Thann, entdeckt war.

Säure des rothwerdenden Salzes, **Rothsäure**, nannte Zeise die Kohlenschwefelwasserstoffsäure wegen des Verhaltens der daraus resultirenden Ammoniumverbindung (s. Bd. IV, S. 518 u. 534).

Säurehydrate s. Säuren.

Säuren, **versüsste**, ein jetzt wenig mehr gebräuchlicher Ausdruck, womit man die durch Einwirkung von Säuren auf Alkohol entstehenden ätherhaltigen Flüssigkeiten bezeichnet, weil durch die Aetherbildung der saure Geschmack und die saure Reaction zum Theil aufgehoben oder die Säure „versüsst“ wird. Wp.

Säuren und Säurehydrate. Als Säuren bezeichnet man eine Reihe von zusammengesetzten Körpern, die bestimmte Eigenschaften gemeinsam haben, namentlich die, dass sie mit Basen Salze (s. d.) bilden; weniger wesentlich ist die Fähigkeit vieler derselben, verschiedene blaue Pflanzenfarben, Lackmus, Veilchensaft, Tinctur von Iris, von Rittersporn, Dahlien u. s. w. zu röthen; die löslichen Säuren

zeigen dann meistens noch einen mehr oder weniger stark sauren Geschmack. Diese letzteren Eigenschaften sind um so weniger wesentlich zur Feststellung des Begriffes „Säure“, als überhaupt kein absoluter Gegensatz oder keine scharfe Scheidung zwischen „Säure“ und „Base“ stattfindet; im Gegentheil zeigt sich hier ein allmäliger Uebergang, und sogar ein und derselbe Körper kann sich unter gewissen Umständen als Säure, unter anderen als Base zeigen, so Thonerde, Goldoxyd u. a.; arsenige Säure ist eine schwache Säure, die sich mit Basen, aber auch mit stärkeren Säuren verbindet; die verwandte phosphorige Säure hat dagegen stark saure Eigenschaften.

Die Ansicht über Zusammensetzung und Constitution der Säuren hat sich mit der Entwicklung und Ausdehnung der chemischen Kenntnisse wesentlich verändert. Von den ältesten Zeiten bis in das 18. Jahrhundert nahm man, um das Gemeinsame in den Eigenschaften der Säuren zu erklären, in allen einen gemeinschaftlichen Grundstoff, eine Ursäure an, aus welcher durch Hinzukommen anderer Stoffe die verschiedenen Säuren entstehen; oder man hatte die Ansicht von dem Vorhandensein eines eigenthümlichen, in allen Säuren vorhandenen ätzenden Princips. Hinsichtlich der Bestandtheile der Säuren war nach Stahl's Phlogistontheorie angenommen, dass die durch Verbrennung von Schwefel, Phosphor u. s. w. entstehenden Säuren die betreffenden Radicale minus Phlogiston enthalten (s. Phlogiston). Ein wesentlicher Schritt zur richtigen Erkenntniss war die Entdeckung Lavoisier's, dass viele Säuren den von Scheele und Priestley entdeckten Sauerstoff enthalten; er glaubte sogar in allen Säuren Sauerstoff annehmen zu müssen, und betrachtete daher diesen Körper als das eigentlich säureerzeugende Princip, und gab ihm daher den Namen Oxygenium (Säureerzeuger). Wenn nun auch in vielen sauren Verbindungen Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, so gelang dies doch nicht bei allen, wie z. B. in der Salzsäure, im Fluorwasserstoff u. s. w.; man hatte die Ansicht, dass dennoch diese Körper Sauerstoffverbindungen seien, und nahm daher in denselben ein hypothetisches Radical an, das Murium oder Muriaticum, Fluorium, welches, mit Sauerstoff und den Elementen des Wassers verbunden, die bekannten Säuren: Salzsäure und Flussssäure u. s. w. bilde. In neuester Zeit hat Schönbein diese Ansicht wieder aufgenommen, indem er nach Berthollet Chlor, Brom u. s. w. als Superoxyde betrachtet (s. Sauerstoff, activer, und Superoxyde).

Berthollet hatte sich schon im Allgemeinen (1789) gegen die Ansicht erklärt, dass alle Säuren Sauerstoff enthalten; die Untersuchungen von Gay-Lussac und Thénard (1809) über Salzsäure, sowie die Arbeit von Gay-Lussac über Blausäure und Jodwasserstoff machten es unzweifelhaft, dass es Säuren gebe, in denen Sauerstoff in keiner Weise nachgewiesen werden konnte. Humphry Davy gab nun eine bestimmte Erklärung über die Bestandtheile dieser sauerstofffreien Säuren und ihres Verhaltens, Berzelius schloss sich dieser Ansicht (um 1820) an, wonach sie allgemein von den Chemikern angenommen war. Nach dieser Ansicht giebt es zwei verschiedene Reihen von Säuren, die sauerstoffhaltenden Säuren oder Sauerstoffsäuren (Oxacides), und die sauerstofffreien Säuren, welche, da sie alle Wasserstoff enthalten, als Wasserstoffsäuren (Hydracides) bezeichnet wurden, besser aber Halogensäuren oder Haloidsäuren genannt werden, wenn man ihnen einen besonderen Namen geben will.

Danach wurde in der ersten Reihe der Sauerstoff, in der zweiten Reihe der Wasserstoff als das säurende oder acidificirende Princip angesehen ¹⁾, und der mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbundene Körper als das Säureradical.

Berzelius machte nun schon darauf aufmerksam, dass das *principium aciditatis* nicht in dem Sauerstoff liege, sondern in dem mit diesem verbundenen Radical, indem Sauerstoff sowohl die Säuren wie auch die Basen bilde. Die Ursache kann hier aber überhaupt nicht in dem einen Elemente allein gesucht werden, da ja z. B. Mangan und Sauerstoff nach den Mengenverhältnissen, in welchen sie sich vereinigen, ein Mal eine Base, das andere Mal Säuren und wieder das indifferente Hydroxyd bilden.

Wenn man nun die sogenannten Wasserstoffsäuren den Sauerstoffsäuren gegenüberstellt, so darf dies nicht so verstanden werden, als wenn der Wasserstoff in jenen Verbindungen dieselbe Rolle spiele oder gleichbedeutend wäre, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren. Schon H. Davy und Gay-Lussac sahen in dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren das säuerungsfähige Radical, dagegen in dem mit demselben verbundenen elektronegativen Körper, Chlor, Brom, Schwefel u. s. w., den dem Sauerstoff entsprechenden Bestandtheil; die Wasserstoffsäuren stehen daher ihrer Zusammensetzung nach neben dem Wasser, und wir haben daher HO, HCl, HI u. s. w. Nennen wir in diesen Verbindungen den Sauerstoff elektronegatig, das damit verbundene Element elektropositiv, so ist in den Wasserstoffsäuren das Chlor u. s. w. der negative, der Wasserstoff der elektropositive Bestandtheil. Nachdem wir nun endlich auch noch bestimmte Säuren kennen gelernt haben, in welchen weder Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten ist, wie z. B. die Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff), so kann es nicht mehr bezweifelt werden, dass der Sauerstoff in den Säuren auch durch Schwefel, Chlor u. s. w. ersetzt werden kann, und wollen wir daher diese Verbindungen überhaupt nach dem hier als elektronegatig zu bezeichnenden Element benennen, so müssen wir neben Sauerstoffsäuren die Sulfosäuren, Selen- und Tellursäuren, die Chlorosäuren u. s. w. aufführen, bei welchen consequenterweise auch die Wasserstoffsäuren der betreffenden Elemente einzutheilen wären.

Mit der Annahme der sogenannten Wasserstoffsäuren neben den Sauerstoffsäuren konnte von einer gleichen Constitution aller Säuren nicht mehr die Rede sein, da sie in der Zusammensetzung so wesentlich verschiedenartig sind; Schwefelsäure, SO_3 , und Salzsäure, HCl, bieten in dieser Beziehung nichts Analoges. Dazu kam noch das verschiedene Verhalten beiderlei Säuren gegen Wasser und gegen Basen.

Die wasserfreien Sauerstoffsäuren, Säureanhydride wie wir sie jetzt nennen, verhalten sich nun nicht wie eigentliche Säuren, erst nachdem sie sich mit Wasser zu Hydraten verbunden haben, sind sie eigentliche Säuren, zeigen sie die Eigenschaften von Säuren, und verbinden sich mit Metalloxyden und zwar jetzt unter Abscheidung von Wasser. Den Hydraten der Sauerstoffsäuren kann in der Regel nur schwierig das Hydratwasser entzogen werden; die Anhydride werden meistens nur auf sehr umständlichem Wege erhalten.

Die sogenannten Wasserstoffsäuren verbinden sich zum Theil frei-

¹⁾ L. Gmelin's Handb. 5. Aufl. Bd. I, S. 466.

lich auch mit Wasser, aber die Verbindung wird viel leichter als bei den Sauerstoffsäuren, schon durch Wärme getrennt; die Wasserstoffsäuren verhalten sich schon im wasserfreien Zustande als Säuren, sie verbinden sich auch in diesem Zustande mit wasserfreien Metalloxyden, und zwar erfolgt selbst bei Anwendung wasserfreier Säure und Base die Verbindung unter Abscheidung von Wasser.

Humphry Davy zeigte nun zuerst, dass die Säurehydrate den reinen Wasserstoffsäuren ähnlich seien, insofern man die ersteren als eine ternäre Verbindung von Wasserstoff, Sauerstoff und einem dritten Element zu betrachten habe, so das Schwefelsäurehydrat als $\text{H O}_4 \text{S}$; in den Wasserstoffsäuren sei dagegen der Wasserstoff nur mit einem andern Element, in der Salzsäure mit Chlor H Cl u. s. w. verbunden; die Bildung von Salz erfolgt daher bei den Sauerstoffsäuren wie bei den Wasserstoffsäuren, indem Metall an die Stelle von Wasserstoff tritt. Dulong kommt das Verdienst zu, diese Ansichten deutlicher ausgesprochen und näher entwickelt zu haben; er zeigte zuerst, dass die Sauerstoffsäurehydrate als Verbindungen von Wasserstoff mit einem zusammengesetzten Körper betrachtet werden können. So ist

Salpetersäurehydrat als Wasserstoffverbindung	=	$\text{H} \cdot \text{N O}_6$
Schwefelsäurehydrat „	=	$\text{H} \cdot \text{S O}_4$
Kohlensäurehydrat „	=	$\text{H} \cdot \text{C O}_3$
Oxalsäurehydrat „	=	$\text{H} \cdot \text{C}_2 \text{O}_4$

Diesen Verbindungen schliessen sich dann die Wasserstoffsäuren als analog constituirt an:

Chlorwasserstoffsäure	=	$\text{H} \cdot \text{Cl}$
Fluorwasserstoffsäure	=	$\text{H} \cdot \text{F}$
Jodwasserstoffsäure	=	$\text{H} \cdot \text{I}$

Diese Ansicht über die Zusammensetzung der Säuren ist später von Clarke und von Graham unterstützt und erweitert; Liebig zeigte, dass diese Ansichten auch bei den organischen Säuren anwendbar seien und hier wie auch bei den Phosphorsäuren manche Erscheinungen besser erklären, als die Ansichten von Berzelius über die Constitution der Säuren. Gerhardt und Laurent bezeichnen dieser Ansicht zufolge alle Säuren als Verbindungen von durch Metalle vertretbaren Wasserstoff mit einem Element oder einem zusammengesetzten Radical, aber sie machen hier den Unterschied, dass sie die

Hydrate der Sauerstoffsäuren auf den Typus Wasser $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$ beziehen,

die Wasserstoffsäuren auf den Typus Wasserstoff $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$. Diese Ansicht

ist namentlich in den letzten Jahren mehr und mehr angenommen, und wir betrachten daher die Säuren nach zweierlei Weisen, welche wir daher zu erörtern haben; nämlich die ältere Ansicht von Berzelius, welche wohl noch bei einem grossen Theil der deutschen Chemiker in Gebrauch ist, und die sogenannte Binartheorie, welche in der veränderten Weise, wie sie namentlich Gerhardt eingeführt hat, in den neueren Schriften und Abhandlungen vielfach benutzt ist. Dabei ist zugleich noch voranzuschicken, dass wir die Säuren dem Ursprunge nach als anorganische und organische unterscheiden.

Berzelius ging bei seiner Theorie von den damals besser bekann-

ten anorganischen Säuren aus. Er theilte, wie erwähnt, die Säuren zunächst in Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren. An die Sauerstoffsäuren schliessen sich, nach ihm, die Verbindungen an, in welchen der Sauerstoff durch die sogenannten Amphigenstoffe Schwefel, Selen und Tellur (s. unten) ersetzt ist, Verbindungen, die man also als Sulfosäuren, Selenosäuren und Tellurosäuren zu bezeichnen hat.

Die Sauerstoffsäuren, *Oxacides*, sind Verbindungen von Sauerstoff mit einem elektropositiven Element, meistens einem Metalloid, doch verhalten sich die höheren Oxyde der Metalle auch wie Säuren. Die Sauerstoffsäuren RO_n entstehen durch unmittelbare oder mittelbare Oxydation des betreffenden Elements R; die wasserfreien Säuren verbinden sich mit Wasser meistens unter Wärmeentwicklung, die Hydrate $nHO \cdot RO_n$ sind zum Theil fest, zum Theil flüchtig, einige verlieren das Wasser schon bei schwächerer, andere bei stärkerer Hitze, aus anderen endlich wird es durch Erhitzen für sich überhaupt nicht abgeschieden; aus allen Hydraten scheidet sich das Hydratwasser beim Zusammenkommen mit Basen aus (s. unter Salze).

Ausser den Sauerstoffsäuren, welche im wasserfreien Zustande neben Sauerstoff nur ein einzelnes Element enthalten, den anorganischen Säuren, giebt es noch solche, welche neben Sauerstoff noch aus Kohlenstoff und aus anderen Elementen bestehen, es sind die organischen Säuren. Man unterschied früher auch die anorganischen als binäre Säuren, weil aus zwei Elementen im wasserfreien Zustande bestehend, von den ternären oder quaternären organischen Säuren, indem man annahm, dass in diesen die Moleküle aller Elemente unmittelbar zu einem Ganzen mit einander verbunden sind. Später kam man zu der Ansicht, dass bei den organischen Säuren die brennbaren Elemente unter sich oder noch mit einem Theil Sauerstoff zu einer innigeren Verbindung, zu einem Radical, verbunden seien, welches Radical dann mit dem übrigen Sauerstoff zu einem Oxyd verbunden sei. Bei den anorganischen Sauerstoffsäuren ward aller Sauerstoff mit dem als Radical auftretenden elektropositiven Element als verbunden angenommen. Diese letzteren sind nach dieser Ansicht daher Oxyde von Elementen, die organischen Säuren aber Oxyde von zusammengesetzten Radicalen.

Nach der Binartheorie sind nun aber alle Sauerstoffsäuren, die anorganischen wie die organischen, Oxyde zusammengesetzter Radicale; so enthält hier die Schwefelsäure das Radical SO_2 oder S_2O_4 , die Phosphorsäure PO_2 , die Oxalsäure CO_2 oder C_2O_4 , die Essigsäure $C_4H_3O_2$ u. s. w. (s. unten).

Die Sulfosäuren, Seleno- und Tellurosäuren sind den Sauerstoffsäuren analoge Verbindungen, in welchen an die Stelle von Sauerstoff Schwefel, Selen oder Tellur getreten ist; hierher gehören z. B. die Sulfosäuren des Arsens, Phosphors u. s. w. Diese Säuren schliessen sich der Zusammensetzung nach den wasserfreien Säuren an; die den Hydraten der letzteren entsprechenden Sulfo-, Seleno- oder Telluroverbindungen kennen wir für sich noch nicht.

Die Wasserstoffsäuren sind Verbindungen zunächst der Halogene oder Salzbilder mit Wasserstoff; sie zeigen in manchen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Sauerstoffsäuren, sind im wasserfreien Zustande jedoch gasförmig, verbinden sich aber leicht mit Wasser. Sie verbinden sich mit Basen im wasserfreien Zustande unmittelbar (s. Haloidsalze unter Salze), ohne dass Hinzubringen von Wasser nö-

thig ist; bei dieser Verbindung scheidet sich Wasser aus, was hier aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base gebildet ist.

Die Wasserstoffsäuren enthalten neben Wasserstoff theils nur ein Element, wie Chlor, Brom u. s. w., theils enthalten sie zusammengesetzte Radicale, wie Cyan, Rhodan, Ferrocyan, Nitroferrocyan, Melan u. a. m.

An die Wasserstoffsäuren mit einfachem Radical schliessen sich ihrem ganzen Verhalten nach die analogen Verbindungen von Schwefel, Selen und Tellur an: Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff. Berzelius zählt diese aber nicht zu den Wasserstoffsäuren, weil sie sich mit den Sulfureten der Alkalimetalle unmittelbar vereinigen und den Oxyhydraten analoge Verbindungen liefern. Dieser Grund scheint nicht geeignet die sonst analogen Verbindungen zu trennen, denn Chlorwasserstoff verbindet sich mit manchen Metallchloriden, freilich nicht mit denen der Alkali- oder Erdalkalimetalle, doch z. B. mit Eisenchlorid, Goldchlorid u. a.

Früher nahm man an, dass 1 Atom Säure, RO_n , sich allgemein mit 1 Atom Base, MO , verbinde; man fand dann aber, namentlich in Folge der genaueren durch die erzielten Resultate so überaus wichtigen Untersuchungen Graham's über die Phosphorsäurehydrate und ihre Salze, dass, wenn man die Zusammensetzung mancher Säuren in ganzen Zahlen angeben will, 1 Atom derselben 2 oder 3 Atome Base MO sättige. Man unterscheidet daher jetzt einbasische und mehrbasische Säuren, und zwar nach der Anzahl der Aequivalente von durch Basen, MO , ersetzbaren Wassers, welches in den Hydraten enthalten ist, unterscheidet man zwei- und dreibasische Säuren; vier- und fünfbasische Säuren sind wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt.

Bei solchen Säuren, deren Zusammensetzung sich nicht durch ganze Atomzahlen ausdrücken lässt, wenn man von der Quantität Säure ausgeht, welche sich mit 1 Atom MO verbindet, kann man darüber nicht zweifelhaft sein, dass man eine mehrbasische Säure hat; so ist das sogenannte basische (eigentlich neutrale) phosphorsaure Natron $= 3 NaO \cdot PO_5$, oder also $NaO \cdot P_{1/2}O_{3/2}$; oder das neutrale (richtiger $3/2$ saure) Salz $= 2 NaO \cdot HO \cdot cPO_5$, oder also $NaO \cdot P_{1/2}O_{3/2} + 1/2 HO$. Diese Bezeichnungen mit Bruchzahlen sind aber nicht zulässig, und man muss daher z. B. das trockene citronsaure Natron statt $NaO \cdot C_4H_5O_{11/10}$ mit ganzen Zahlen $3 NaO \cdot C_{12}H_5O_{11}$ bezeichnen.

Bei Säuren, bei welchen die Elemente in der Säure auf 1 Atom Base, MO , sich noch durch ganze Zahlen ausdrücken lassen, kann man wenigstens von der Zusammensetzung allein aus nicht mit Sicherheit schliessen, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist; so kann die Oxalsäure als $HO \cdot C_2O_3$, oder als $2 HO \cdot C_4O_6$ ausgedrückt werden, die Weinsäure als $HO \cdot C_4H_2O_5$, oder als $2 HO \cdot C_8H_4O_{10}$; die Zusammensetzung allein giebt uns hier keinen sicheren Anhaltspunkt. Man hat noch keine bestimmten allgemein anerkannten Merkmale, um mit Sicherheit einbasische und mehrbasische Säuren zu unterscheiden, man ist daher, weil absolut gültige Kennzeichen fehlen, bei manchen Säuren in dieser Beziehung zweifelhaft, wohin sie zu zählen, so ward die Schwefelsäure bis jetzt ganz allgemein als einbasisch bezeichnet: $HO \cdot SO_3$; in neuester Zeit wird sie dagegen vielfach als zweibasisch angenommen und $2 HO \cdot S_2O_6$ bezeichnet.

Kolbe nimmt an, dass die Säuren so viele Atome Sauerstoff ausser-

halb des Radicals enthalten, als sie Atome einsäuriger Base aufnehmen zur Bildung von neutralem Salz; die einbasischen Säuren enthalten 1 Atom, die zweibasischen Säuren 2 Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals u. s. f.

Bei der Eintheilung der Säuren in ein- und mehrbasische lassen wir uns zum Theil durch die Gesammtheit der chemischen Eigenschaften leiten, oft auch durch die Aehnlichkeit mit anderen Säuren, bei den organischen Säuren namentlich durch das Verhalten der homologen Säuren. Gerhardt hat folgende Kennzeichen als im Allgemeinen gültig aufgestellt.

Einbasische Säuren, $\text{HO} \cdot \text{RO}_n$, enthalten 1 Aeq. durch Basen ersetzbares Wasser. Das Hydratwasser lässt sich ihnen nur schwierig und auf Umwegen entziehen, die so entstandenen Anhydride haben, wenn sie flüchtig sind, auf 4 Vol. Dampf bezogen, nicht mehr die Formel RO_n , sondern 2RO_n . Sie liefern nur eine Reihe von Salzen, neutrale = $\text{MO} \cdot \text{RO}_n$; bilden nicht leicht weder saure Salze, noch Doppelsalze, doch können diese durch Vereinigung von einem Salz mit dem Säurehydrat oder mit einem anderen Salz allerdings entstehen. Sie bilden mit Aethyloxyd einen neutralen Aether, aber keine Aethersäure. Ebenso liefern sie nur ein neutrales Amid, aber keine Amidsäure, und das erstere geht beim Erhitzen unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in das Nitril über.

Zweibasische Säuren, $2\text{HO} \cdot \text{RO}_n$, enthalten 2 Aeq. basisches, durch Base ersetzbares Wasser; sie verlieren das Hydratwasser oft schon durch Erhitzen für sich, und bilden Anhydride von der Formel RO_n , also ohne Veränderung des Atomgewichts. Sie geben zwei Reihen Salze, neutrale, $2\text{MO} \cdot \text{RO}_n$, und saure, $\text{MO} \cdot \text{HO} \cdot \text{RO}_n$. Sie bilden auch leicht Doppelsalze, namentlich mit gleichartigen Basen, z. B. Kali und Natron, Baryt und Kalk, von der allgemeinen Formel $\text{MO} \cdot \text{MeO} \cdot \text{RO}_n$. Mit Aethyloxyd bilden sie eine neutrale und eine saure Verbindung, die letztere, die Aethersäure, ist einbasisch und als Hydrat den sauren Salzen in der Zusammensetzung entsprechend. Aus dem neutralen Ammoniumoxydsalz der zweibasischen Säure, $2\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{RO}_n$, entsteht durch Ausscheidung von 4 Aeq. Wasser ein neutrales Amid; aus dem sauren Salz $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{RO}_n$, durch Austreten von 4 Aeq. Wasser ein sogenanntes Imid; es kann aus dem sauren Salz aber auch durch Austreten von 2 Aeq. Wasser eine einbasische Aminsäure entstehen. Dagegen liefern die zweibasischen Säuren in der Regel keine Nitrile.

Viele zweibasischen organischen Säuren werden durch trockene Destillation zersetzt, und geben dann häufig eine einbasische Brenzsäure.

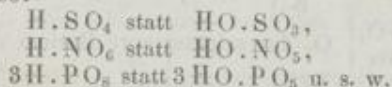
Dreibasische Säuren, $3\text{HO} \cdot \text{RO}_n$, bilden drei Reihen von Salzen, neutrale $3\text{MO} \cdot \text{RO}_n$ (bei mancher Säure zuweilen als basische bezeichnet), anderthalb-saure Salze, $2\text{MO} \cdot \text{HO} \cdot \text{RO}_n$ (bei manchen Säuren als neutrale bezeichnet), und dreifach-saure, $\text{MO} \cdot 2\text{HO} \cdot \text{RO}_n$. Bei den anderthalb-sauren Salzen können zwei verschiedene, bei den neutralen Salzen zwei oder sogar drei verschiedene Basen nebeneinander sein, und so Doppel- und Tripelsalze bilden von der Formel $\text{MO} \cdot \text{MaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{RO}_n$ und $\text{MO} \cdot \text{MaO} \cdot \text{MeO} \cdot \text{RO}_n$.

Das Anhydrid der dreibasischen Säuren lässt sich nicht direct aus dem Hydrate darstellen. Mit Aethyloxyd, AcO , bilden die Säuren auch

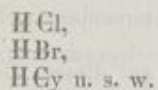
drei verschiedene Verbindungen, eine neutrale Verbindung, $3\text{AeO} \cdot \text{RO}_n$, den neutralen Salzen in der Zusammensetzung entsprechend; eine einbasische Säure, den anderthalbfach-sauren Salzen entsprechend $\text{HO} \cdot 2\text{AeO} \cdot \text{RO}_n$, und eine zweibasische Säure, $2\text{HO} \cdot \text{AeO} \cdot \text{RO}_n$, den dreifach-sauren Salzen analog. Aus den drei Ammoniumoxydsalzen der dreibasischen Säuren entstehen durch Austreten von Wasser drei neutrale Amide; aus dem anderthalb-sauren Ammoniaksalz entsteht durch Austreten von 4 Aeq. Wasser eine einbasische Amidsäure; aus dem dreifach-sauren Ammoniaksalz durch Abscheiden von 2 Aeq. Wasser eine zweibasische Aminsäure.

Bei der Zersetzung dreibasischer organischer Säuren durch Erhitzen entstehen oft zweibasische Brenzsäuren.

Es ist oben erwähnt, dass alle Säuren Wasserstoff enthalten, sowohl die sogenannten Wasserstoffsäuren, wie die Hydrate der Sauerstoffsäuren; nach der Ansicht von Berzelius wird wie angeführt angenommen, dass die letzteren eine Verbindung von fertig gebildetem Wasser mit der wasserfreien Säure, die ersteren eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Radicale sind. Beide Arten Säuren werden hinsichtlich der Zusammensetzung für sich wie in ihren Verbindungen gleichartig, wenn man die Hydrate der Sauerstoffsäuren auch als Wasserstoffverbindungen von Radicalen betrachtete, welche aus den sogenannten wasserstofffreien Säuren und dem Sauerstoff des Hydratwassers bestehen, also:



Sie schliessen sich hiernach, als gleichartig zusammengesetzt, den Wasserstoffsäuren, an:



Diese Ansicht, die zuerst von Dulong deutlich ausgesprochen wurde, ist später namentlich von Liebig für die verschiedenen Phosphorsäuren wie für die organischen Säuren als besser mit den That-sachen zusammenpassend erklärt worden. Man kann dann mit Liebig ganz allgemein sagen, die Säuren seien Wasserstoffverbindungen, in welchen der ausserhalb des Radicals stehende Wasserstoff vertreten werden kann durch Metalle oder durch zusammengesetzte organische Radicale.

Gerhardt hat später zum Theil mit Laurent diese Ansicht für die Säuren und die Salze modificirt und weiter ausgeführt (s. oben), und eine eigenthümliche Bezeichnungsweise eingeführt, indem er die

Haloidsäuren auf den Typus H , und zwar $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ Wasserstoff bezieht, also

$\left. \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ ist Chlorwasserstoff u. s. w. Die Sauerstoffsäuren bezieht er da-

gegen auf den Typus Wasser, und zwar je nachdem sie ein-, zwei- oder

dreibasisch sind, auf $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ oder $\left. \begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \right\} \text{O}_6$. Diese Säuren ent-

sprechen darnach dem Typus Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs, also H , H_2 oder H_3 durch ein ein-, zwei- oder dreibasiches Säureradical vertreten ist; indem dann der übrige Wasserstoff ganz oder

theilweise durch die äquivalente Menge von Metall oder von einem elektropositiven Radical ersetzt wird, entstehen die Salze dieser Säuren.

So sind die einbasischen Sauerstoffsäuren nach dem Typus $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ zusammengesetzt; bezeichnen wir mit R' ein einbasisches Säureradical (welches bei den anorganischen Säuren aus einem positiven Element + Sauerstoff besteht, bei den organischen Säuren Kohlenstoff neben Wasserstoff oder Sauerstoff, zuweilen neben beiden, oder neben anderen Elementen enthält), so ist die Formel allgemein auszudrücken durch $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$; ihre Salze sind dann $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{M} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$; die wasserfreien Säuren aber $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}' \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$. Der Aether der Säure ist allgemein $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{A} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$, wo A ein Alkoholradical bezeichnet. Das Ammoniumoxydsalz ist $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$. Daraus entsteht durch Entziehung von 2 Aeq. Wasser das Amid $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{N} \right\}$, und aus diesem durch Abscheidung von zwei weiteren Aequivalenten Wasser das Nitril = (R' - 2O)N.

Das Salpetersäurehydrat ist z. B. $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$; durch Ersetzung von H durch Kalium = $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{K} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ entsteht das salpetersaure Kalium, oder durch Ba = $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{Ba} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$ das salpetersaure Barium u. s. w. Das Salpetersäureanhydrid ist $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{NO}_4 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$; das salpetersaure Aethyl $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$.

Aus dem benzoësauren Ammoniumoxyd, $\begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{NH}_4 \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$, wird zuerst Benzamid, $\begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{N} \right\}$, und aus diesem Benznitril, $\text{C}_{14}\text{H}_5 \cdot \text{N}$.

Die zweibasischen Säuren entsprechen dem Typus $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$; sie haben die allgemeine Formel $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$; ihre Salze sind neutral $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{M}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$, oder sauer $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{M} \cdot \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$. Das Säureanhydrid ist $\text{R}'' \cdot \text{O}_2$; sie bilden neutrale Aether $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{A}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$ und einbasische Aethersäuren $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{A} \cdot \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$.

Das neutrale Ammoniumoxydsalz ist $\begin{matrix} \text{R}'' \\ (\text{NH}_4)_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$; durch Entziehung von 4 Aeq. Wasser entsteht das neutrale Amid $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{H}_4 \end{matrix} \left\{ \text{N}_2 \right\}$. Aus dem sauren Ammoniumoxydsalz $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{NH}_4 \cdot \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$ entsteht durch Austreten von 4 Aeq. Wasser das neutrale Imid $\begin{matrix} \text{R}'' \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right\}$, oder durch Austreten von 2 Aeq. Wasser die einbasische Aminsäure $\begin{matrix} \text{NH}_2 \cdot \text{R}'' \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right\}$.

Nehmen wir, nach Gerhardt, die Schwefelsäure als zweibasisch, so ist das Hydrat $\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right\}$; das neutrale schwefelsaure Kaliumsalz

$\frac{S_2O_4}{2K} \left\{ O_4 \right\}$; das saure Salz $\frac{S_2O_4}{K.H} \left\{ O_4 \right\}$; das Schwefelsäureanhydrid

$S_2O_4.O_2$; das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd $\frac{S_2O_4}{(C_4H_5)_2} \left\{ O_4 \right\}$; die

Aetherschweifelsäure $\frac{S_2O_4}{C_4H_5.H} \left\{ O_4 \right\}$.

Das Oxalsäurehydrat (das zweibasische Radical R'' der Säure $= C_4O_4$) ist $\frac{C_4O_4}{H_2} \left\{ O_4 \right\}$; das neutrale oxalsaure Ammoniumoxyd

$\frac{C_4O_4}{(NH_4)_2} \left\{ O_4 \right\}$; das Oxamid ist $\frac{C_4O_4}{H_4} \left\{ N_2 \right\}$; das saure oxalsaure Ammo-

niumoxyd ist $\frac{C_4O_4}{NH_4.H} \left\{ O_4 \right\}$, das Oximid (nicht bekannt) müsste sein

$= \frac{C_4O_4}{H} \left\{ N \right\}$; die Oxaminsäure ist $\frac{NH_2.C_4O_4}{H} \left\{ O_2 \right\}$.

Die dreibasischen Säuren entsprechen dem Typus $\frac{H_3}{H_3} \left\{ O_6 \right\}$; sie ent-

halten ein Radical R''' , welches an die Stelle von 3 Aeq. H tritt; das

Hydrat ist daher $\frac{R'''}{H_3} \left\{ O_6 \right\}$; sie bilden neutrale Salze $\frac{R'''}{M_3} \left\{ O_6 \right\}$, andert-

halb-saure Salze $\frac{R'''}{M_2.H} \left\{ O_6 \right\}$ und dreifach-saure Salze $\frac{R'''}{M.H_2} \left\{ O_6 \right\}$. Das

Anhydrid ist $\frac{R'''}{R'''} \left\{ O_6 \right\}$. Sie bilden einen neutralen Aether $\frac{R'''}{A_3} \left\{ O_6 \right\}$,

eine einbasische Aethersäure $\frac{R'''}{A_2.H} \left\{ O_6 \right\}$ und eine zweibasische Aether-

säure $\frac{R'''}{A.H_2} \left\{ O_6 \right\}$.

Aus dem neutralen Ammoniumoxydsalz $\frac{R'''}{(NH_4)_3} \left\{ O_6 \right\}$ entsteht durch

Austreten von 6 Aeq. Wasser ein primäres Triamid $\frac{R'''}{H_6} \left\{ N_3 \right\}$; aus dem

anderthalb-sauren Salze $\frac{R'''}{(NH_4)_2.H} \left\{ O_6 \right\}$ bildet sich durch Abscheiden

von 6 Aeq. Wasser ein Biamid $\frac{R'''}{H_3} \left\{ N_2 \right\}$, und aus dem dreifach-sauren

Salz $\frac{R'''}{NH_4.H_2} \left\{ O_6 \right\}$ ebenso ein tertiäres Monamid $R''N$.

Aus dem anderthalb-sauren Ammoniumoxydsalz entsteht durch

Eliminiren von 2 Aeq. Wasser eine zweibasische Aminsäure $\frac{N_2H_5R'''}{H_2} \left\{ O_4 \right\}$;

aus dem dreifach-sauren Salz durch Austreten von 4 Aeq. Wasser die

einbasische Aminsäure $\frac{NHR'''}{H} \left\{ O_2 \right\}$.

Das gewöhnliche Phosphorsäurehydrat (Radical $R''' = PO_2$) ist

$= \frac{PO_2}{H_3} \left\{ O_6 \right\}$; das neutrale Natriumsalz $= \frac{PO_2}{Na_3} \left\{ O_6 \right\}$; das anderthalb-

saure Salz $= \frac{PO_2}{Na_2.H} \left\{ O_6 \right\}$; das dreifach-saure Salz $= \frac{PO_2}{Na.H_2} \left\{ O_6 \right\}$; die

wasserfreie Phosphorsäure $= \frac{PO_2}{PO_2} \left\{ O_6 \right\}$.

Das neutrale phosphorsaure Aethylxyd ist $= \begin{matrix} \text{P O}_2 \\ \text{(C}_4\text{H}_5)_3 \end{matrix} \text{O}_6$; die einbasische Aethersäure $= \begin{matrix} \text{P O}_2 \\ \text{(C}_4\text{H}_5)_2, \text{H} \end{matrix} \text{O}_6$; die zweifach-basische $= \begin{matrix} \text{P O}_2 \\ \text{(C}_4\text{H}_5)_2, \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_6$.

Die Citronsäure ($\text{R}''' = \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8$) giebt das Ammoniumoxydsalz $\begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{(NH}_4)_3 \end{matrix} \text{O}_6$; das Triamid der Citronsäure ist $\begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{H}_6 \end{matrix} \text{N}_3$. Die nicht bekannten Amide, das Diamid und das Monamid, würden sein $\begin{matrix} \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{N}_2$ und $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \cdot \text{N}$.

Aus den sauren Ammoniumoxydsalzen würden die zweibasische Aminsäure $\begin{matrix} \text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$, und die einbasische Aminsäure $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8 \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$ entstehen können.

Von diesen nach dem Typus H_nO_n (wo $n=2$ oder 4 oder 6) zusammengesetzten Säuren unterscheiden sich dann die Haloïdsäuren nach dem Typus $\text{H} \cdot \text{H}$ oder $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$. Diese Verbindungen sind $= \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H} \end{matrix}$. So ist die Chlorwasserstoffsäure $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix}$, die Cyanwasserstoffsäure $\begin{matrix} \text{Cy} \\ \text{H} \end{matrix}$ u. s. w., die Haloïdsalze sind $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{M} \end{matrix}$, das Chlorkalium $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{K} \end{matrix}$.

An diese Verbindungen schliessen sich von den organischen Stoffen die Aldehyde als $\begin{matrix} \text{A} \\ \text{H} \end{matrix}$ an, wo A ein Alkoholradical ist, und die Acetone $\begin{matrix} \text{A} \\ \text{Ae} \end{matrix}$, wo A und Ae zwei verschiedene Alkoholradicale sind. So ist $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix}$ der Aldehyd oder Acetoxylaldehyd; $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ das Aceton der Essigsäure oder Acetoxylmethyl.

Anorganische Säuren.

Die anorganischen Säuren sind nach vorstehenden Erörterungen entweder als Hydrate oder als Wasserstoffverbindungen zu bezeichnen.

I. Einbasische Säuren.

1) Säuren, welche im wasserfreien Zustande $= \text{RO}$ sind:

Unterchlorige Säure . . . $\text{HO} \cdot \text{ClO}$ oder $\text{H} \cdot \text{ClO}_2 = \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$,

Unterphosph. Säure $\text{HO} \cdot (\text{PO} \cdot 2 \text{HO}) = \text{H} \cdot \text{PH}_2\text{O}_4 = \begin{matrix} \text{PH}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$.

2) Säuren, deren Formel im wasserfreien Zustande $= \text{RO}_2$, sind:

Kohlensäure $\text{HO} \cdot \text{CO}_2 = \text{H} \cdot \text{CO}_3 = \begin{matrix} \text{C O} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$,

Unterschweflige Säure . . $\text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 = \text{H} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{S}_2\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$,

Schweflige Säure $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 = \text{H} \cdot \text{SO}_3 = \begin{matrix} \text{S O} \\ \text{H} \end{matrix} \text{O}_2$,

Selenige Säure	$\text{HO} \cdot \text{SeO}_2 = \text{H} \cdot \text{SeO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{SeO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Tellurige Säure	$\text{HO} \cdot \text{TeO}_2 = \text{H} \cdot \text{TeO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{TeO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Titansäure	$\text{HO} \cdot \text{TiO}_2 = \text{H} \cdot \text{TiO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{TiO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Zinnsäure	$\text{HO} \cdot \text{SnO}_2 = \text{H} \cdot \text{SnO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{SnO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Vanadige Säure	$\text{HO} \cdot \text{VaO}_2 = \text{H} \cdot \text{VaO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{VaO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Tantalsäure	$\text{HO} \cdot \text{TaO}_2 = \text{H} \cdot \text{TaO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{TaO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Niobsäure	$\text{HO} \cdot \text{NbO}_2 = \text{H} \cdot \text{NbO}_3 = \left. \begin{array}{l} \text{NbO} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2.$

An diese Säuren schliessen sich als schwache Metallsäuren einige Metalloxyde an, wie Bleihyperoxyd (PbO_2) und Platinoxid (PtO_2), die nur in Verbindung mit stärkeren basischen Metalloxyden (Metallen) bekannt sind, nicht als Hydrate in Verbindung mit Wasser (Wasserstoff).

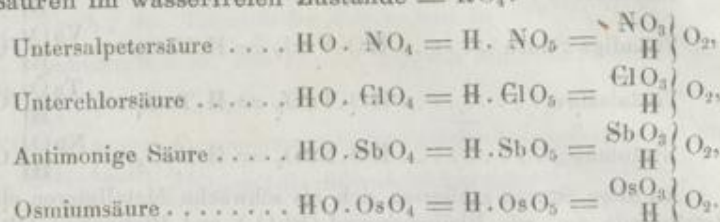
3) Säuren im wasserfreien Zustande = RO_3 :

Schwefelsäure	$\text{HO} \cdot \text{S O}_3 = \text{H} \cdot \text{S O}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Selensäure	$\text{HO} \cdot \text{SeO}_3 = \text{H} \cdot \text{SeO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{SeO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Tellursäure	$\text{HO} \cdot \text{TeO}_3 = \text{H} \cdot \text{TeO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{TeO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Chromsäure	$\text{HO} \cdot \text{CrO}_3 = \text{H} \cdot \text{CrO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{CrO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Mangansäure	$\text{HO} \cdot \text{MnO}_3 = \text{H} \cdot \text{MnO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{MnO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Eisensäure	$\text{HO} \cdot \text{FeO}_3 = \text{H} \cdot \text{FeO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{FeO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Borsäure	$\text{HO} \cdot \text{B O}_3 = \text{H} \cdot \text{B O}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{BO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Kieselsäure	$\text{HO} \cdot \text{Si O}_3 = \text{H} \cdot \text{Si O}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Salpetrige Säure	$\text{HO} \cdot \text{N O}_3 = \text{H} \cdot \text{N O}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Chlorige Säure	$\text{HO} \cdot \text{ClO}_3 = \text{H} \cdot \text{ClO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{ClO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Arsenige Säure	$\text{HO} \cdot \text{AsO}_3 = \text{H} \cdot \text{AsO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{AsO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Molybdänsäure	$\text{HO} \cdot \text{MoO}_3 = \text{H} \cdot \text{MoO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{MoO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Vanadinsäure	$\text{HO} \cdot \text{VaO}_3 = \text{H} \cdot \text{VaO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{VaO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Wolframsäure	$\text{HO} \cdot \text{WoO}_3 = \text{H} \cdot \text{WoO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{WoO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Osmige Säure	$\text{HO} \cdot \text{OsO}_3 = \text{H} \cdot \text{OsO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{OsO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2,$
Ruthensäure	$\text{HO} \cdot \text{RuO}_3 = \text{H} \cdot \text{RuO}_4 = \left. \begin{array}{l} \text{RuO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2.$

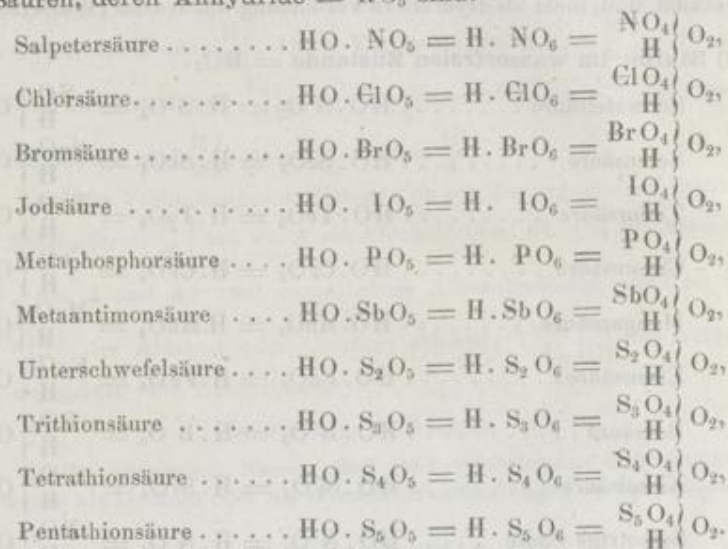
Hierher kann man noch Wismuthoxyd (Bi_2O_3), Antimonoxyd (Sb_2O_3), Goldoxyd (Au_2O_3) u. a. zählen.

Das Atomgewicht der Kieselsäure wird bei den Formeln der Mineralien oft als HO.SiO genommen; L. Gmelin nimmt es zu HO.SiO_2 ; in neuester Zeit hat man vorgeschlagen die Säure als zweibasisch zu nehmen = $2\text{HO.Si}_2\text{O}_4$.

4) Säuren im wasserfreien Zustande = RO_4 :

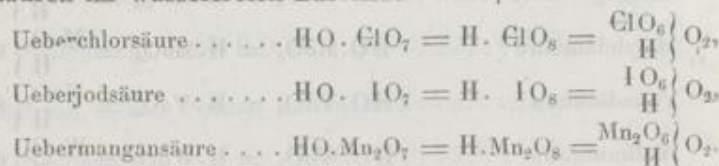


5) Säuren, deren Anhydride = RO_5 sind:



Vielleicht giebt es noch eine hierher gehörende Wismuthsäure und Goldsäure.

6) Säuren im wasserfreien Zustande = RO_7 :



An die einbasischen Säuren schliessen sich die Halogensäuren.

Chlorwasserstoff HCl,	Schwefelwasserstoff HS,
Bromwasserstoff HBr,	Selenwasserstoff HSe,
Jodwasserstoff HI,	Tellurwasserstoff HTe,
Fluorwasserstoff HF.	

II. Zweibasische Säuren.

Pyrophosphorsäure	$2 \text{HO} \cdot \text{PO}_5 = 2 \text{H} \cdot \text{PO}_7 = \begin{matrix} \text{PO}_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_6$
Antimonsäure	$2 \text{HO} \cdot \text{SbO}_5 = 2 \text{H} \cdot \text{SbO}_7 = \begin{matrix} \text{SbO}_3 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_6$
Phosphorige Säure	$2 \text{HO} \cdot \text{PO}_3 \text{HO} = 2 \text{HO} \cdot \text{PHO}_4 = 2 \text{H} \cdot \text{PHO}_6$ $= \begin{matrix} \text{PHO}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$

Hierher gehören nach der neueren Annahme noch:

Kohlensäure	$2 \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 = \text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_6 = \begin{matrix} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$
Schwefelsäure	$2 \text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_6 = \text{H}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_8 = \begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$

Vielleicht auch die

Arsenige Säure	$2 \text{HO} \cdot \text{AsO}_3 = \text{H}_2 \cdot \text{AsO}_5 = \begin{matrix} \text{AsO} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$
--------------------------	--

An diese schliessen sich als zweibasisch an das Arsensulfid oder die sulfarsenige Säure (AsS_3), und das Arsenpersulfid oder Sulfarsensäure (AsS_5); und wohl auch die Sulfokohlensäure (C_2S_4).

III. Dreibasische Säuren.

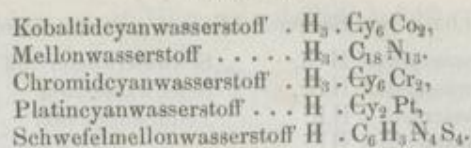
Phosphorsäure, $3 \text{HO} \cdot \text{PO}_5 = 3 \text{H} \cdot \text{PO}_8$ oder	$\begin{matrix} \text{PO}_2 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{O}_6$
Arsensäure . . . $3 \text{HO} \cdot \text{AsO}_5 = 3 \text{H} \cdot \text{AsO}_8 =$	$\begin{matrix} \text{AsO}_2 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \text{O}_6$

An diese Säuren reiht sich das dreibasische Antimonpersulfid oder Sulfantimonsäure (SbS_5) an.

Organische Säuren.

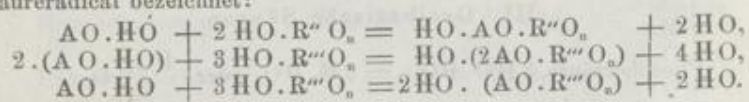
Die neueren Untersuchungen der organischen Säuren, welche namentlich zuerst durch die Arbeiten von Berzelius, von Liebig und Wöhler, später von Laurent und Gerhardt genauer erkannt wurden, lassen keinen Zweifel, dass sie in ihrem Verhalten ganz den anorganischen Säuren anzureihen sind. Und zwar haben wir theils solche, welche sich den Sauerstoffsäuren, andere die sich den Wasserstoffsäuren anreihen. Die Zahl der letzteren ist verhältnissmässig klein, sie stehen zum Theil in ihrem ganzen Verhalten den analogen anorganischen Verbindungen so nahe, dass sie oft unmittelbar neben diese gestellt werden. Es sind namentlich:

Cyanwasserstoff	$\text{H} \cdot \text{Cy}$,
Rhodanwasserstoff	$\text{H} \cdot \text{CyS}_2$,
Ferrocyanwasserstoff	$\text{H}_2 \cdot \text{Cy}_3\text{Fe}$,
Ferridcyanwasserstoff	$\text{H}_3 \cdot \text{Cy}_6\text{Fe}_2$,



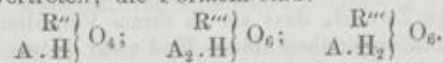
Die den Sauerstoffsäuren sich anreihenden organischen Verbindungen kommen theils fertig gebildet im Pflanzen- und Thierreich vor, theils werden sie künstlich dargestellt durch Umwandlung organischer sowohl saurer wie nicht saurer Substanzen. Zu der letzteren Classe von Säuren gehören namentlich die gepaarten Säuren (*Acides conjugués*). Was unter gepaart oder copulirt zu verstehen sei, ist früher (s. gepaarte Verbindungen Bd. III, S. 439) auseinandergesetzt worden. Der Ausdruck „gepaarte Säuren“ wird verschieden ausgedehnt. Berzelius nimmt den Ausdruck für solche Verbindungen von Säuren mit zusammengesetzten Radicalen oder deren Oxyden, Chloriden u. s. w. (dem Paarling), in welchen die Säure noch sauer ist, daher sich ohne Abscheidung des Paarlings mit Basen verbindet. In diesen gepaarten Säuren hat die Säure ganz andere Eigenschaften als im nicht gepaarten Zustande, und zeigt andere Reactionen, so dass sie nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann. In diesem weiteren Sinne genommen, unterscheiden wir folgende Arten gepaarter Säuren:

1) Die Aethersäuren, Säuren, welche durch Zusammentreten von Alkohol und den betreffenden ungepaarten Säuren und unter Abscheidung von 2 HO oder 4 HO entstehen; man hat im ersten Falle einbasische Aethersäuren, und im zweiten Falle zweibasische; ihre Bildung geben die folgenden Gleichungen an, wo A ein Alkoholradical, R ein Säureradical bezeichnet:



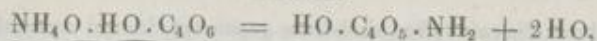
Es treten hier also bei der Verbindung des Säurehydrats mit dem Alkohol für 1 Aeq. in die Aethersäure eintretendes Aethyloxyd je 2 Aeq. Wasser aus.

Nach der Gerhardt'schen Bezeichnungsweise sind die Aethersäureverbindungen nach dem Typus $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \text{O}_4 \right.$ oder $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \text{O}_6 \right.$ zusammengesetzt, und es ist die Hälfte des Wasserstoffs durch ein zwei- oder dreibasisches Säureradical, ein Theil des übrigen Wasserstoffs durch ein Alkoholradical vertreten; die Formeln sind:

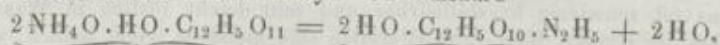


Durch Ersetzung von H oder H_2 durch Metall entstehen die betreffenden Salze.

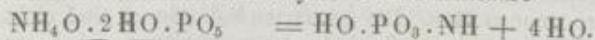
2) Die Amidsäuren oder Aminsäuren (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. I, S. 709) sind gepaarte Säuren, welche aus den sauren Ammoniumoxydsalzen zwei- und dreibasischer Säuren durch Austreten von Wasser entstehen; die sauren Salze zweibasischer, und die anderthalbsauren Salze dreibasischer Säuren gehen unter Verlust von 2 Aeq. HO, die dreifachsauren Salze dreibasischer Säuren mit Abgabe von 4 Aeq. Wasser in Aminsäuren über:



Saures oxalsaures Ammoniumoxyd Oxaminsäure

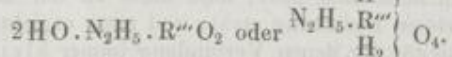
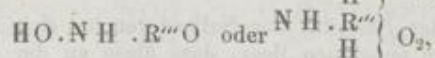
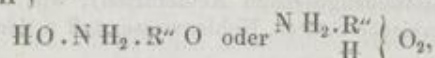


Anderthalbeitrons. Ammoniumoxyd Citronaminsäure



Dreifach-phosphorsaures Amm. Phosphaminsäure

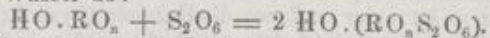
Nach Gerhardt entsprechen die Aminsäuren dem Typus Ammoniumoxyd $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$; ihre allgemeinen Formeln sind dann:



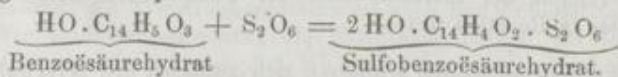
3) Als gepaarte Säuren im engeren Sinne bezeichnet man aber hauptsächlich die Doppelverbindungen, welche verschiedene Säuren bilden, indem sie sich mit einander oder mit einem dritten Körper unter Abscheidung von Wasser vereinigen. Diese gepaarten Säuren sind in ihren Eigenschaften verschieden von den sie zusammensetzenden Bestandtheilen, und sie verhalten sich den Basen gegenüber als eine Säure, nicht als ein Gemenge verschiedener Körper.

a) Hauptsächlich bildet die Schwefelsäure solche gepaarte Verbindungen theils mit Säuren, wie Benzoësäure, Essigsäure u. a., aber auch mit indifferenten Stoffen, sowohl mit Sauerstoff haltenden wie Zucker, Glycerin u. a., als auch mit sauerstofffreien z. B. Kohlenwasserstoffen.

Diese Doppelverbindungen, als Sulfo Säuren oder Doppelschwefelsäuren bezeichnet, z. B. Sulfo benzoësäure oder Benzoëschwefelsäure, entstehen durch Einwirkung, zuweilen von wasserfreier Säure, zuweilen von Säurehydrat auf die organischen Körper; nur im letzteren Falle scheidet sich Wasser ab:



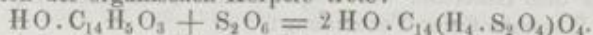
Die Ansichten über die Zusammensetzung und Constitution dieser Säuren sind sehr verschieden; man nimmt an, dass Wasser sich erst aus den Elementen des organischen Körpers bilde, und als Hydratwasser auftrete, welches sich mit der Schwefelsäure und dem veränderten organischen Körper verbindet:



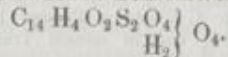
Oder dass das Wasser aus dem Wasserstoff des organischen Körpers und dem Sauerstoff der Schwefelsäure gebildet sei, daher die Doppelverbindung Unterschwefelsäure enthalte:



Oder dass die Elementengruppe S_2O_4 an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff des organischen Körpers träte:



Nach der Gerhardt'schen Schreibweise ist die Verbindung:



In ihren Eigenschaften sind diese gepaarten Säuren wesentlich verschieden von den primären Bestandtheilen; so sind die Sulfosäuren meistens oft schwierig krystallisirbar und sehr leicht löslich in Wasser, selbst die Baryt-, Kalk- und Bleisalze sind meistens leicht löslich, wodurch die gepaarte Sulfosäure sich leicht von beigemengter freier Schwefelsäure trennen lässt. Die gepaarten Sulfosäuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie entwickeln beim Erhitzen neben anderen flüchtigen Producten schweflige Säure. Sie sind in ihren Eigenschaften den Schwefelweinsäuren sehr ähnlich, nur lässt sich in diesen die Schwefelsäure leicht gegen andere Säuren austauschen (z. B. bei der Darstellung von zusammengesetzten Aetherarten), was bei den Sulfosäuren, welche organische Säuren, Kohlenwasserstoff u. dergl. enthalten nicht der Fall ist.

Hinsichtlich der Basicität der Sulfosäuren hat sich ergeben, was sich von vornherein annehmen liess, dass diese zu der der Bestandtheile in einer gewissen Beziehung steht, und zwar ergiebt die Erfahrung, dass die Basicität der neuen Verbindung immer kleiner ist als die der Bestandtheile; organische Säuren verändern, indem sie mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure bilden, oft ihre Basicität.

Gerhardt gab zur Berechnung der Basicität einer gepaarten Verbindung die Formel:

$$B = (b + b') - 1 \dots \dots \dots (1),$$

wo B die Basicität der gepaarten Säure, b die Basicität der Säure (Schwefelsäure u. s. w.) und b' die Basicität des mit der Säure verbundenen Körpers ist; b' ist, wenn der Paarling keine Säure ist, immer = 0; B kann daher nicht negativ werden. Diese Formel zeigte sich für viele, aber nicht für alle Fälle richtig; Strecker gab die andere Formel:

$$B = (b + b') - \frac{n}{2} \dots \dots \dots (2),$$

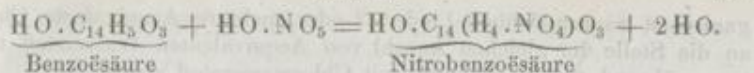
wo n die Anzahl der bei Bildung der gepaarten Säure unter Anwendung von Schwefelsäurehydrat austretenden Aequivalente von Wasser, HO, ist; meistens ist n hier = 2, wo die Formeln (2) und (1) dann übereinkommen. Namentlich bei Ausdehnung des Begriffs von Paarung passt auch diese Formel nicht immer, und Gerhardt gab daher zuletzt die Formel:

$$B = b + b' - (n - 1) \dots \dots \dots (3),$$

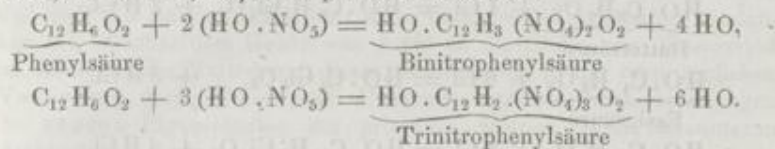
wo n die Summe der Moleküle oder der Componenten bezeichnet ¹⁾, welche hier in Reaction treten.

b) An die Sulfosäuren schliessen sich zunächst die Nitrosäuren an; diese werden erhalten, indem man die organischen Körper, Säuren oder indifferente Substanzen, in rauchender Salpetersäure oder in einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitroschwefelsäure) löst; es bildet sich hier die Nitrosäure unter Austritt von 2 Aeq. HO (auf 1 Aeq. NO₅) theils aus dem Salpetersäurehydrat, theils gebildet aus dem Sauerstoff der Salpetersäure (wodurch NO₄ entsteht) und dem Wasserstoff der Verbindung:

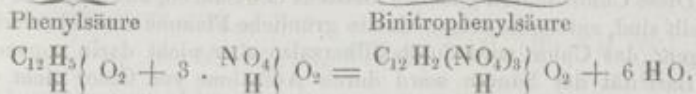
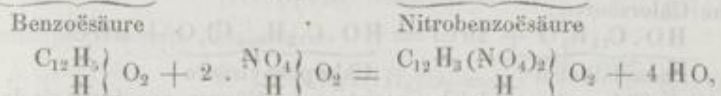
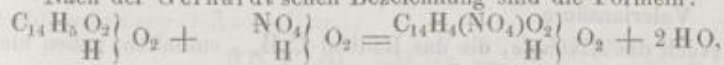
¹⁾ Vergl. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 47. Gerhardt, Ebendas. Bd. CII, S. 146; und in seinem Traité de chim. organ. T. IV, p. 644.



Statt 1 Aeq. NO_4 können auch 2 Aeq. oder 3 Aeq. derselben in die neue Verbindung eintreten, so Binitro- und Trinitroverbindung bildend, wo dann 4, resp. 6 Aeq. Wasser austreten:



Nach der Gerhardt'schen Bezeichnung sind die Formeln:



Phenylsäure Trinitrophenylsäure

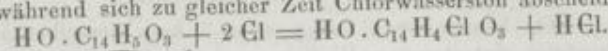
Die Nitrosäuren sind meistens gelb, von bitterem Geschmack, sie werden beim Erhitzen meistens zersetzt, zuweilen unter heftiger Detonation, so namentlich manche Salze derselben, die Kalisalze, wie solche, welche leicht reducirbare Basen enthalten. Durch concentrirte Kalilösung färben die Nitrosäuren sich braun; mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie Dämpfe von salpetriger Säure; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium so wie durch Wasserstoff im *status nascens* oder überhaupt durch reducirende Körper werden sie zersetzt, indem die Verbindung NO_4 sich in NH_2 verwandelt.

In Hinsicht auf die Basicität der Nitrosäuren schliessen sie sich nicht den Sulfosäuren an, insofern das Eintreten von 1 oder 2 oder mehr Aeq. NO_4 die Basicität einer organischen Säure nicht ändert; die Nitro- und die Binitrobenzoëssäure sind noch einbasisch, wie die Benzoëssäure; die Alkohole verhalten sich in dieser Hinsicht wie einbasische Säuren; die Trinitrophenylsäure ist auch nur einbasisch.

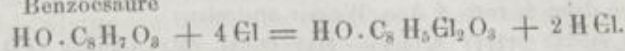
Wir sind nun gewohnt, die Nitroverbindungen als sogenannte Substitutionsproducte (s. d. Art. Substitution) zu bezeichnen, Verbindungen, in welchen NO_4 an die Stelle von Wasserstoff getreten ist; an diese Verbindungen schliessen sich dann die Producte an, welche aus den organischen Säuren durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod entstehen. Diese Verbindungen stehen, nach Gerhardt's Ansicht, zu der unterchlorigen Säure in derselben Beziehung, wie die Nitrosäuren und Sulfosäuren zur Salpetersäure und Schwefelsäure, weshalb er sie auch zu den gepaarten Säuren zählt.

c) Die Chlorosäuren oder gechlorten Säuren bilden sich bei Einwirkung von freiem Chlor oder von chlorsaurem Kali + Chlorwasserstoff, oder von unterchlorigsaurem Kalk mit Salzsäure auf die or-

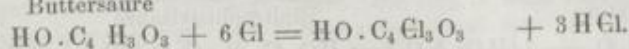
ganischen Säuren, wobei 1 oder 2 oder mehrere Aequivalente Chlor an die Stelle der gleichen Anzahl von Aequivalenten Wasserstoff treten, während sich zu gleicher Zeit Chlorwasserstoff abscheidet:



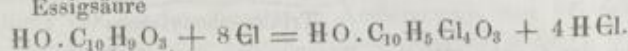
Benzoësäure



Buttersäure

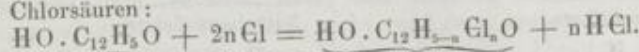


Essigsäure



Valeriansäure

Auch die Alkohole, die das Radical C_nH_{n-7} enthalten, geben hier solche Chlorsäuren:



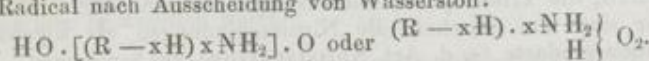
Phenylalkohol

Chlorphenylsäure

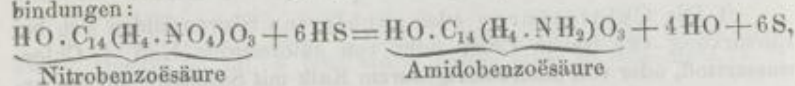
Diese Chlorosäuren gleichen meistens den Säuren, aus denen sie dargestellt sind, entzündet zeigen sie die grünliche Flamme der Chlorverbindungen; das Chlor wird durch Silbersalze aber nicht darin angezeigt. Die Basicität der Säuren ward durch Aufnahme von Chlor nicht verändert. Zuweilen lassen sich aus den Chlorverbindungen die ursprünglichen Säuren wieder darstellen, d. h. an die Stelle von Chlor wieder Wasserstoff bringen; das geschieht z. B. bei Einwirkung von Kaliumamalgam (Melsens), oder von Wasserstoff im Entstehungsmoment, oder durch den galvanischen Strom bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkelektroden (Kolbe).

So wie durch Chlor lässt sich der Wasserstoff der Säuren auch durch Brom oder Jod ersetzen durch Anwendung von Brom oder Jod, oder von Jodchlorür oder Jodbromür. Die so erhaltenen Bromo- oder Jodosäuren verhalten sich in allem den Chlorsäuren sehr ähnlich.

d) An die Chloro- und Nitrosäuren schliessen sich die Amidosäuren (nicht zu verwechseln mit den Amid- oder Aminsäuren, s. oben S. 37), das sind Abkömmlinge solcher primären organischen Säuren, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Radicals durch Amid, die Elementengruppe, NH_2 vertreten ist. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist, wenn R das Radical ist, und $(\text{R} - x\text{H})$ das Radical nach Ausscheidung von Wasserstoff:

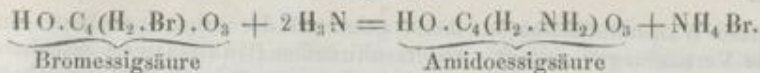


Die Amidosäuren lassen sich nicht wie die Chloro- oder Nitrosäuren direct aus der primären Verbindung durch Substituierung des Wasserstoffs darstellen, sondern sie werden erhalten aus den Nitroverbindungen durch Behandeln mit Wasserstoff im *status nascens*, oder durch Schwefelwasserstoff oder durch andere reducirende Mittel; oder aus der Chloro- und Bromoverbindung durch Einwirkung von Ammoniak. Folgende Gleichungen geben Beispiele der Bildung solcher Verbindungen:



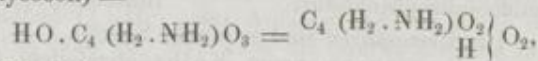
Nitrobenzoësäure

Amidobenzoësäure

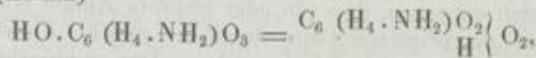


Die primären Säuren verlieren beim Uebergang in Aminsäuren an ihren sauren Eigenschaften, so zwar dass diese letzteren zum grossen Theil einen deutlich ausgesprochenen basischen Charakter haben und sich mit Säuren verbinden; diese basischen Eigenschaften verdanken sie offenbar dem Gehalt von Amid an der Stelle von Wasserstoff im Radical; die Vertretung dieses Wasserstoffs in der ursprünglichen Verbindung durch Chlor oder Untersalpetersäure verstärkt dagegen die sauren Eigenschaften der primären Säuren. Die bekannteren Amidosäuren sind:

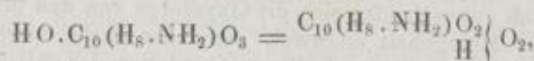
Amidoessigsäure (Glycocoll) =



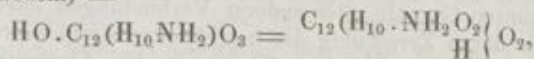
Amidopropionsäure (Alanin) =



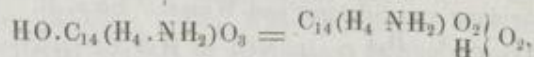
Amidovaleriansäure =



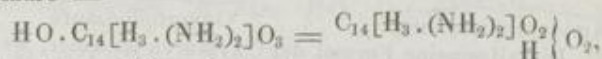
Amidocaprinsäure (Leucin) =



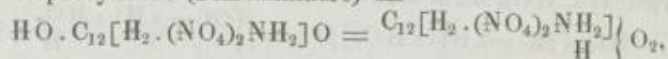
Amidobenzoësäure =



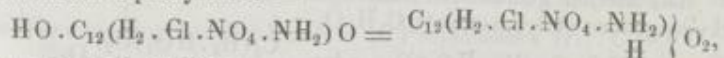
Biamidobenzoësäure =



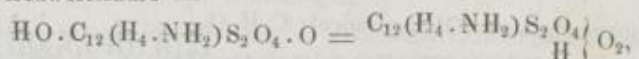
Amidobinitrophenylsäure (Pikraminsäure) =



Amidonitrochlorphenylsäure =



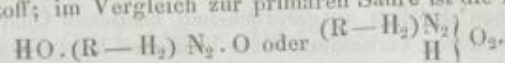
Amidophenylschwefelsäure =



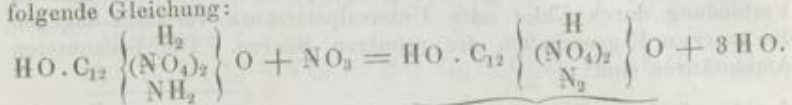
Die salpetrige Säure zersetzt die Amidosäuren; die Zersetzung ist eine verschiedene, je nachdem sie in wässriger oder in alkoholischer Lösung stattfindet. Bei Einwirkung der salpetrigen Säure in wässriger Lösung entstehen die sogenannten Oxysäuren (s. unten). Bei Anwendung von in Alkohol gelöster Amidosäure erleiden nach Gries' neuesten Untersuchungen mehrere derselben (vielleicht alle in gleicher Weise) eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung in der Art, dass die beiden Wasserstoffatome des Amids und ein Wasserstoffatom des Radicals austreten, indem sie sich mit den 3 At. Sauerstoff der salpetrigen Säure zu Wasser vereinigen, und dass dann für die drei elimi-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 123.

nirten Wasserstoffatome das Atom Stickstoff der salpetrigen Säure in die Verbindungen eintritt. Die resultirenden Biazosäuren enthalten gegenüber der primären Säure 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Stickstoff ersetzt; im Vergleich zur Amidosäure enthalten sie statt 3 At. Wasserstoff 1 At. Stickstoff; im Vergleich zur primären Säure ist die Formel also:



Die Bildung dieser Säuren aus den Amidosäuren veranschaulicht folgende Gleichung:

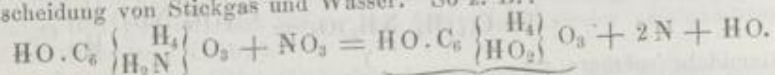


Amidobinitrophenylsäure

Biazobinitrophenylsäure

Die Biazosäuren sind schwache Säuren.

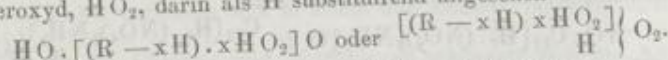
e. Oxysäuren nennt Kolbe abgeleitete Säuren, welche dadurch entstehen, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff in dem Radical der primären Säure durch die gleiche Anzahl Atome Wasserstoffsperoxyd ersetzt wurden. Der empirischen Zusammensetzung nach unterscheiden sich die Oxysäuren von den primären Säuren durch den Mehrgehalt an zwei, vier oder mehr Atomen Sauerstoff. Sie entstehen theils durch directe Oxydation der Alkohole, und der sogenannten Glycole oder anderer Verbindungen durch Salpetersäure, so wie durch Zersetzung der betreffenden Amidosäuren in wässriger Lösung mittelst salpetriger Säure aus den Elementen beider unter Abscheidung von Stickgas und Wasser. So z. B.:



Amidopropionsäure

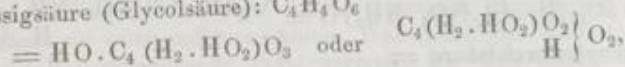
Oxypropionsäure

Die allgemeine Formel der Oxysäuren ist daher, wenn Wasserstoffhyperoxyd, HO_2 , darin als H substituierend angesehen wird:

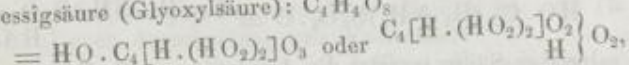


Die hierher gehörenden Säuren sind nach Kolbe:

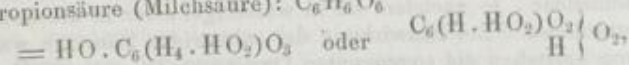
Oxyessigsäure (Glycolsäure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$



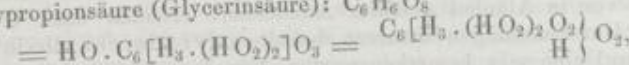
Bioxyessigsäure (Glyoxylsäure): $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_8$



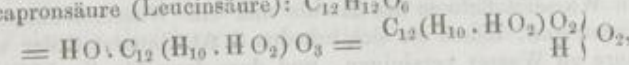
Oxypropionsäure (Milchsäure): $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6$



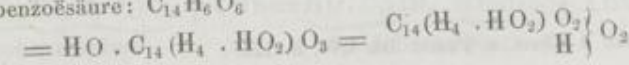
Bioxypropionsäure (Glycerinsäure): $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_8$



Oxycaprionsäure (Leucinsäure): $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$



Oxybenzoesäure: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$

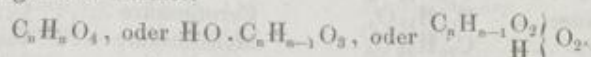


Die den Sauerstoffsäuren entsprechenden meistens fertig gebildet vorkommenden organischen Säuren lassen sich nun ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung nach in folgende zum Theil homologe Reihen bringen:

I. Einbasische Säuren.

a. Reihe der fetten Säure.

Allgemeine Formel:



Die Säuren entsprechen dem Alkohol $C_n H_{n+2} O_2$.

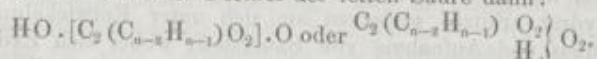
Sie enthalten, wie Kolbe ¹⁾ zuerst nachwies, als nähere Bestandtheile das Alkoholradical $C_{n-2} H_{n-1}$, das Anfangsglied der Reihe die Ameisensäure ($C_2 H_2 O_4$) daher H. Man kann die Säuren also, um ihre Beziehung unter einander zu bezeichnen, als Ameisensäure ansehen, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Alkoholradicals $C_{n-2} H_{n-1}$ ersetzt ist. Kolbe betrachtete sie früher als gepaarte einbasische Oxalsäure ($HO \cdot C_2 O_3$); wo dann die Ameisensäure Wasserstoff, die anderen Glieder einen Kohlenwasserstoff (Alkoholradical) $C_{n-2} H_{n-1}$ als Paarling enthalten. Später nahm Kolbe diese Säuren als Trioxydhydrate gepaarter Kohlenstoffradicale an, welche letztere das Glied C_2 gemeinschaftlich enthalten, so dass ihre allgemeine Formel $HO \cdot (C_{n-2} H_{n-1}) C_2 O_3$ wird. Gegenwärtig betrachtet er sie ²⁾ als Derivate der zweibasischen Kohlensäure, $C_2 O_4$, worin für 1 Aeq. Sauerstoff ein positives Radical: 1 Aeq. Wasserstoff in der Ameisensäure, ein Kohlenwasserstoff $C_{n-2} H_{n-1}$ in den übrigen Säuren substituirt ist; ihre allgemeine Formel ist dann $HO \cdot C_2 O_2 \left\{ \begin{matrix} C_{n-2} H_{n-1} \\ O \end{matrix} \right.$ oder

$HO \cdot C_2 O_2 (C_{n-2} H_{n-1}) O$. Demnach ist die Ameisensäure $HO \cdot C_2 O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \right.$,

die Essigsäure $HO \cdot C_2 O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2 H_3 \\ O \end{matrix} \right.$. Für diese von Kolbe aufgestellte Ansicht spricht nun besonders die später Wanklyn ³⁾ gelungene directe Verwandlung der Kohlensäure in Propionsäure $HO \cdot C_2 O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 \\ O \end{matrix} \right.$ durch Einwirkung von Aethylverbindungen.

Gerhardt sprach hinsichtlich der rationellen Zusammensetzung der fetten Säuren die Ansicht aus, dass das Radical derselben 2 Aeq. Sauerstoff enthalte, wofür, wie Kopp nachwies, namentlich auch das Atomvolum (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 88 u. Bd. II, Abth. 1, S. 539) spricht; die Essigsäure ist danach $\begin{matrix} C_4 H_5 O_2 \\ H \end{matrix} \left\{ O_2 \right.$; oder geben wir zugleich das darin

enthaltene Alkoholradical an, so ist die Formel $C_2 (C_2 H_3) O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix} \right.$. Allgemein ist die rationelle Formel der fetten Säure dann:



¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 211. — ²⁾ Bd. VI, S. 807. Art. Radicale; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. CI, S. 264. — ³⁾ Annal. de chim. et phys. [3.] T. LIII, p. 42; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 125.

Die hierher gehörigen Säuren sind nun:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	Cocinsäure	$C_{26} H_{26} O_4$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	Myristicinsäure	$C_{28} H_{28} O_4$
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	Stillistearinsäure	$C_{30} H_{30} O_4$
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	Palmitinsäure	$C_{32} H_{32} O_4$
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	Margarinsäure	$C_{34} H_{34} O_4$
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$	Stearinsäure	$C_{36} H_{36} O_4$
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{14} O_4$	Arachinsäure	$C_{40} H_{40} O_4$
Caprilsäure	$C_{16} H_{16} O_4$	Behensäure	$C_{42} H_{42} O_4$
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$	Cerotinsäure	$C_{54} H_{54} O_4$
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$	Melissinsäure	$C_{60} H_{60} O_4$
Laurostearinsäure	$C_{24} H_{24} O_4$		

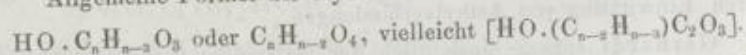
Die ersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, ihr Schmelzpunkt steigt mit dem Werthe von n . Alle Säuren dieser Reihe bis zu $C_{36} H_{36} O_4$ sind bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt des ersteren Gliedes liegt bei $100^\circ C.$; der der nächsten Glieder liegt für je $C_2 H_2$ nahe um je 18° bis $20^\circ C.$ höher, die flüchtigeren Säuren (bis zur Caprinsäure) destilliren beim Kochen mit Wasser mit den Wasserdämpfen. Der Siedepunkt der Säurehydrate liegt um nahe $40^\circ C.$ höher, als der der entsprechenden Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ (Kopp). Die ersten vier Glieder der Reihe sind leicht in Wasser löslich, darüber hinaus nimmt die Löslichkeit allmählig ab.

Die Salze der niedrigsten Fettsäuren fühlen sich meistens fettig an, sie sind in Wasser leicht löslich, diese Löslichkeit nimmt ab mit dem steigenden Werthe von n ; bei den höheren Gliedern der Reihe sind nur die Salze der Alkalien noch in Wasser löslich. Bei Zersetzung durch den galvanischen Strom bilden die Säuren in alkalischer Lösung Kohlensäure und die Kohlenwasserstoffe $C_{n-2} H_{n-4}$.

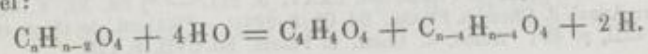
Bei der trockenen Destillation der Salze entstehen die betreffenden Acetone, zuweilen die Aldehyde oder die ihnen isomeren Verbindungen (s. Butyral), sowie die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$.

b. Die Reihe der Oelsäure.

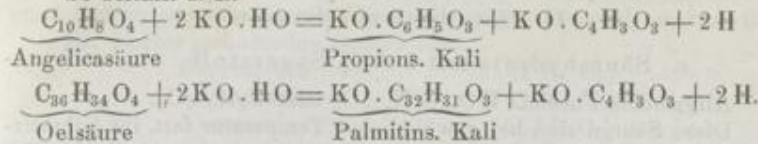
Allgemeine Formel der Hydrate:



Diese Säuren entsprechen den Alkoholen $C_n H_n O_2$, der aber nur bei der Acrylsäure bekannt ist. Sie kommen in ihren Eigenschaften den fetten Säuren sehr nahe, die meisten derselben, wie die Angelicasäure, Oelsäure etc., sind fertig gebildet im Pflanzenreiche, letztere wie die Döglingsäure auch im Thierreich gefunden; andere, die Acrylsäure, Pyroterbinsäure u. s. w., sind Zersetzungsproducte anderer Substanzen. Auch die Salze dieser Säuren sind den fettsauren Salzen ähnlich. Diese Säuren sind um so leichter flüchtig, je niedriger das Atomgewicht. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzen sie sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Aufnahme von Sauerstoff, wobei sich Essigsäure und daneben eine flüchtige Fettsäure bildet, nach der allgemeinen Formel:



So zerfällt z. B.



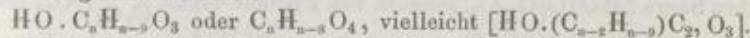
Die bis jetzt bekannten Glieder dieser Reihe sind:

Acrylsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$	Damolsäure	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$
Angelicasäure	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	Hypogäasäure	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$
Pyroterbinsäure . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Oelsäure	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4$
Damalursäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Döglingsäure	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4$
Campholsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Erucasäure	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_4$

Schiff betrachtet diese Säuren als Derivate der fetten Säuren $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_4$, in welchen ein Wasserstoffatom durch den Kohlenwasserstoff C_4H_3 , vielleicht Acetyl oder Vinyl ersetzt ist; so die Angelicasäure als Acetylpropionsäure = $\text{HO}\cdot\text{C}_6(\text{H}_4\cdot\text{C}_4\text{H}_3)\text{O}_3$ oder $\text{C}_6(\text{H}_4\cdot\text{C}_4\text{H}_3)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2; \\ \text{H} \end{array} \right.$; die Campholsäure als Acetylcaprilsäure = $\text{HO}\cdot\text{C}_{16}(\text{H}_{14}\cdot\text{C}_4\text{H}_3)\text{O}_3$, oder $\text{C}_{16}(\text{H}_{14}\cdot\text{C}_4\text{H}_3)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2; \\ \text{H} \end{array} \right.$. Bei der Zersetzung mittelst Kalihydrat bildet sich dann aus dem Acetyl oder Vinyl durch Oxydation Essigsäure, während wieder Wasserstoff in die primäre Säure eintritt.

c. Aromatische Säuren.

Allgemeine Formel:



Diese meist ohne Zersetzung flüchtigen Säuren kommen theils fertig gebildet im Pflanzenreiche vor, theils entstehen sie leicht durch Oxydation von Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{n-6}\text{O}_2$ oder von Aldehyden $\text{C}_n\text{H}_{n-8}\text{O}_2$. Die Säuren sind fest, krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig; sie lösen sich schwer in Wasser; ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze meist schwer- oder unlöslich in Wasser; bei der trockenen Destillation geben sie oft Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{n-2}\text{H}_{n-6}$.

Benzoësäure	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$
Toluylsäure	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$
Cuminsäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$

d. Anhang. Einzelne stehende Säuren.

Zimmtsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4$
Anisylige Säure	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$
Anisylsäure	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$
Cyansäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

Die ersten drei Säuren dieser letzten Reihe sind den aromatischen Säuren in vielen Beziehungen ähnlich, unterscheiden sich aber durch verschiedenartige Zusammensetzung. Die in manchen Beziehungen sich diesen Säuren anschliessende Salicylsäure wird jetzt meistens, wenigstens für viele Verbindungen, als zweibasisch genommen (siehe unten).

II. Zweibasische Säuren.

a. Säurehydrate mit 8 Aeq. Sauerstoff.

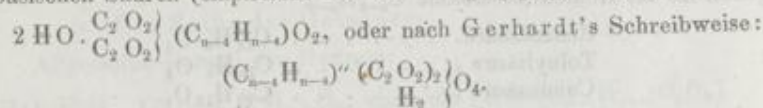
Allgemeine Formel: $\text{HO} \cdot \text{C}_n \text{H}_{n-2} \text{O}_7$ oder $\text{C}_n \text{H}_{n-2} \text{O}_8$.

Diese Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, ihr Schmelzpunkt nimmt mit der Höhe des Atomgewichts ab, ohne hierin der Zusammensetzung entsprechend regelmässige Differenzen zu zeigen; so schmilzt die Bernsteinsäure bei 180°C ., die Adipinsäure bei 140°C ., die Korksäure bei 124°C ., dagegen die Brenzölsäure bei 127°C .. Auch hinsichtlich der Löslichkeit zeigt sich eine Beziehung zur Zusammensetzung, insofern die Löslichkeit um so grösser ist, je kleiner n , doch zeigt sich auch hier keine Regelmässigkeit; 200 Thle. Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 20 Thle. Bernsteinsäure, 7,7 Adipinsäure, 1 Korksäure und 0,5 Lepargylsäure. Sie lassen sich grösstentheils durch Oxydation von Oelsäure, mittelst Salpetersäure oder auf andere Weise, darstellen. Sie stehen in einer innigen Beziehung zu den fetten Säuren $\text{C}_n \text{H}_n \text{O}_4$; sie enthalten die Elemente von Kohlensäure und einer fetten Säure, und sind zum Theil in dieser Weise zerlegbar:



Nach Kolbe lassen diese Säuren sich gleich wie die fetten, die aromatischen u. s. w. Säuren als Abkömmlinge von Kohlensäure betrachten; doch stammen sie nicht wie diese von einem Atom der zweibasischen Säure $2 \text{HO} \cdot \text{C}_2 \text{O}_2 \cdot \text{O}_2$, sondern von 2 Atom: $4 \text{HO} \cdot \left. \begin{matrix} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{C}_2 \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$, und zwar sind hier zwei von den ausserhalb des Radicals stehenden Sauerstoffatomen durch ein zweiatomiges Radical (z. B. $(\text{C}_4 \text{H}_4)''$ in der Bernsteinsäure) ersetzt. Die rationelle Formel der Bernsteinsäure wäre dann: $2 \text{HO} \cdot \left. \begin{matrix} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{C}_2 \text{O}_2 \end{matrix} \right\} \left(\text{C}_4 \text{H}_4 \right)'' \text{O}_2$ oder $2 \text{HO} \cdot (\text{C}_2 \text{O}_2)_2 (\text{C}_4 \text{H}_4)'' \text{O}_2$.

Die allgemeine rationelle Formel dieser hierher gehörenden zweibasischen Säuren (empirische Formel = $\text{C}_n \text{H}_{n-2} \text{O}_8$) wäre daher:



Oxalsäure	$\text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_8$
Malonsäure	$\text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_8$
Bernsteinsäure	$\text{C}_8 \text{H}_6 \text{O}_8$
Brenzweinsäure (Lipinsäure)	$\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{O}_8$
Adipinsäure	$\text{C}_{12} \text{H}_{10} \text{O}_8$
Pimelinsäure	$\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_8$
Korksäure	$\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{O}_8$
Lepargylsäure (Anchoinsäure)	$\text{C}_{18} \text{H}_{16} \text{O}_8$
Brenzölsäure	$\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{O}_8$

b. Milchsäurereihe.

Allgemeine Formel: $2 \text{HO} \cdot \text{C}_n \text{H}_{n-2} \text{O}_{10}$, oder $\text{C}_n \text{H}_n \text{O}_{12}$. Diese Säuren sind leicht in Wasser löslich, nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie lassen sich aus manchen Stickstoffverbindungen durch Einwirkung

von salpetriger Säure darstellen; sie geben mit verschiedenen einbasischen Säuren gepaarte Säuren, Benzomilchsäure, Benzoglycinsäure u. a.

Die hierher gehörenden Säuren sind:

Glycinsäure	$C_2 H_3 O_2$
Milchsäure	$C_3 H_5 O_3$
Acetonsäure	$C_2 H_3 O_3$
Leucinsäure	$C_6 H_9 O_3$

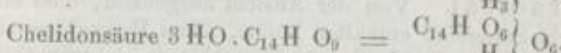
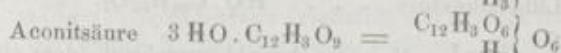
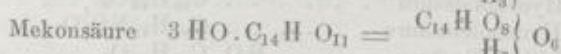
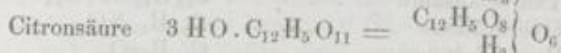
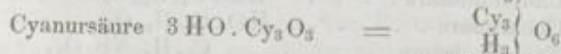
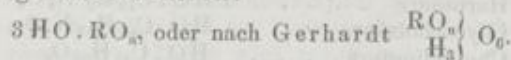
Nach einer neueren Arbeit Kolbe's ¹⁾ und den Untersuchungen Ulrich's ²⁾ ist die Glycinsäure wie die Milchsäure und Leucinsäure einbasisch, und die Formeln dieser Säuren sind daher $HO.C_2H_3O_2$; $HO.C_3H_5O_3$ und $HO.C_6H_9O_3$. Die Glycinsäure ist nach Kolbe Oxyessigsäure, $HO.C_2(H_2.HO_2)O_3$; die Milchsäure Oxypropionsäure, $HO.C_3(H_4.HO_2)O_3$; und die Leucinsäure Oxycaprionsäure $[HO.C_6(H_{10}.HO_2)O_3]$ (s. oben S. 42). Diese drei Säuren würden dann nicht hierher gehören.

c. Anhang. Verschiedene einzeln stehende Säuren.

Salicylsäure	$C_7 H_6 O_3$
Phloretinsäure	$C_{18} H_{10} O_6$
Maleinsäure	$C_4 H_4 O_3$
Fumarsäure	$C_4 H_4 O_3$
Itaconsäure	$C_5 H_6 O_3$
Citraconsäure	$C_6 H_8 O_3$
Mesakonsäure	$C_6 H_8 O_3$
Phtalsäure	$C_8 H_6 O_3$
Insolinsäure	$C_{18} H_{10} O_5$
Camphorsäure	$C_{20} H_{16} O_5$
Äpfelsäure	$C_4 H_6 O_4$
Weinsäure	$C_4 H_6 O_4$
Traubensäure	$C_4 H_6 O_4$
Chinasäure	$C_{24} H_{12} O_{12}$
Schleimsäure	$C_{12} H_{10} O_{16}$
Zuckersäure	$C_{12} H_{10} O_{16}$

III. Dreibasische Säuren.

Von diesen sind nur wenige bekannt, und einige sehr unvollständig. Ihre allgemeine Formel ist:



¹⁾ Kolbe's Lehrbuch der organischen Chem. Bd. I, S. 679 und 790; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 257. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 268.

IV. Säuren von unbekannter Constitution.

Zum Theil ist selbst die empirische Zusammensetzung derselben nicht mit Sicherheit bekannt.

Hierher gehören namentlich die Gerbsäuren (nach Strecker Glukoside), die daraus entstehenden Gallussäuren und Brenzsäuren, dann die Flechtensäuren. Diese Körper kommen im Pflanzenreiche zum Theil allgemeiner verbreitet, zum Theil auf einzelne Genera beschränkt vor; sie sind sehr schwache Säuren, und bilden oft nicht leicht Salze von constanter Zusammensetzung, meistens ohne Abscheidung von Wasser.

Gallusgerbsäure	3 H O . C ₅₄ H ₁₉ O ₃₁
Gallussäure	2 H O . C ₁₄ H ₆ O ₁₀
Ellagsäure	2 H O . C ₂₀ H ₆ O ₁₆
Pyrogallussäure	C ₁₂ H ₆ O ₆
Rothgallussäure	C ₁₄ H ₄ O ₁₀
Gallhuminsäure	C ₁₂ H ₄ O ₄
Moringersäure	C ₁₈ H ₆ O ₁₀
Morinsäure	C ₁₄ H ₆ O ₈
Brenzmorinsäure	C ₁₂ H ₆ O ₄
Catechusäure	C ₃₄ H ₁₈ O ₁₄
Kaffeegerbsäure	C ₇₀ H ₃₈ O ₃₄
Viridinsäure	C ₁₄ H ₇ O ₈
Ipecacuanhasäure	C ₁₄ H ₉ O ₇
α Orsellsäure	C ₃₂ H ₁₄ O ₁₄
β Orsellsäure	C ₃₄ H ₁₆ O ₁₅
Lecanorsäure	C ₃₂ H ₁₆ O ₁₆
Evernsäure	C ₃₄ H ₁₆ O ₁₄
Usninsäure	C ₂₈ H ₁₈ O ₁₄
Erythrinsäure	C ₄₀ H ₂₂ O ₂₀
Chrysophansäure	C ₄₀ H ₁₆ O ₁₂

Hieran reihen sich die isomeren Harzsäuren, Sylvinsäure, Pimarsäure, Copivasäure u. s. w., deren Formel $\text{H O} \cdot \text{C}_{40} \text{H}_{29} \text{O}_3$ ist.

V. Die Säuren des Thierkörpers.

Meistens Stickstoff haltend:

Harnsäure	2 H O . C ₁₀ H ₂ N ₄ O ₄
Glycocholsäure	H O . C ₅₂ H ₄₂ N O ₁₁
Choloidinsäure	H O . C ₄₈ H ₃₈ O ₈
Cholalsäure	H O . C ₄₈ H ₃₉ O ₉
Taurocholsäure	C ₅₂ H ₄₅ N S ₂ O ₁₄
Hyochocholsäure	C ₅₄ H ₄₃ N O ₁₀
Hyocholalsäure	C ₅₀ H ₄₀ O ₈
Hyocholeinsäure	C ₅₄ H ₄₅ N S ₂ O ₁₂
Lithofellinsäure	H O . C ₄₀ H ₃₅ O ₇

Fe.

Säureradical. Von der Ansicht ausgehend, dass ein Radical selbst Sauerstoff enthalten könne, nahm Berzelius als Radical der anorganischen Säuren das darin enthaltene elektropositive Element an; bei den organischen Säuren bestand das Radical aus Kohlenwasserstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff mit Stickstoff, oder aus diesen drei Elementen. Da die aus der elektrochemischen Theorie her-

genommenen Gründe von Berzelius für diese Annahme jetzt nicht mehr als genügend angesehen werden; da andererseits die chemischen Eigenschaften wie auch das specifische Volumen (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1539) dafür sprechen, dass auch in den anorganischen Säuren nicht aller Sauerstoff gleich fest gebunden sei, so nehmen wir jetzt meistens in den anorganischen Säuren ein Atomencorplex von Elementen als Radical an, und dieses besteht bei beiden Klassen von Säuren aus verschiedenen Elementen und enthält Sauerstoff (s. weiter Bd. VI, S. 802; Bd. VII, S. 26).

Fe.

Saffian, Marrokin, gegerbte und auf der Narbenseite gefärbte Ziegen- oder Schaffelle, die ursprünglich in Marokko dargestellt wurden (s. d. Art. Leder Bd. IV, S. 804).

Safflor, Zaffer, Kobaltsafflor. Ein Kobaltoxydul enthaltendes, zur Darstellung blauer Gläser dienendes Gemenge. Nach Kopp's Vermuthung ist das Wort Zaffer aus »Sapphir« entstanden, welcher Name der Substanz gegeben ward, weil sie zur Darstellung blauer, dem Sapphir ähnlicher Glasflüsse dient.

Der Kobaltsafflor wie er in den Blaufarbbewerken Böhmens und Sachsens dargestellt wird, enthält als Hauptbestandtheil abgeröstete Kobalterze, bestehend aus Kobaltoxydul und Kobaltoxyd, etwas Nickeloxydul, Eisenoxyd mit Manganoxydoxydul, Wismuthoxyd, geringe Mengen arseniger Säure, Arsen- und Schwefelsäure, nebst etwas Gangart. Dieses Gemenge wird dargestellt durch möglichst vollständiges Abrösten der hinreichend reinen Kobalterze, in gleicher Weise wie bei der Fabrikation der Smalte (s. d. Art.). Das graue Gemenge wird nach seiner Reinheit als ordinärer, mittlerer und feiner Safflor (von den genannten Werken danach als OS, MS, FS und FFS bezeichnet) in den Handel gebracht. Meistens ist der Zaffer gemengt mit Sand, nach einigen Angaben ist dieser Zusatz nur ein betrügerischer und als Verfälschung zu betrachten, nach anderen Angaben soll der Zaffer Sand absichtlich und in solcher Menge enthalten, dass er mit Potasche zusammengeschmolzen ein blaues Glas liefert¹⁾. Nach Berzelius²⁾ enthält der Zaffer, wenn er durch Glühen der gerösteten Kobalterze mit feiner Kieselerde bei hinreichend hoher Temperatur dargestellt war, kieselsaures Kobaltoxydul. Zuweilen soll in Schweden auch ein Zaffer auf nassem Wege dargestellt werden, und zwar soll er aus kieselsaurem Kobaltoxydul bestehen, durch Fällen von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit kieselsaurem Kali erhalten.

Der gewöhnliche Zaffer wird zur Fabrikation von blauem Glas und zum Färben oder Bemalen von Porcellan oder Fayance benutzt. Diese Farben werden um so schöner und reiner, je reiner die gerösteten Erze sind, je weniger sie Eisen und Nickel enthalten. Der reine böhmische und sächsische Zaffer dient auch zur Darstellung von Kobalt und seinen Verbindungen.

Fe.

Safflor, auch Saflor (vielleicht von *flos*, die Blume, und Safran, wegen der gelben Farbe) *Saffranum*, *Carthame*, *Safflower*. Als Safflor kommen die wegen des darin enthaltenen rothen Farbstoffs in der Färberei benutzten Blumenblätter von *Carthamus tinctorius* in den Handel,

¹⁾ Mitscherlich's Lehrbuch. Berlin 1840. Bd. II, S. 140. — ²⁾ Lehrbuch. 5. Aufl. Bd. III, S. 650.

einer zu den Cynarocephaleen gehörenden Pflanze, welche in der Levante einheimisch sein soll und in Ostindien, Mexiko, Südamerika, auch in Europa, Frankreich, Spanien, Ungarn, wie in einzelnen Gegenden Deutschlands, namentlich in Thüringen angebaut wird. Nach dem Aufbrechen der Blüten werden die Blumenblätter, am besten ohne Staubfäden und Kelchblätter gesammelt, worauf sie entweder unmittelbar getrocknet werden und so in den Handel kommen, oder nachdem sie zuerst durch Auswaschen mit Wasser von einem löslichen gelben Farbstoff befreit sind, worauf sie erst im Schatten getrocknet werden. Der Safflor kommt hauptsächlich aus Ostindien, so wie aus Alexandrien in den Handel; er findet sich entweder wie der ostindische, in kleinen runden flachen Bröckchen vor, oder in losen Blättern, so namentlich der ägyptische. Er enthält zwei Farbstoffe, einen gelben in Wasser löslichen, nicht näher untersuchten Stoff, das Safflorgelb, und einen rothen Farbstoff, das Safflorroth oder Carthamin (s. d. Art.), welches in reinem Wasser unlöslich ist, aber in alkalischen Flüssigkeiten, auch in wässerigen kohlen-sauren Alkalien sich löst. Der Gehalt des Safflors an gelbem Farbstoff ist viel bedeutender als der an Carthamin, die Menge des letzteren wechselt von 0,3 bis 0,6 Proc.; der ägyptische und ostindische Safflor soll reicher daran sein als der europäische, und ist daher in demselben Verhältniss besser als dieser; der letztere enthält dagegen viel gelben Farbstoff. Salvétat¹⁾ hat acht verschiedene Sorten untersucht, ohne aber die Quelle, woher er bezogen ward, anzugeben.

100 The. Safflor enthalten:

Bei 20° C. entweichendes Wasser	6,0	6,0	11,5	4,5	4,8	6,0	8,0	11,4
Pflanzeneiweiss	3,8	3,0	4,0	8,0	1,7	4,0	4,0	1,5
Gelbe in kaltem Wasser lösliche Substanz, und darin lösliche Salze	27,0	26,0	30,0	30,0	26,1	26,0	20,0	24,0
Gelbe in kaltem Wasser unlösliche, in alkalischem Wasser lösliche Substanz	3,0	5,0	4,0	6,0	2,1	4,2	6,1	4,4
Carthamin	0,5	0,4	0,4	0,4	0,6	0,3	0,4	0,3
Extractivstoff	5,0	5,4	4,4	6,0	4,1	3,6	4,0	6,5
Wachsähnliche Substanz	1,0	0,8	0,8	1,2	1,5	0,7	0,6	0,6
Holzfasern	50,4	50,0	41,7	38,4	56,0	49,4	46,7	59,4
Kieselsäure	2,0	1,6	1,5	3,5	1,0	4,0	8,4	1,2
Eisenoxyd mit Thonerde und Manganoxyd	0,7	0,6	0,9	1,9	0,5	1,5	1,7	0,4

Der Kieselsäuregehalt ist hier zum Theil wohl durch anhängenden Sand bedingt.

Der gelbe Farbstoff wird nicht benutzt, der rothe Farbstoff giebt eine sehr schön rothe aber wenig dauerhafte Farbe, die in der Seiden- wie in der Baumwollenfärberei Anwendung findet (s. Carthamin). Nach Salvétat's Angabe hatte sich ein Mal beim Liegen von mit kohlen-saurem Natron angefeuchteten Safflor bei höherer Temperatur Valeriansäure gebildet; es ist nicht gelungen, diese Bildung absichtlich einzuleiten oder nachzuweisen, aus welchem Product sie sich gebildet habe. *Fz.*

Safflorgelb s. unter Safflor.

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 337; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 475.

Safflorit ist, nach A. Breithaupt, die orthorhombische Species, CoAs , welche sich von dem tesseral krystallisirenden Smaltit oder Speiskobalt mit gleicher Zusammensetzung durch ein etwas höheres specifisches Gewicht unterscheidet und zum Theil durch faserige bis stenglige Krystallbildung erkenntlich ist. Wenn auch die Krystallgestalten bisjetzt nicht genügend bestimmt werden konnten, so spricht ausser der Differenz des specifischen Gewichts der Dimorphismus des NiAs für die Geltung des Safflorits.

K.

Safflorroth, Carthamin, s. d. Art. u. unt. Safflor.

Safran, *Crocus*¹⁾. Man versteht darunter die fadenförmigen Narben und einen Theil des Griffels von dem im Oriente wildwachsenden, in Oesterreich, Spanien, Frankreich u. s. w. gebauten Safran, *Crocus sativus*, Familie der *Irideae*. Sie sind 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, dünn, nach unten verschmälert, nach oben etwas verdickt, braunroth, an dem schmälern Theile gelb, riechen stark gewürzhaft, fast betäubend, schmecken gewürzhaft bitter und färben den Speichel, so wie auch Wasser, Alkohol, fette und flüchtige Oele stark gelb. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie indigblau, dann roth, zuletzt braun gefärbt. Wegen seines hohen Preises ist der Safran sehr der Verfälschung ausgesetzt, namentlich mit den jungen Blüthen gewisser Compositen, *Calendula*, *Carthamus* (Safflor) etc., die man jedoch bei genauer Betrachtung alsbald durch ihre verschiedene Gestalt oder Farbe erkennen kann.

Nach der Analyse von Bouillon-Lagrange und A. Vogel enthält der Safran: Aetherisches Oel mit Stearopten 7,5; Safrangelb 65,0; Wachs 0,5; Gummi 6,5; Eiweiss 0,5; Pflanzenfaser 10,0; Wasser 10,0.

Quadrat erhielt beim Verdunsten eines ätherischen Auszugs vom Safran einen gelblichen, fetten Körper, der, mit heissem Wasser behandelt, einen schneeweissen, bei etwa 48° C. schmelzenden Rückstand lieferte und in kochendem Alkohol zum Theil löslich war. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich Krystalle aus, ein fetter Körper (Oelsäure?) blieb gelöst. Aehnliche Krystalle erhielt er auch durch directes Auskochen des Safrans mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen. Als Bestandtheil des Safrans führt Quadrat noch Traubenzucker und eine vielleicht eigenthümliche Säure an. Beim Verbrennen liefert der *Crocus* 8,9 Proc. Asche, welche Kali, Natron, Kalk und Talkerde, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure enthält.

Wp.

Safran der Metalle, *Crocus metallorum*. Früher bezeichnete man verschiedene mehr oder weniger gelb gefärbte Metallverbindungen der Farbe wegen als Safrane, wie Antimonsafran, Eisen-safran u. a. m. (s. d. Art.).

Safrangelb, Polychroit, Safranin²⁾, ist der Name des dem Safran eigenthümlichen Farbstoffs. Man erhält ihn, nach Bouil-

¹⁾ Bouillon-Lagrange u. Vogel, *Annal. de chim.* T. LXXX, p. 188; Trommsdorff's Journ. Bd. XXI, S. 1, 206. — Henry, *Journ. de pharm.* 1821. T. VII, p. 897. — Trommsd., *N. Journ.* Bd. VI, S. 2. 65. — Aschoff, *Berl. Jahrb.* 1818. Bd. XIX, S. 142. — Quadrat, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissenschaft. zu Wien*, (1851) Bd. VI, S. 543; *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. LVI, S. 68; *Jahresber. v. Liebig u. Kopp* 1851. S. 532. — ²⁾ Literatur s. unter Safran.

lon-Lagrange und Vogel, wenn man den Safran mit Wasser auszieht, zum Extract verdampft, und dieses mit Alkohol behandelt, bei dessen Verdunstung es als eine harzartige, durchsichtige, rothgelbe, glänzende Masse zurückbleibt, welche einen angenehmen Geruch und bittern, pikanten Geschmack hat, und in Wasser leicht wieder löslich ist. Nach Henry enthält aber dies Safrangelb viel flüchtiges Oel, welches sich durch Destillation nur dann abscheiden lässt, wenn der Farbstoff zuvor an Alkali gebunden worden. Henry destillirt den Safran mit 8 Thln. einer gesättigten Kochsalzlösung und $\frac{1}{2}$ Thl. Kalilauge, das Oel geht über, der Farbstoff bleibt an das Kali gebunden und lässt sich durch eine Säure niederschlagen. Man erhält ihn auch ohne Destillation frei von Oel, wenn das alkoholische Extract des Safrans mit Wasser behandelt wird, welches den Farbstoff nebst dem Oel auflöst. Setzt man jetzt Alkali zu, so findet eine Scheidung statt, indem dasselbe den Farbstoff allein aufnimmt, welcher darnach mit einer Säure präcipitirt wird. Nach dem Trocknen ist er scharlachroth. Er löst sich in Alkohol leicht mit rothgelber Farbe, sehr schwer und mit rothgelber Farbe in Wasser. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird er aufgelöst.

Quadrat giebt einen andern Weg zur Darstellung des Polychroit an. Der Safran wird zuvörderst mit Aether vollständig ausgezogen, dann mit Wasser ausgekocht und das Decoct mit essigsauerm Blei niedergeschlagen. Den gewaschenen Niederschlag zersetzt man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, wäscht gut aus und kocht dann mit 40grädigem Alkohol. Beim Concentriren der alkoholischen Flüssigkeit scheiden sich zuerst Schwefelkrystalle ab. Die völlig eingetrocknete Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und wieder zur Trockne verdampft. Man erhält so ein morgenrothfarbiges, geruchloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe leicht, in Aether sehr schwer löslich ist und sich erst nach langer Zeit an der Luft und im Lichte verändert. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe blau, Salpetersäure grün, Salzsäure schwärzlich. Aus der verdünnten wässerigen oder alkalischen Lösung wird es von verdünnten Säuren in bräunlich rothen Flocken abgeschieden, die jedoch eine Veränderung erlitten haben. Alkalien erhöhen selbst in kleiner Menge die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser sehr. Sie gehen damit salzartige Verbindungen ein. Im concentrirten Zustande aber zersetzen sie denselben bei der Siedhitze des Wassers; man erhält bei der Destillation einen flüchtigen, öligen, neutralen Körper, welcher anders riecht als das Safranöl, und auf Wasser schwimmt, nach längerer Zeit aber in eine bräunliche Masse verwandelt wird, die im Wasser untersinkt. Bis 120° C. erhitzt, wird das Safrangelb schwärzlich braun, bei 150° C. rothglänzend, bei 180° C. unter Aufblähen rothbraun, bei 200° C. ist die Zersetzung vollständig. Die wässerige Lösung giebt mit basisch-essigsauerm Blei einen rothen, mit Kupferoxydsalzen einen grünen, mit Kalk- und Barytwasser einen gelben Niederschlag. Das Safrangelb enthält keinen Stickstoff. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{20}H_{13}O_{11}$, die aus der wässerigen Lösung dargestellte Bleiverbindung enthält 1 Atom Bleioxyd.

Wp.

Safranin, syn. Safrangelb oder Polychroit.

Safranöl ist ein flüchtiges Oel, welches aus dem Safran durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es besitzt eine gelbe Farbe, einen angenehmen Geruch und ist schwerer als Wasser. Nach längerer Zeit verwandelt es sich in eine weisse krystallinische Masse, welche auf Wasser schwimmt, und wovon auch schon bei der Destillation etwas mit übergeht. Nach Quadrat ist umgekehrt des Oel leichter, das weisse Verwandlungsproduct desselben aber schwerer als Wasser.

Wp.

Saftfarben nennt man in Wasser lösliche Farbstoffe, die daher auf einer Fläche aufgetragen, den Grund durchscheinen lassen (Gegensatz daher Deckfarben); sie dienen zum Illuminiren, zum Färben von Flüssigkeiten u. s. w. Die gewöhnlichste Saftfarbe ist das Saftgrün (s. d. Art.) (ein gemengtes Saftgrün aus indigschwefelsaurem Kali mit essigsauerm Bleioxyd gefällt, die Lösung mit Saftgelb eingedickt); man hat sonst Saftgelb aus Wau und Avignonkörnern mit etwas essigsaurer Thonerde dargestellt, und rothe Saftfarben aus Carmin oder Cochenille, violette aus Fernambuk, blaue aus gelöstem Indigo u. s. w.

Fe.

Saftgrün, *Succus viridis*, ist ein grünes Pflanzenpigment, eine Saftfarbe, welche aus den reifen Beeren des Kreuzdorns, *Rhamnus cathartica*, bereitet wird. Zerquetscht lässt man die Beeren ein paarmal aufkochen, presst die Flüssigkeit aus und dampft sie nach dem Absetzen und Coliren unter Zusatz von 2 Loth Alaun auf das Pfund vorsichtig zur Trockne ab. (Statt des Alauns kann man auch Potasche nehmen.) So erhält man eine dunkelgrüne, glänzende, extractähnliche Masse, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen unlöslich ist, durch Säuren roth, durch Alkalien gelb wird.

Das Saftgrün dient als Wasserfarbe.

Wp.

Sagapenum ist der Name eines Gummiharzes, welches aus dem Milchsaft einer in Persien vorkommenden Doldenpflanze, *Ferula Persica* W., gewonnen wird. Es bildet theils gelbweisse oder braunrothe Körner, theils zähe, klebrige, gelb- oder grünlich braune, etwas durchscheinende, leicht schmelzbare Massen, riecht und schmeckt nach Knoblauch und Pfeffer. Dieser Geruch rührt von einem flüchtigen Oele her, welches, nach Brandes¹⁾, durch Destillation mit Wasser aus dem Sagapenum erhalten wird. Es ist blassgelb, dünnflüssig, leichter als Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und scheint ein Gemisch aus zwei Oelen zu sein, wovon das knoblauchartig riechende sich bald verflüchtigt mit Hinterlassung eines nach Terpentin und Camphor schmeckenden Oels, das sich an der Luft rasch in ein durchsichtiges Harz verwandelt.

Ausser dem flüchtigen Oele enthält das Sagapenum noch Gummi oder Pflanzenschleim und verschiedene Kalksalze, hauptsächlich aber zwei Harze, wovon das eine in Aether löslich, das andere unlöslich ist. Letzteres ist braungelb, spröde, geruch- und geschmacklos, schmilzt leicht, löst sich in Alkohol, aber nicht in Terpentin- oder Mandelöl. Es ist ferner in Aetzkali löslich, unlöslich in Ammoniak.

Das in Aether lösliche Harz wiegt der Menge nach bedeutend vor. Es ist rothgelb, durchsichtig, zuerst weich, allmählig erhärtend,

¹⁾ Trommsdorff's N. Journ. II, [2.] S. 55; Repert. f. d. Pharm. Bd. VI, S. 374

zeigt den Geruch des Sagapenum, schmeckt anfangs milde, nachher unangenehm bitter, schmilzt beim Erhitzen und entzündet sich unter Aufblähen. Von Alkohol wird es leicht, von Terpentin- und Mandelöl schwer aufgelöst. Chlorwasser färbt das Pulver desselben beim Erwärmen grün und blau. Schwefelsäure giebt damit eine dunkelrothe Lösung, aus welcher Wasser eine violette Masse abscheidet. Von kochender Salpetersäure wird das Harz unter Bildung von Oxalsäure grösstentheils aufgelöst. Der Rückstand besteht aus einer gelben, spröden, bittern, leicht schmelzbaren, harzartigen Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol, ätherischem und fettem Oele leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Der in Salpetersäure lösliche Antheil des Sagapenumharzes wird durch Ammoniak in gelben Flocken niedergeschlagen, die sich im Uebermaass mit rother Farbe wieder auflösen. Chlorwasserstoffsäure wird in der Wärme von dem Harze blassroth, dann violett, beim Kochen braunroth gefärbt und hinterlässt eine blaue Substanz, die mit gleicher Farbe von Alkohol gelöst wird und mit Ammoniak eine gelbe, trübe Lösung giebt. Mit Aetzkali verbindet sich das Harz, ohne bedeutend davon gelöst zu werden, mit Ammoniak giebt es eine unklare Lösung. Nach Johnston¹⁾, hat das Sagapenumharz die Formel $C_{40}H_{29}O_9$. Wp.

Sagapenumöl s. Sagapenum.

Sagenit, syn. mit Rutil.

Sago ist ein Stärkmehl, welches auf den Inseln des Indischen Archipels, auf Madagaskar und in Guinea aus dem Marke des Stammes gewisser Palmenarten, als *Sagus Rumphii* W., *S. farinifera* Gärtn., *S. Ruffia* Jacq., *S. Rophia* P. B., *S. laevis* Jacq., *S. genuina* Labill etc., in China und Japan aber aus gewissen Cycadeen, als *Cycas circinalis* L. und *C. revoluta* L. gewonnen wird. Der zum Theil sehr dicke Stamm dieser Bäume wird gespalten, das darin befindliche Mark herausgenommen und auf Sieben mit Wasser gut durchgerührt. Das aus dem abgelaufenen Wasser sich absetzende Stärkmehl wird gewaschen, an der Luft halb ausgetrocknet, dann, um es zu körnen, durch passende Siebe gerieben, und endlich an freier Luft oder in Oefen bei einer Wärme von etwa 60° C. weiter ausgetrocknet, wobei die Körner mehr oder weniger hornartig hart und durchscheinend werden.

Man unterscheidet mehrere Sorten Sago. Weisser Sago bildet unregelmässige rein weisse Körner; rother Sago kommt in runden regelmässigen auf einer Seite braunrothen Körnern vor; brauner Sago bildet unregelmässig runde ungleich grosse braungraue, stellenweis hellere Körner; Perlsago gelbliche Körner von der Grösse eines Stecknadelknopfes etc. Die verschiedene Farbe der Sagosorten rührt entweder von mehr oder weniger sorgfältigem Auswaschen, oder von ungleicher Temperatur her, inhärrt auch vielleicht den sogenannten Tegumenten der Stärkekörnerchen. Das specif. Gewicht der Sagosorten variirt von 0,670 bis 0,776. Die bei uns gebräuchlichen sind geruch- und geschmacklos. Mit kaltem Wasser in Berührung binden sie davon mehr oder weniger, quellen zu ihrem mehrfachen Volumen auf und werden gallertartig durchsichtig. Das Wasser nimmt etwas Chlornatrium

¹⁾ Lond. Edinb. and Dubl. Phil. Mag. 1840, Aug. 147; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 145.

auf und färbt sich ebenso wie der gequollene Sago selbst mit Jod blau. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass die äusseren Schichten der Stärkekörnchen, woraus der Sago besteht, meistens desorganisirt sind, in Folge der beim Trocknen angewandten Wärme. Der sogenannte deutsche Sago wird aus gewöhnlicher Weizen- oder Kartoffelstärke bereitet und auf gleiche Art gekörnt, wie der echte Sago. Er ist rein weiss, zum Theil halb durchscheinend, weniger hart und leichter zerreiblich.

Wp.

Sahlit, Salit s. unter Augit und Diopsid.

Saigerbottich nennt man die in manchen Bierbrauereien vorhandenen Gefässe, in welche die in den Maischbottichen gahr gebrühete Maische übergeschlagen und ausgezogen wird.

Saigern, Absaigern. Das Saigern beruht darauf, dass man ein Gemenge von Körpern von verschiedener Schmelzbarkeit einer Temperatur aussetzt, bei welcher einer oder mehrere derselben schon flüssig werden, während die übrigen fest bleiben. Dadurch können die letzteren von den ersteren getrennt werden, wenn dabei keine neuen chemischen Verbindungen entstehen. So lässt sich das leicht schmelzbare Wismuth (s. d. Art.) von der Gangart und den weniger leicht schmelzbaren Erzen durch Erhitzen bis zum Schmelzen oder Absaigern trennen; durch den gleichen Process wird das Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) von der Gangart und den Erzen getrennt (s. Bd. II. 1. S. 116); aus unreinem Bergzinn lässt sich durch Saigern reineres Zinn erhalten. Selbst aus chemischen Verbindungen lässt sich durch Saigern ein Theil des einen Bestandtheils zuweilen abscheiden, so wird aus Schwefelkies Schwefel (s. d. Art.) erhalten. Zuweilen kann ein für sich schwerer schmelzbarer Körper, um ihn von einem andern durch Absaigern trennen zu können, durch Zusatz eines dritten Körpers leichter schmelzbar gemacht werden. So schmilzt man silberhaltendes Kupfer mit Blei zusammen, um durch Absaigern das Silber mit dem Blei abfliessen zu machen, wobei das Kupfer dann frei oder nahe zu frei von Silber zurückbleibt.

In neuerer Zeit benutzt man diesen Weg freilich immer weniger, einmal, weil er durch grossen Brennmaterialaufwand und Abfall theuer wird, besonders aber weil eine Masse von Zwischenproducten, durch Oxydbildung und Verschlackung auftreten, welche nur auf umständlichem Wege zu gute gemacht werden können, wodurch Verlust unvermeidlich wird.

Das Verfahren beim Saigern des Kupfers ist folgendes. Silberhaltiges Schwarzkupfer wird mit Pochstempeln in Stücke zerschlagen und mit Blei, welches Silber enthält, jedoch noch zu arm ist, um das Abtreiben zu lohnen, und mit etwas Glätte in einem Krummofen eingeschmolzen. Man nennt dies das Frischen, Verbleien, *Refrachissage*, und beschildert der Art, dass man Frisch- oder Saigerstücke, *Pains de liquations*, von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Ctr. Schwere mit ungefähr $\frac{3}{4}$ Ctr. Kupfergehalt und 18 Loth Silbergehalt in der Form von Scheiben von 2 Fuss Durchmesser und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Zoll Dicke gewinnt. Es fallen dabei nur circa 6 Pfd. Schlacke pro Centner, wenn alles rasch eingeschmolzen wird. Man sticht die Frischstücke in metallene Formen ab und kühlt rasch in Wasser. Bei langsamerer Arbeit erhält man zu viel Schlacken. Das

Kühlen in Wasser ist nothwendig, weil sich sonst an der Oberfläche ein kupferreicherer, an der unteren Seite ein zu bleireiches Gemenge bildet.

Erfahrungsmässig darf der Silbergehalt nicht höher steigen als oben angegeben, wenn es gelingen soll, das Kupfer bis auf 1 Loth und darunter pro Centner zu entsilbern. Ist das zu Gebot stehende Kupfer und Blei zu arm an Silber, so wird erst ein Armfrischen gemacht, wobei man weniger Blei pro Centner Schwarzkupfer anwendet und das gewonnene Werkblei wird sofort nochmals mit silberhaltigem Kupfer zusammengeschmolzen, ein Reichfrischen gemacht.

Das Saigern wird auf einem eigenthümlichen Ofen, dem Saigerheerde, vorgenommen. Er besteht aus drei Mauern, den beiden Saigerbänken *aa* (Fig. 1) und der hohen Rückwand. Erstere sind mit zwei eisernen Platten, den Saigerscharten, belegt, welche gleichmässig der zwischen ihnen bleibenden Spalte von 2 bis 3 Zoll Weite zugeneigt sind. Diese Platten pflegen 3 Zoll dick und 18 Zoll breit

Fig. 1.



zu sein. Unter der Spalte befindet sich die von hinten nach vorn geneigte, in der Mittellinie stark vertiefte, mit Eisen- oder Steinplatten belegte Saigergasse, welche in den davorgelegten Tiegel, die Bleigrube, mündet. Auf den Herd werden nun die Saigerstücke vertical so aufgestellt, dass ihr Mittelpunkt senkrecht über der Saigergasse liegt, durch einige zwischengesteckte Eisenstücke werden die Saigerstücke 3 Zoll von einander gehalten, um glühende Kohlen dazwischen schütten zu können. Dann stellt man um die Saigerstücke herum Eisenblechtafeln auf die Saigerscharten oder Eisengusstafeln, die an Ketten hängen und durch Krähne aufgezogen und herabgelassen werden können. Diese bilden einen beweglichen Kasten, der die Kohlen zusammenhält, womit die Saigerstücke umschüttet und erhitzt werden sollen, und können doch leicht entfernt werden, um beim Aufsetzen und Abnehmen der Saigerstücke nicht hinderlich zu werden. Wenn man Doppelöfen bauet, wie Fig. 2, spart man

Fig. 2.*



zwei Saigerbleche. Bei langsamem Anheizen fängt bald das silberhaltige Blei an auszufließen; bei zu raschem Erhitzen würden die ganzen Saigerstücke schmelzen. Das Blei tropft in die Saigergasse, die man durch einige hineingeworfene Kohlen vorgewärmt hat, und läuft von dort in die Bleigrube, woraus es von Zeit zu Zeit mit eisernen Kellen ausgefüllt und in $\frac{1}{4}$ Ctr. schwere, zum Abtreiben geeignete Scheiben gegossen wird, wenn Reichfrischstücke abgessaigert werden. Das beim

Absaigern von Armfrischstücken fallende Werkblei findet beim Reichfrischen Verwendung.

Nachdem ein grosser Theil des Bleies abgeflossen, kann die Hitze verstärkt werden, ohne dass man ein Zusammenschmelzen der Masse zu befürchten hätte, dennoch laufen nur höchstens $\frac{5}{6}$ des Bleigehaltes ab und die Saigerstücke bleiben mit schwammartiger Textur, röthlich grauer Farbe zurück; sie werden jetzt Kienstöcke genannt. In der Saigergasse haben sich aus Kupferoxydul und Bleioxyd Schlacken, Saigerdörner genannt, gebildet, die dort erstarren, noch silberhaltig sind und einem eignen Reductionsschmelzen, dem Dörnerschmelzen, unterworfen werden müssen.

Die Kienstöcke werden dann in einem eignen Ofen, dem Darr-Ofen, der dem Saigerofen in seiner Sohle ähnlich, aber von Mauern umgeben ist, um die Hitze höher steigern zu können, stärker erhitzt, gedarrt, *ressuer*, wobei zuerst noch etwas Blei abfliesst, dann vorzüglich mit Kupferoxydul gemengte Glätte, die Darrrost genannt wird; dieser enthält auf 20 Thle. Bleioxyd etwa 1 Thl. Kupferoxydul. Die Kienstöcke, nun Darrlinge genannt, werden, nachdem diese Operation soweit als möglich getrieben, noch glühend aus dem Ofen gerissen und in Wasser abgelöscht, weil sich dann das Oxyd, womit sie ganz bedeckt sind, zum Theil von selbst löst, zum Theil leichter mit einem spitzen Hammer losgeschlagen werden kann. Dieser Abfall heisst Pickschiefer und enthält ungefähr auf 2 Thle. Kupferoxydul 1 Thl. Bleioxyd. Die Darrlinge enthalten im Centner noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Lth. Silber und 9 bis 16 Pfd. Blei. Sie werden am besten in Flammöfen gar gemacht (s. Kupfer, Bd. IV, S. 702.)

Abstrichblei, welches sehr reich an Kupfer, Nickel, Kobalt ist, pflegt man ebenfalls durch Saigerung zu reinigen, am besten wenn es statt Werkblei dem Schwarzkupfer, was durch Saigerung entsilbert werden soll, zugesetzt werden kann.

V.

Sal, Salia. In früheren Zeiten wurden, wie überhaupt in den Wissenschaften namentlich in der Chemie, die verschiedenen Körper mit lateinischen Namen bezeichnet. Bei einigen Salzen haben sich solche empirische auf bestimmte Eigenschaften, Gewinnungsweise u. s. w. sich beziehenden Bezeichnungen, obgleich nicht mehr gewöhnlich, doch erhalten; wir stellen hier einige solcher zuweilen noch vorkommender Namen zusammen:

- Sal acetosellae ist zweifach-oxalsaures Kali.
- Sal alkali volatile siccum = kohlen-saures Ammoniumoxyd.
- Sal alkali minerale = kohlen-saures Natron.
- Sal alkali vegetabile = kohlen-saures Kali.
- Sal amarum = schwefel-saure Magnesia.
- Sal aperitivum Fridericianum, Friedrichssalz = schwefel-saures Natron.
- Sal auri philosophicum = zweifach-schwefel-saures Kali.
- Sal catharticum = schwefel-saure Magnesia.
- Sal cornu cervi, Hirschhornsalz = kohlen-saures Ammoniumoxyd.
- Sal de duobus = neutrales schwefel-saures Kali.
- Sal digestivum Sylvii } = Kaliumchlorid.
- Sal febrifugum Sylvii }
- Sal duplicatum = einfach-schwefel-saures Kali.
- Sal martis = krystallisirtes schwefel-saures Eisenoxydul.
- Sal microcosmicum = basisch-phosphor-saures Natron-Ammoniak.

- Sal mirabile perlatum = neutrales phosphorsaures Natron.
 Sal narcoticum vitrioli = Borsäure.
 Sal polychrestum Glaseri s. Lamerianum s. Parisienne
 = einfach-schwefelsaures Kali.
 Sal polychrestum Seignette = weinsaures Kali-Natron.
 Sal secretum Glauberi.
 Sal sedativum Hombergii = Borsäure.
 Sal succini = Bernsteinsäure.
 Sal tartari = kohlen-saures Kali.
 Sal urinae fixum s. fusibile s. nativum = basisch-phosphor-
 saures Natron-Ammoniak.

Sal armeniacum s. armoniacum, Salarmoniac,
 Armenisches Salz. Aelterer obsoleter Name für Salmiak.

Salamander. Der gewöhnliche Salamander, *Lacerta sala-
 mandra* L., secernirt in den Hautwärzchen eine weisse milchige Flüs-
 sigkeit von starkem, widerlichem Geruch und deutlich saurer Reaction,
 welche im frischen Zustande etwas dickflüssig ist, aber bald coagulirt;
 durch Weingeist erfolgt die Coagulation augenblicklich. Diese Flüssig-
 keit anderen Thieren unter der Haut eingeimpft, wirkt im hohen Grade
 giftig; bei Vögeln bringt sie zuerst heftige Convulsionen hervor, später
 erfolgt der Tod; bei Säugethieren zeigen sich die Convulsionen viel weniger
 heftig und die Zufälle verschwinden ohne tödtlichen Ausgang; eine Dosis
 des Giftes, welche hinreichte, um eine Taube in wenigen Minuten zu
 tödten, brachte bei einer Maus nur vorübergehende Krämpfe hervor.
 Der giftige Bestandtheil der in den Hautpusteln enthaltenen Flüssigkeit
 soll basischer Natur und in Alkohol löslich sein (Gratiolet et Cloëz¹⁾).
 Fe.

Salamstein, syn. mit Corund (s. d. Art.).

Salangana-Schwalbe, *Hirundo esculenta*. Dieser Vogel soll
 die essbaren indianischen Vogelnester liefern, welche namentlich die Chi-
 nesen von den Küsten von Cochinchina, Java und von anderen Inseln des
 indischen Archipels beziehen. Sie verdanken, nach Virey²⁾, ihren Ur-
 sprung den der Schwalbe zur Nahrung dienenden Polypen und Zoophyten.
 Nach Döbereiner bestehen die Nester aus einer eigenthümlichen Sub-
 stanz thierischen Ursprungs, welche mit den Knochen der Knorpelfische
 Aehnlichkeit hat. Nach Mulder³⁾ haben die Nester verschiedene
 Formen, gewöhnlich die Gestalt eines Löffels ohne Stiel; sie sind weiss
 oder wenig gefärbt und haben einen glasartigen Bruch; sie enthalten
 nach ihm 90 Proc. eines eigenthümlichen stickstoffhaltenden Körpers,
 von ihm Neosin genannt (s. d. Art. Bd. V, S. 530), ausserdem gegen
 5 Proc. phosphorsaure Salze, etwas Fett und organische Substanz. Fe.

Salat. Die getrockneten Stängel mit den Blättern von Schnitt-
 salat enthalten 23,8 Proc. Asche; darin nach Abrechnung von Kohle,
 Sand und Kohlensäure in 100 Thln.:

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 592 et T. XXXIV, p. 729; Journ. für
 prakt. Chem. Bd. LVI, S. 468.

²⁾ Journ. de pharm. Août 1836; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 247.

³⁾ Nat. en Scheik. Août 1838, p. 172; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 59.

Phosphorsäure	9,4	Schwefelsäure	3,9	Kieselsäure	11,8
Chlornatrium	15,1	Eisenoxyd	2,8	Magnesia	5,7
Kalk	10,4	Kali	22,4	Natron	18,5

(Griepenkerl¹⁾).

Salbe, *Unguentum, Onguent, Ointment*. Unter Salben versteht man gewisse Arzneimitteln, welche äusserlich zu Einreibungen gebraucht werden. Sie bestehen entweder bloss aus Mischungen von flüssigem und festem Fett, sogenannte Fettsalben, oder enthalten ausserdem noch Harz oder Wachs, sogenannte Harz- und Wachsalsben (*Cerata*). Diese Substanzen werden zusammengeschmolzen, wenn es nöthig ist, colirt und nachher entweder ohne weiteres zum Erstarren hingestellt, oder bis zum Erkalten geführt (agitirt). Im letztern Falle werden die Salben gleichförmiger.

Die drei Arten von Salben dienen sehr häufig zur Aufnahme anderer fester oder flüssiger Arzneistoffe. Die Mischung mit diesen geschieht in Reibschalen von Porcellan, Steingut oder Serpentin. Metallene, namentlich kupferne Gefässe sind in der Regel nicht anwendbar, weil das Fett oder Harz leicht die Oxydation des Metalls begünstigt und einen Theil auflöst. Man hat darauf zu sehen, dass die Mischung gleichförmig werde. Um dies zu erleichtern, reibt man häufig die zuzusetzenden Substanzen vorher mit ein wenig Oel oder Wasser an, Extracte werden mit Wasser halb flüssig gemacht, Tincturen setzt man in kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill hinzu. Wässrige Flüssigkeiten werden am besten portionsweise und unter starkem Rühren in dem Zeitpunkte zugemischt, wo die zuvor geschmolzene Salbe wieder zu erstarren anfängt. Durch ein wenig Seife wird die Mischung oft sehr erleichtert, doch ist dieser Zusatz nur dann gestattet, wenn er keine Zersetzung veranlasst. Einige Salben werden auf die Art bereitet, dass man das dazu dienende Fett mit vegetabilischen Substanzen digerirt, colirt und bis zum Erkalten rührt. Man hat auch vorgeschlagen, die Extraction der Vegetabilien durch Verdrängung zu bewirken. Dies muss natürlich in der Wärme geschehen, damit das Fett flüssig bleibe. Eine vorhergehende Anfeuchtung der Vegetabilien mit Alkohol soll vortheilhaft sein. Ueber die Bereitung der grauen Quecksilbersalbe vergl. d. Art. Quecksilbersalbe (Bd. VI, S. 790). Ranziges Fett ist zu Salben unbrauchbar. Einige gemischte Salben verändern sich leicht, so wird z. B. die rothe Quecksilbersalbe, welche aus Schweineschmalz und Quecksilberoxyd besteht, in kurzer Zeit durch Reduction des Oxyds grau, die weisse Quecksilbersalbe, welche weissen Präcipitat enthält, wird gelb. In solchen Fällen sind nur kleine, rasch zu verbrauchende Mengen anzufertigen oder man macht die Salbe jedesmal frisch. Die Aufbewahrung der Salben geschieht am besten an kühlen Orten; solche Salben, die flüchtige Substanzen, z. B. ätherische Oele, enthalten, werden in Gefässen mit gut schliessenden Deckeln aufbewahrt.

Wp.

Salbei-Fermentoleum. Durch Gährung von *Salvia pratensis* (150 Pfund) mit Wasser, Destilliren und Cohobiren ward ein dunkelrothbraunes Fermentoleum (70 Gran) von unangenehmem Geruch und aromatischem Geschmack erhalten; es ist wenig löslich in

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 360.

Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, Kalilauge löst nur Spuren davon (Bley¹⁾).

Salbeiöl s. Salviaöl.

Salep, Saleb, Salab. Dies ist der Name der knolligen Wurzel gewisser Orchisarten, als Orchis Morio, O. mascula, O. coriophora, O. militaris, O. latifolia, O. maculata etc. Die Wurzel wird im Sommer gesammelt, wenn die vorigjährige Knolle abgestorben, die neue vollkommen ausgebildet ist. Nachdem sie gesäubert worden, taucht man sie einige Minuten in kochendes Wasser und trocknet sie hiernach. So bildet der Salep länglich runde oder handförmige, etwas plattgedrückte, hornartig zähe und durchscheinende, graugelbe Knollen von fadem Geschmack und schwachem, eigenthümlichem Geruch, welche sich schwer in ein schmutzig gelbes Pulver verwandeln lassen. Mit kaltem Wasser schwillt dies Pulver langsam zu einer voluminösen, halbdurchsichtigen Gallerte an, mit kochendem geschieht dies viel leichter. Ein Theil Salep kann 48 Thle. kochendes Wasser in einen dicken Schleim verwandeln. Durch Magnesia wird derselbe dicht und fest, Borax hat eine gleiche Wirkung²⁾.

Nach Caventou und Lindley³⁾ besteht der Salep grösstentheils aus Bassorin (Pflanzenschleim, Berzelius, Traganthstoff), mit ein wenig Stärke und Gummi, nach Mulder⁴⁾ hingegen aus Pektinsäure. Nach Schmidt⁵⁾ erkennt man im Salep unter dem Mikroskop deutlich Stärkemehlkörnchen oder doch einen granulösen, mit Jod sich bläulenden Zelleninhalt. Salepschleim, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, verflüssigt sich, die Stärke geht in Zucker und Gummi über, während die Zellenmembran einen Niederschlag bildet. Das Salepbassorin scheint nichts anderes zu sein, als eben diese, mit Wasser aufquellende Membran, die den Uebergang vom Gummi zur Holzfaser bildet. Gepulvert und bei 110° C. getrockneter Salep hinterliess 1,59 Proc. Asche, bestehend aus etwas kohlensaurem Kalk mit phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Wp.

Salhydramid s. Salicylimid.

Salia essentialia ist ein voralteter Ausdruck für gewisse, kalt bereitete Extracte. *Sal essentielle tartari* nannte man in älteren Zeiten die Weinsteinssäure.

Salicin. Ein stickstofffreier, in der Weidenrinde enthaltener Körper (daher sein Name von *Salix*, die Weide); von Leroux⁶⁾ (1830) entdeckt. Formel: $C_{26}H_{18}O_{14}$. Das Salicin findet sich ausser in der Weidenrinde nach Braconnot's Angabe auch in einigen Pappelarten, dann in *Crepis foetida*, ferner in den krautartigen Spiraeen (Wicke, Buchner). Wicke nimmt an, dass überhaupt in allen den Pflanzen Salicin enthalten sei, welche bei der Destillation mit Wasser salicylige Säure geben; ob es hier als normal vorkommend anzusehen ist, oder ob es erst durch Zersetzung des darin enthaltenen Populins entstand, viel-

¹⁾ Archiv der Pharm. [2.] Bd. LI, S. 257. — ²⁾ Brandes Arch. Bd. I, S. 316. — ³⁾ Annal. de chem. et de pharm. T. XXXI, p. 337; Arch. d. Pharm. Bd. XXXIX, S. 178 ff. — ⁴⁾ Natuur en Schedkundig Archief 1837, p. 4; Bullet. des sciences phys. et natur. de Neerlande 1838, p. 35; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 283 ff. — ⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 29 ff. — ⁶⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIII, p. 440.

leicht selbst erst durch die Bearbeitung, muss für jetzt unentschieden bleiben, nachdem Piria gezeigt hat, dass Populin (Benzosalicin) bei Einwirkung von Basen zersetzt wird unter Bildung von benzoësaurem Salz und Abscheidung von Salicin, welches identisch mit dem in der Weidenrinde vorkommenden ist (s. Populin).

Wöhler ¹⁾ fand Salicin auch in dem wässerigen Auszuge des Castoreums, und hier ist kaum zweifelhaft, dass es von der den Bibern als Nahrung dienenden Weidenrinde her stammt.

Das Salicin ist ein Glucosid, eine gepaarte Verbindung von einem Kohlenhydrat mit Saligenin (s. d. Art.).

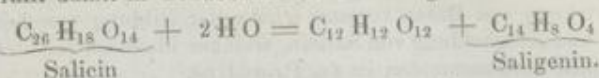
Das Salicin wird aus Weidenrinde durch Auskochen mit Wasser dargestellt; nach Peschier ²⁾ wird die durch mehrstündiges Kochen mit Wasser und Coliren erhaltene Flüssigkeit mit basisch-essigsäurem Blei gefällt, das von dem voluminösen Niederschlag abgeschiedene Filtrat wird mit gepulverter Kreide gekocht, wodurch Zersetzung des überschüssig zugesetzten Bleiessigs, Abstumpfung der freien Essigsäure und Entfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird. Letztere wird nun bis zur Syrupconsistenz abgedampft und dieser Syrup mit 85procentigem Weingeist (von 0,845 specif. Gewicht) ausgezogen. Aus der filtrirten weingeistigen Lösung wird endlich durch Eindampfen das Salicin krystallisirt erhalten.

Eine andere von Duflos ³⁾ in Vorschlag gebrachte Darstellungsmethode führt bedeutend schneller zum Ziele. Nach derselben wird die wässerige Abkochung der Weidenrinde bis auf etwa das dreifache Gewicht der angewandten Rinde eingedampft und die so erhaltene Flüssigkeit einen Tag lang mit fein zerriebenem Bleioxyd in der Wärme digerirt; es werden hierdurch Gerbsäure, Gummi und Extractivstoffe, welche die Krystallisation hindern würden, niedergeschlagen, während die abfiltrirte Flüssigkeit das Salicin in Verbindung mit Bleioxyd enthält. Das Blei wird zuerst mittelst Schwefelsäure, zuletzt mittelst Schwefelwasserstoff entfernt und die nunmehr farblose Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Salicin bildet farblose Krystalle, welche, nach einer Bestimmung von Schabus, dem rhombischen Systeme angehören; sie bilden eine Combination der Flächen ∞P , $\infty P\infty$, $\bar{P}\infty$; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 139^{\circ} 12'$ und $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 136^{\circ} 18'$; das Verhältniss der Hauptachse zu den Nebenachsen = 1 : 2,4938 : 0,9274. Die Eigenschaften des aus Weidenrinde dargestellten Salicins sind nicht wesentlich verschieden von denjenigen der aus Populin dargestellten Substanz. Piria fand das specifische Gewicht des ersteren = 1,4338, das des letzteren = 1,4257 bei 26° C.; nach demselben Forscher lösen 100 Thle. Wasser bei 11° C. 3,376 Thle. natürlichen und 3,299 Thle. künstlichen Salicins. Das Salicin ist bei 120° C. schmelzbar; über 200° C. erhitzt, zersetzt es sich. Biot und Pasteur ⁴⁾ haben beide Sorten Salicin auf ihr optisches Verhalten geprüft und dasselbe bei beiden gleich gefunden. Die Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab und zwar um 10,3° für eine 517^{mm} lange Säule einer Lösung von 1,00848 specif. Gewicht, welche 2,78 Proc. Substanz enthält. Die Bestimmung wurde für den gelben Strahl vorgenommen.

¹⁾ Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXVII, S. 360. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 418. — ³⁾ Compt. rend. T. XVIII, p. 298. — ⁴⁾ Compt. rend. T. XXXIV, p. 606.

Das Salicin nimmt unter Umständen zwei Aequivalente Wasser auf und zerfällt damit in Traubenzucker und Saligenin:



Diese Umwandlung kann durch mässige Erwärmung des Salicins mit verdünnten Säuren leicht bewerkstelligt werden. Der Eiweissstoff der Mandeln, das Emulsin, bringt diese Zersetzung zu Stande, ebenso wie es das Amygdalin zerlegt. Eine ähnliche Zerlegung scheint beim Durchgange des Salicins durch den Thierkörper stattzufinden; bei mässigen Gaben von Salicin hat man Saligenin im Harn vorgefunden, während der Zucker im Körper verbrannt wird. Zu gleicher Zeit im Harn auftretende Salicylige- und Salicyl-Säure sind wohl in secundärer Reaction durch Oxydation des Saligenins entstanden. Bei grösseren Gaben findet sich unverändertes Salicin im Harn. Lässt man Salicin unter Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron mit Bierhefe gähren, so erhält man ebenfalls Saligenin und Oxydationsproducte desselben, während der Zucker natürlich durch die Hefe weiter zersetzt wird ¹⁾.

Die Umwandlung des Salicins in Zucker und Saligenin wird nach Städeler²⁾, auch durch Speichel bewirkt. Wird Salicin bei einer Temperatur von 38° bis 40° C. einige Stunden mit frischem Speichel digerirt, die Flüssigkeit dann im Wasserbade eingedunstet und mit Aether behandelt, so erhält man beim Verdunsten des letzteren Saligenin und Traubenzucker. Städeler glaubt dieses Verfahren zur Darstellung des Saligenins als vortheilhaft empfehlen zu können. — Ein kalt bereiteter Auszug von gekeimter Gerste (Diastase) hatte nach mehrstündigem Digeriren bei 40° C. keine Spaltung des Salicins bewirkt.

Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Salicin Oxalsäure- und Salicylsäure-Salz. Siedende Kalilauge greift es nicht an; es löst sich darin auf.

Mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Ameisensäure und Kohlensäure, mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, erhält man diese beiden Säuren und ausserdem salicylige Säure.

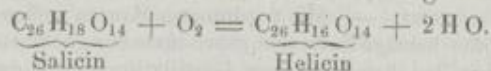
Letztere wird auch gemengt mit vorherrschend Salicon erhalten, wenn man das Salicin für sich oder mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterwirft; spätere Untersuchungen zeigten, dass Salicon identisch mit Phenylalkohol sei.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, färbt sich das Salicin tief roth und löst sich in der Säure unter Bildung einer gepaarten Säure, welche Mulder³⁾ Rufinschwefelsäure nennt. Die Säure bildet ein in Wasser leicht lösliches Kalksalz, und man benutzt diese Eigenschaften, um die überschüssige Schwefelsäure und das überschüssige Salicin zu entfernen. Im Kalksalz fand Mulder 42,50 Proc. Kohlenstoff, 4,18 Proc. Wasserstoff, 8,06 Proc. Kalk und 22,48 Proc. Schwefelsäure. Es bildet ein braunes zerfließliches Pulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Auch das Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalz dieser Säure sind löslich, das Bleisalz ist

¹⁾ Laveran und Millon, *Annal. de chim. et de phys.* [3.] T. XII, p. 145. — ²⁾ Städeler, *Journ. für prakt. Chem.* Bd. LVI, S. 1. — ³⁾ Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 250. — ⁴⁾ *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XXXIII, S. 228.

hingegen unlöslich. Wird das Gemisch von Salicin und Schwefelsäure erhitzt, so erhält man neben der gepaarten Säure zugleich einen harzartigen Körper, welchen Mulder Olivin und Braconnot Rutilin nennt. Derselbe scheint unreines Saliretin (siehe dieses) zu sein.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Salicin giebt je nach Concentration, Temperatur und Dauer der Reaction sehr verschiedene Producte. Vermeidet man Temperaturerhöhung und wendet eine sehr verdünnte Salpetersäure an, so wirkt dieselbe schwach oxydirend. Unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff, welche mit 2 Aeq. Wasserstoff Wasser bilden, wird das Salicin in Helicin umgewandelt:

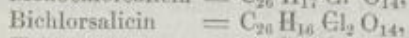
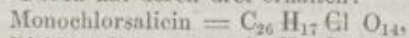


Wird Salicin mit verdünnter Salpetersäure (1 Säure auf 10 Wasser) kurze Zeit mässig erwärmt, so geht dieselbe Reaction vor sich wie bei Einwirkung anderer verdünnten Säuren, nämlich Zerlegung in Zucker und Saligenin; gleichzeitig werden aber beide weiter oxydirt, wobei ersterer zersetzt wird, während sich aus letzterem salicylige Säure bildet, welche beim ruhigen Stehen sich abscheidet. Zur Darstellung der salicyligen Säure ist indessen dieser Weg nicht vortheilhaft.

Erhitzt man Salicin mit Salpetersäure zum Sieden, so klärt sich die durch Tröpfchen von salicyliger Säure getrübbte Flüssigkeit allmählig auf, und beim Erkalten scheiden sich Nadeln von Nitrosalicylsäure (siehe diese und Anilotinsäure) ab. Lässt man die Salpetersäure noch weiter wirken, so erhält man Pikrinsäure und endlich Oxalsäure (Piria).

Wird die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das Salicin durch allmählichen Zusatz von chlorsaurem Kali unterstützt, so wird vierfach gechlortes Chinon (Chloranil) erhalten.

Chlorgas bildet mit dem Salicin ($C_{26}H_{18}O_{14}$) Chlorsubstitutionsproducte. Piria hat deren drei erhalten:



Das Monochlorsalicin, $C_{26}H_{17}ClO_{14} + 4 \text{ aq.}$, bildet lange seidenglänzende Nadeln von bitterem Geschmack, welche in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löslich sind. Man erhält es unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, wenn man trockenes Salicin mit Chlorgas behandelt; es ist dann mit einer rothen harzigen Substanz gemischt, welche durch Aether zu entfernen ist. Suspendirt man einen Theil Salicin in vier Theilen Wasser und leitet Chlorgas durch das Gemisch, so löst sich das Salicin, und man erhält später einen krystallinischen Niederschlag von Monochlorsalicin. Das wie oben mit Aether behandelte Product wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol rein erhalten.

Das Bichlorsalicin, $C_{26}H_{16}Cl_2O_{14} + 2 \text{ aq.}$ oder $+ 5 \text{ aq.}$, bildet sich bei den oben angegebenen Verfahrensweisen zugleich mit dem Monochlorsalicin. Die glänzenden Krystalle enthalten Krystallwasser, welches bei $100^{\circ}C.$ entweicht. Es ist in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und sehr schwer löslich in Wasser. Letzteres Verhalten wird nun zur Trennung beider Verbindungen benutzt.

Das Trichlorsalicin, $C_{26}H_{15}Cl_3O_{14} + 2 \text{ aq.}$, wird erhalten,

wenn man durch eine Suspension von Salicin in warmem Wasser Chlorgas leitet, wobei man zur Abstumpfung der gebildeten Salzsäure Marmorstückchen in die Flüssigkeit legt. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 100° C. das Krystallwasser abgeben. Es ist ebenfalls in Aether unlöslich, in Alkohol löslich.

Die gechlorten Salicine schliessen sich in ihrem chemischen Verhalten ganz dem Salicin an. Ebenso wie dieses sich mit der Synaptase in Krümmelzucker und in Saligenin zerlegt, bilden die gechlorten Salicine Zucker und gechlortes Saligenin. Das Trichlorsalicin wird am schwierigsten zersetzt. — Mit verdünnten Säuren geben sie Traubenzucker und rothe harzige Zersetzungsproducte der gechlorten Saligenine. Wie das Salicin bei der trockenen Destillation salicylige Säure giebt, so bilden sich bei ähnlicher Behandlung der gechlorten Salicine auch Chlorsubstitute der salicyligen Säure.

Das Salicin verbindet sich mit Bleioxyd; die Verbindung Salicin-Bleioxyd, $4\text{PbO} \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (bei 100° C. getrocknet, Piria), wird erhalten, wenn man eine warme concentrirte, mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzte wässrige Salicinlösung allmählig mit soviel basisch-essigsäurem Bleioxyd versetzt, dass noch ein Theil des Salicins unausgefällt bleibt; der voluminöse weisse Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein der Stärke ähnliches Ansehen darbietet, hat einen süßlich bitteren Geschmack und ist in Essigsäure und Kalilauge löslich. Andere Säuren zersetzen die Verbindung unter Abscheidung des Salicins. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist indessen keine constante; die hierbei influirenden Umstände sind nicht genauer ermittelt worden.

Ausser zur Darstellung von Salicylverbindungen hat das Salicin hie und da auch in der Medizin als Fiebermittel, als Ersatz des Chinins, Anwendung gefunden. *Sf.*

Salicon nannte Stenhouse das bei der trockenen Destillation von Salicin mit Kalk neben salicylige Säure gebildete Product, was sich später als Phenylalkohol erwies.

Salicor wird die bei Narbonne durch Einäschern von *Salicornia annua* erhaltene rohe Soda genannt.

Salicornia annua u. *herbacea*. Zur Familie der Chenopodiaceen gehörende, am Meeresstrande und in der Nähe von Salzquellen wachsende krautartige Pflanzen, welche beim Einäschern eine kohlen-saures Natron enthaltende Asche hinterlassen. Nach Stoltze¹⁾ enthalten 100 Thle. frische Pflanze 83,6 Wasser und 16,4 trockene Substanz, davon 4,1 Chlornatrium, 1,1 schwefelsaures Natron, 1,6 äpfel-saures (?) Natron, geringe Mengen schwefelsauren Kalk, Thonerde, phosphorsaures Natron, Eisenoxyd, Kieselsäure, 4,0 Faser, dann Eiweiss, Harz, Wachs und andere Substanzen.

Sprengel²⁾ giebt an, dass 100 frische oder 14,0 trockene Pflanzen 5,2 Thle. Asche geben, welche aus 0,17 Kali, 3,67 Natron, 0,10 Kalk, 0,08 Magnesia, 0,12 Schwefelsäure, 1,02 Chlor, 0,01 Kieselerde, etwas Thonerde, Eisenoxyd und Kohlensäure bestand.

¹⁾ Berl. Jahrb. d. Pharm. 1816, Bd. XVII, S. 144. — ²⁾ Journ. f. techn. Chem. Bd. X, S. 61.

Göbel fand in den lufttrockenen alten Pflanzen aus der Kirgisensteppe 16,5 Proc. Asche; 100 Theile davon enthalten 75,5 lösliche Salze, nämlich 4,8 schwefelsaures Kali, 4,3 schwefelsaures Natron, 51,8 Chlornatrium, 3,7 freies und 4,5 kohlensaures Natron.

Salicyl ist der Name eines sauerstoffhaltigen Radicals, welches man in einer Anzahl von Verbindungen, die sich von Salicin ableiten lassen, angenommen hat. Für das Radical ward früher die Zusammensetzung $C_{14}H_5O_4$ angenommen; das Salicylsäureanhydrid, und das Hydrat der Säure wurden danach als Oxyd und Oxydhydrat dieses einbasischen Radicals betrachtet. Ferner kannte man ein Chlorid, ein Hydrür, ein Amid etc. — Nachdem in neuerer Zeit die zweibasische Natur der Salicylsäure (siehe bei dieser) durch Piria erkannt worden war, musste man in ihr ein zweibasisches Radical Salicyl, $C_{14}H_4O_2$, annehmen. Wenn hierdurch auch über die Natur einiger Salicylderivate (siehe Salicylsäure-Methyläther, Salicylaminsäure, Salicylimid) genügender Aufschluss ertheilt wurde, so war diese Betrachtungsweise doch auf Verbindungen nicht anwendbar, die als Derivate des Radicals $C_{14}H_5O_4$ betrachtet werden mussten. Aus mehreren Gründen lässt es sich indessen recht wohl vereinigen, eine Säure welche für sich als zweibasisch erscheint, in Bezug auf einige Reactionen und deren Producte doch als einbasisch zu betrachten, und hiernach kann die Annahme beider Radicale gestattet werden.

Die wichtigsten der Verbindungen des Salicyls sind:

a. Derivate des einbasischen Radicals $C_{14}H_5O_4$.

Salicylhydrür . . . $C_{14}H_5O_4 \cdot H$,
 Salicylchlorür . . . $C_{14}H_5O_4 \cdot Cl$,
 Salicyloxyd . . . $(C_{14}H_5O_4)_2 \cdot O$;

b. Derivate des zweibasischen Radicals $C_{14}H_4O_2$.

Salicylid $C_{14}H_4O_2 \cdot O_2$,
 Salicylsäure . . . $H_2O_2 + C_{14}H_4O_2 \cdot O_2$,
 Salicylaminsäure . . $HO, NH_2 \cdot C_{14}H_4O_2 \cdot O$,
 Salicylimid . . . $NH \cdot C_{14}H_4O_2$.

Sf.

Salicylaldehyd syn. Salicylige Säure.

Salicylamide. So lange die Salicylderivate als Verbindungen eines einbasischen Radicals betrachtet wurden, nahm man zwei neutrale Amide an; das Salhydramid, $C_{12}H_{16}N_2O_6$, und das Salicylamid, $C_{14}H_7NO_4$. Sobald indessen die zweibasische Natur der Salicylderivate erkannt war, lehrten in dieser Richtung angestellte Untersuchungen, dass das Salicylamid als Salicylaminsäure zu betrachten sei. Später wurde noch das Salicylimid, $C_{14}H_5NO_2$, dargestellt. Ausserdem erhielt man auch einzelne Substitutionsproducte: die Aethylsalicylaminsäure = $C_{18}H_{11}NO_4$, Benzoylsalicylaminsäure = $C_{28}H_{11}NO_6$, und das Benzoylsalicylimid = $C_{25}H_9NO_4$.

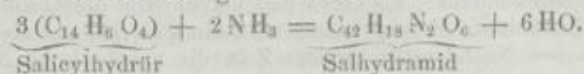
Das der zweibasischen Salicylsäure entsprechende neutrale Amid, $C_{14}H_8N_2O_2 = (2NH_2) \cdot C_{14}H_4O_2$ oder $C_{14}H_4O_2 \left. \begin{matrix} H_4 \\ \end{matrix} \right\} N_2$, ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

Salhydramid.

Hydrosalicylamid, Salicylimid, Spirimid, Azosalicylhydrür. Das Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Sali-

cylwasserstoff ist von Ettling¹⁾ und von Laurent²⁾ untersucht. Empirische Formel: $C_{42}H_{18}N_2O_6$, Rationelle Formel: $(C_{14}H_6O_2)_3N_2$. Es wird erhalten, wenn man eine weingeistige Lösung des Salicylhydrürs mit Ammoniakgas sättigt; es scheidet sich beim Stehen in gelben Nadeln aus. Ebenso wird es direct durch Einleiten von Ammoniakgas in Salicylhydrür erhalten. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es gereinigt.

Das Salhydramid bildet sich hier aus Ammoniak und dem Salicylwasserstoff unter Abscheidung von Wasser:



Die in kaltem Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig und in etwa 50 Theilen siedenden Alkohols zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslichen Krystalle gehören, nach Laurent, dem triklinödrischen Systeme an. Die Neigung der Flächen $\alpha', P: \infty P', = 117^\circ 30'$ von $0 P: \alpha', P = 103^\circ 30'$ und von $0 P: \infty P', = 93^\circ 30'$. — Aus der heissen, weingeistigen Lösung lässt sich das Salhydramid als ein später krystallinisch erstarrendes Oel abscheiden. In der mit Ammoniak versetzten Lösung bewirkt Wasser keine Fällung.

Das Salhydramid schmilzt bei etwa $300^\circ C.$ zu einer braunen Flüssigkeit; zugleich bildet sich eine geringe Menge eines weissen Sublimats.

Schwache Säuren und Alkalien lassen es in der Kälte unverändert. Beim Erwärmen wird es jedoch in Ammoniak und Salicylhydrür zerlegt und man erhält in dem einen Falle ein Ammoniumsalz und Salicylhydrür, im anderen Falle Ammoniak und ein Salicylensäure-Salz.

Durch Schwefelwasserstoff wird das in weingeistiger Lösung befindliche Salhydramid zerlegt in Ammoniak, und ein Salicylhydrür, worin die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist: das Thiosalicol oder Sulfosalicylhydrür, $C_{14}H_6O_2S_2$; es bildet ein krystallinisches Pulver, verbindet sich mit den Alkalien und wird durch Eisenoxydsalze violett gefärbt. Man kennt Verbindungen, welche als Thiosalicol betrachtet werden können, worin Wasserstoff durch Brom vertreten ist (s. bromsalicylige und bibromsalicylige Säure S. 77). Es ist Bode³⁾ nicht gelungen diese Verbindung darzustellen. Behandelte Bode eine alkoholische Lösung von Salhydramid mit Schwefelammonium, so erhielt er eine rothe Lösung, welche bei längerem Kochen gelbe Nadeln einer Verbindung $C_{42}H_{18}N_2O_4S_2$ absetzte. Sie kann als Salhydramid betrachtet werden, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind. Die Verbindung ist in Alkohol löslich, nicht aber in Aether und Wasser. Alkalien und Säuren wirken beim Erhitzen zersetzend, letztere unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Das Salhydramid absorbirt, nach Bode, 3 Aeq. = 23,9 Proc. Salzsäuregas und färbt sich dabei dunkelgrün. An feuchter Luft zerfällt die Verbindung in salicylige Säure und Salmiak. Auch Alkohol und Aether wirken zersetzend.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 309; Bd. XXXV, S. 261.

²⁾ Revue scientif. T. XVI, p. 393. — ³⁾ Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1857.

Das Salhydramid bildet mit einigen Metalloxyden und Ammoniak eigenthümliche, von Ettling dargestellte und auf ihre Zusammensetzung untersuchte Verbindungen, welche die Elemente der angegebenen Bestandtheile minus Wasser enthalten.

Die Bleiverbindung des Salhydramids scheint verschieden zu sein, je nachdem man eine mit Alkohol versetzte Lösung von essigsau-rem Blei mit einer ammoniakalischen Lösung von Salhydramid ver-mischt, oder umgekehrt verfährt. Bei der ersteren Verfahrungsweise setzt sich allmählig ein gelbes Pulver ab; die zweite Methode giebt hellgelbe, beim Reiben elektrisch werdende Flocken. Die Zusammen-setzung dieser Verbindung ist nicht ermittelt.

Eisenoxyd-Salhydramid-Ammoniak, $C_{42}H_{18}N_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Diese Verbindung entsteht aus den Elementen von Salhydramid, Eisenoxyd und Ammoniak unter Abscheidung von Wasser: $C_{42}H_{18}N_2O_6 + Fe_2O_3 + NH_3 = C_{42}H_{18}N_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 3HO$. Ihre rationelle Formel lässt sich nicht mit Sicherheit angeben; es lässt sich als Salhydramid ansehen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch ein Ferrammonium $NH(Fe_2)''$, daher $C_{42}H_{17}[NH(Fe_2)']N_2O_6$. Gerhardt nimmt $2Fe = 3fe$ an, und giebt als rationelle Formel $= C_{42}H_{15}fe_3(NH_3fe)N_2O_6$. Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine Lösung von Sal-hydramid mit soviel Ammoniak, dass Wasser darin keine Fällung verur-sacht, und andererseits eine Lösung von Eisenchlorid mit soviel Wein-steinsäure, dass sie durch einen Ueberschuss von Ammoniak nicht gefällt wird; durch Mischen beider Flüssigkeiten wird eine dunkelrothe Lö-sung erhalten, aus welcher sich nach kurzer Zeit die neue Verbindung als ein orangerother Niederschlag absetzt, der bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit körnig wird. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird sie allmählig zersetzt. In Weingeist löst sie sich mit dunkelrother Farbe; aus dieser Lösung fällt Wasser eine eisenreichere Verbindung, 29,5 Proc. Eisenoxyd enthaltend. Sehr verdünnte kalte Salzsäure lässt sie unverändert; indessen löst sie sich in mit Weingeist verdünnter Salzsäure. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf und giebt mit Ferrocyankalium erst nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau. Wird die salzsaure Lösung erhitzt, so bildet sich Eisenchlorid, Salmiak und Salicylhydrür, welches letztere sich in Tröpfchen ausscheidet. Die Verbindung ist schmelzbar; über $100^\circ C$. erhitzt, giebt sie indessen weisse Dämpfe aus und hinter-lässt zuletzt Kohlenstoffeisen.

Das Kupferoxyd-Salhydramid-Ammoniak, $C_{42}H_{18}N_2O_3 \cdot 3CuO$, kann ebenso wie die Eisenverbindung als $C_{42}H_{17}(NH_3Cu_3)N_2O_6$ oder $C_{42}H_{15}Cu_3(NH_3Cu)N_2O_6$ betrachtet werden. Sie wird durch Vermi-schen einer weingeistigen Lösung von Salhydramid mit einer amonia-kalischen Lösung von essigsauerm Kupferoxyd (essigsauerm Cuprammo-niumoxyd) erhalten. Die grüne Flüssigkeit setzt allmählig atlasglän-zende Schuppen der Kupferverbindung ab und entfärbt sich dabei. Sie sind in Wasser, Weingeist und Alkali unlöslich; aus der Lösung in verdünnten Säuren werden sie bei Neutralisation wieder gefällt. Beim Erwärmen mit concentrirteren Säuren oder Alkalien wird die Verbin-dung allmählig zersetzt und man erhält im ersteren Falle ein Ammo-niumoxydsalz, ein Kupferoxydsalz und Salicylhydrür, im letzteren Falle Ammoniak, Kupferoxyd und salicylignsaures Alkali. Die Verbindung schmilzt beim Erwärmen, bei verstärkter Hitze destillirt ein später

krystallinisch erstarrendes braunes Oel über und zuletzt bleibt nur Kupferoxyd zurück. Schwefelwasserstoff wirkt allmählig zersetzend, indem sich Ammoniumsulfhydrat und Schwefelkupfer bilden.

Chlor und Brom bilden bei Einwirkung auf Salhydramid Substitutionsproducte, welche von Piria¹⁾ untersucht sind.

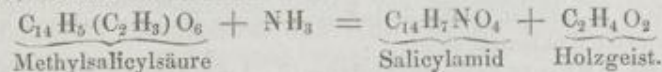
Tribromsalhydramid, Bromosamid, $C_{14}H_5Br_3N_2O_6$, wird aus dem Bromsalicylhydrür, $C_{14}H_5BrO_4$, ganz so dargestellt wie das Chlorsubstitut und ist diesem in seinen Löslichkeitsverhältnissen und Zersetzungen ganz ähnlich.

Trichlorsalhydramid, Chlorazosalicylhydrür, Chlorosamid, $C_{14}H_5Cl_3N_2O_6$, entsteht auf dieselbe Weise aus Chlorsalicylhydrür, $C_{14}H_5ClO_4$, wie das Salhydramid aus dem Salicylhydrür. Wird Chlorsalicylhydrür so lange mit trockenem Ammoniakgas behandelt, als sich noch Wasser bildet, so erhält man schliesslich eine gelbe harzige Masse, die aus absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether umkrystallisirt, irisirende Schuppen der Verbindung giebt. Durch Wasser, worin es unlöslich ist, und wasserhaltigen Alkohol wird es beim Erwärmen allmählig zersetzt, ebenso durch concentrirte Säuren und Alkalien. Die Reactionen sind denjenigen des Salhydramids ganz analog.

Salicylaminsäure.

Salicylamid, Salicyl- und Wasserstoffazotür. Formel: $C_{14}H_7NO_4$. Dieses Amid ist von Cahours²⁾ zuerst dargestellt, später von Muspratt und Hofmann³⁾ und Limpricht⁴⁾ untersucht. Wird die Salicylsäure als einbasische Säure angesehen, so ist das Salicylamid ein primäres Amid: $C_{14}H_5O_4 \left. \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} N$. Betrachtet man die Säure als eine zweibasische, so ist diese Verbindung Salicylaminsäure = $NH_2(C_{14}H_4O_2) \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$ oder $HO.NH_2.C_{14}H_4O_3$.

Zur Darstellung von Salicylamid bringt man Gaultheriaöl (Methylsalicylsäure, s. unter Salicylsäure Salze und Bd. III, S. 404) mit etwa dem sechsfachen Volumen starken Salmiakgeistes unter öfterem Umschütteln zusammen. Man erhält zuletzt eine gelbbraune Lösung, welche beim Abdampfen zur Krystallisation Nadeln von Salicylaminsäure absetzt, die man aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt:

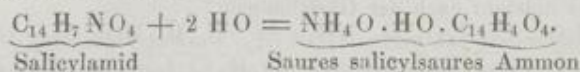


Selbst nach Behandeln mit Thierkohle sind dieselben noch etwas gelb gefärbt, ohne dass jedoch hierdurch ein Einfluss auf das Resultat der Elementaranalyse ausgeübt würde. Durch Erhitzen von saurem salicylsaurem Ammoniak konnte das Salicylamid nicht erhalten werden.

Die Salicylaminsäure reagirt sauer, ist indessen eine so schwache Säure, dass sie sich nicht direct mit Ammoniak zu verbinden, noch aus den Alkalicarbonaten die Kohlensäure auszutreiben vermag. Aus den Lösungen in diesen Flüssigkeiten krystallisirt sie beim Eindampfen unverändert. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Bei vorsichtigem Er-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIX, p. 309. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 349. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 226. — ⁴⁾ Ebendas. Bd. XCVIII, S. 256 u. Bd. XCIX, S. 249.

hitzen schmilzt sie bei 132° C., siedet bei 270° C. und verwandelt sich in einen gewürzhaft riechenden Dampf, welcher sich zu glänzenden Blättchen der Säure verdichtet. Leitet man denselben über glühenden Aetzkalk, so erhält man Ammoniak, Anilin und Phenylalkohol. Rauchende Salpetersäure giebt ein Nitrosubstitut. Concentrirte Säuren und Alkalien bewirken durch Aufnahme von Wasser Umwandlung in saures salicylsaures Ammoniak:



Von den salicylaminsäuren Salzen sind nur wenige dargestellt worden. — Barytsalz, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$, Kalksalz, $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$, Magnesiumsalz, $\text{MgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$ und Strontiansalz, $\text{SrO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$, sind in Wasser löslich und werden durch Behandeln der Säure mit einer Lösung oder Suspension der entsprechenden Oxydhydrate dargestellt. Bei 100° C. getrocknet haben sie die angegebene Zusammensetzung. Beim Eindampfen ihrer Lösung muss die Kohlensäure der Luft abgehalten werden, da dieselbe zersetzend wirkt. — Wird eine Lösung des Barytsalzes mit einer entsprechenden Menge schwefelsaurem Kali oder Natron zersetzt, so wird das salicylsäure Kali oder Natron als strahlig krystallinische Masse erhalten. — Das salicylaminsäure Kupferoxyd, bei 100° C. getrocknet = $\text{CuO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$, wird aus der Lösung eines der vorigen Salze durch essigsäures Kupferoxyd in spangrünen mikroskopischen Nadeln gefällt. — Das salicylaminsäure Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{NO}_3$, über Schwefelsäure getrocknet, wird durch Zersetzung eines löslichen Salicylaminsäure-Salzes mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es bildet einen grauweißen, nicht bemerkbar krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt.

Die Salicylaminsäure ist isomer mit Benzaminsäure (Phenylcarbaminsäure), Anthranilsäure und Nitrotoluol (Schiff¹⁾).

Nitrosalicylaminsäure, Nitrosalicylamid, Anylamid. Dieses von Cahours²⁾ beschriebene Amid ist entsprechend der vorigen Verbindung als $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_2 \text{O}_2$ zu betrachten. Man erhält

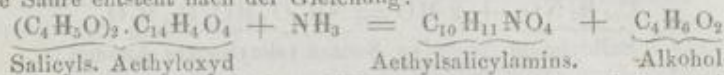
sie auch auf ganz ähnliche Weise aus dem sauren nitrosalicylsauren Methoxyd mittelst Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Holzgeist. Das saure nitrosalicylsäure Methoxyd löst sich indessen in Salmiakgeist viel schwieriger, als das saure salicylsäure Methoxyd, und die Darstellung nimmt daher 2 bis 3 Wochen in Anspruch. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie gelbe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind. Sie lösen sich leicht in Alkalien und werden durch Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung. Beim Erwärmen mit concentrirteren Säuren oder Alkalien wird Ammoniak und Nitrosalicylsäure gebildet.

Salze sind von dieser Säure nicht bekannt.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1857, S. 187. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 352.

Aethylsalicylaminsäure: $C_{18}H_{11}NO_4 = HO.C_{18}H_{10}NO_3 = NH.C_4H_5.C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ O_2 \end{array} \right.$. Lässt man auf neutralen Salicylsäure-Aether

oder besser auf salicylsaures Aethylmethoxyd wässriges Ammoniak in der Kälte einwirken, so erhält man nach einigen Tagen farblose Nadeln der Säure; schon nach einigen Stunden erhält man sie, wenn das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf $100^\circ C.$ erhitzt wird. Die Säure entsteht nach der Gleichung:

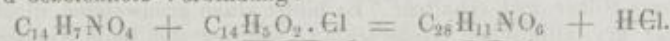


Salicyls. Aethoxyd Aethylsalicylamins. -Alkohol

Sie löst sich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether, und kann aus der Lösung in letzteren in grösseren Krystallen erhalten werden. Sie schmilzt bei $110^\circ C.$, mit Wasser erhitzt aber schon beim Siedepunkte des letzteren, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerer Hitze ist sie sublimirbar. Aus den Lösungen in erwärmter Kalilauge, Salzsäure und Salpetersäure scheidet sich die Aethylsalicylaminsäure beim Erkalten unverändert aus; aus der Lösung in Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Sie wird durch Eisenchlorid roth, durch Kupfervitriol grün gefärbt und durch ammoniakalisches essigsäures Blei gefällt.

Benzoylsalicylaminsäure, Salicylbenzamid: $C_{28}H_{11}NO_6 = HO.C_{28}H_{10}NO_5$ oder $NH.C_{14}H_5O_2.C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ O_2 \end{array} \right.$. Erwärmten

Gerhardt und Chiozza¹⁾ äquivalente Mengen von Salicylaminsäure und Chlorbenzoyl, so erhielten sie die von ihnen als Benzoylsalicylamid bezeichnete Verbindung:



Salicylaminsäure Chlorbenzoyl Benzoylsalicylamins.

Auf dieselbe Weise ist sie auch von Limpricht (a. a. O.) dargestellt worden. Sobald die Masse nach der Reaction krystallinisch geworden ist, was durch einige Tropfen Alkohol oder Aether befördert werden kann, wird sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält beim Erkalten feine verfilzte Nadeln, die sich in den fixen Alkalien mit gelber Farbe lösen, von denselben jedoch leicht in Benzoesäure und Salicylaminsäure zersetzt werden. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Eindampfen unveränderte Substanz; dieselbe kann auch durch stärkere Säuren daraus gefällt werden. Die Säure schmilzt leicht und wird erst nach einiger Zeit wieder fest. Benzoylchlorid bildet damit eine nicht näher untersuchte krystallinische Verbindung, welche leicht zersetzbar ist. — Das Silbersalz dieser Säure, $AgO.C_{28}H_{10}NO_5$, wird durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mittelst salpetersaurem Silberoxyd als ein gelber Niederschlag erhalten; ebenso das Bleisalz mittelst Bleizuckerlösung; das durch Kupfervitriol gefällte Kupfersalz ist hellblau. Nur das Silbersalz ist von Gerhardt und Chiozza analysirt worden. Durch Chlorbenzoyl wird es unter Erwärmung angegriffen, es bildet sich Chlorsilber und eine harzige Substanz.

Cumylsalicylaminsäure, Cumylsalicylamid von Ger-

¹⁾ Compt. rend. T. XXXVII, p. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, p. 296.

Kardt und Chiozza (a. a. O.), $C_{34}H_{17}NO_6 = HO \cdot C_{34}H_{16}NO_5 = NH \cdot (C_{20}H_4O_2)(C_{14}H_4O_2)''$ } O_2 , wird ähnlich wie die vorige Verbindung aus Salicylaminssäure und Chlorecumyl dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie haarfeine Nadeln, die sich ähnlich wie die vorige Verbindung verhalten.

Salicylimid.

Amid der Salicylsäure, $C_{14}H_5NO_2$; es ist ein secundäres Amid, das zweibasische Radical $C_{14}H_4O_2$ enthaltend, seine Formel daher: $C_{14}H_4O_2''$ } N. Dieses Salicylimid (nicht zu verwechseln mit dem früher auch so benannten Salhydramid) entsteht aus der Salicylaminssäure durch Ausscheidung von Wasser: $C_{14}H_7NO_4 = C_{14}H_5N_2 + 2HO$ (Limpricht a. a. O.).

Wird Salicylaminssäure so lange auf etwa 270° C. erhalten, bis ungefähr ein Viertel der Substanz sich verflüchtigt hat und die in der rückständigen Masse noch befindliche Säure durch kalten Alkohol ausgezogen, so erhält man gelbe mikroskopische Nadeln von Salicylimid. Sie sind unlöslich in heissem Wasser und sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Aus der gelben Lösung in ammoniakalischem Alkohol setzt es sich beim Verdunsten unverändert ab. Diese Lösung wird durch essigsäures Blei weiss, durch Silbersalpeter gelblich, durch Kupfervitriol grünlich gefällt und durch Eisenchlorid roth gefärbt. Das Salicylimid schmilzt bei 200° C. noch nicht.

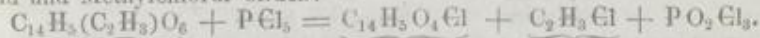
Benzoylsalicylimid, $C_{28}H_9NO_4 = N \cdot (C_{14}H_5O_2)(C_{14}H_4O_2)''$, wird ebenso aus der Benzoylsalicylaminssäure dargestellt, wie das Salicylimid aus der Salicylaminssäure. Es löst sich in etwa 1000 Thln. heissen Alkohols und krystallisirt daraus in kleinen gelblichen Nadeln. *Sf.*

Salicylamidsäure, Salicylaminssäure s. S. 68.

Salicylbenzoyl s. Benzosalicyl unter Salicylige Säure S. 75.

Salicylbromid, Salicylbromür s. unter Bromsalicylige Säure bei salicylige Säure, Abkömmlinge S. 76.

Salicylchlorid, Salicylchlorür, $C_{14}H_5O_4 \cdot Cl$. Dieses Chlorür von Salicyl, isomer mit dem Chorsalicylhydrür [$C_{14}(H_4Cl)O_4 \cdot H$], wurde von Gerhardt¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Methylsalicylsäure erhalten, wobei sich zugleich Phosphoroxychlorid und Methylchlorür bilden:



Methylsalicylsäure Salicylchlorür Methylchlorür

Da das Salicylchlorür nicht unzersetzt flüchtig ist, so muss das Product der Reaction zur Entfernung des Phosphoroxychlorids einige Zeit bei 160° C. erhalten werden. Es bleibt dann eine gelbliche, ölige, rauchende Flüssigkeit zurück, welche mit Wasser unter Erhitzung Salzsäure und Salicylsäure, mit Alkohol Salzsäure und Aethylsalicylsäure

¹⁾ Compt. rend., T. XXXVIII, p. 24.

bildet. Beim Erhitzen bildet sich als Hauptproduct eine rauchende Flüssigkeit, welche das Chlorür der Chlorbenzoesäure ist. *Sf.*

Salicylhydrür, syn. salicylige Säure.

Salicylid s. Salicylsäureanhydrid.

Salicylige Säure, Spiräaöl, Spirige Säure, Spiroylige Säure, Salicylwasserstoff, Salicylhydrür, Salicylaldehyd, Salicylol. Formel: $C_{14}H_6O_4$ (isomer mit Benzoësäurehydrat). Man betrachtet diese Verbindung entweder als salicylige Säure oder Salicyloxyhydrat = $HO.C_{14}H_5O_3$ oder als Aldehyd der als einbasisch angenommenen Salicylsäure = $C_{14}H_5O_4.H$.

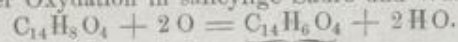
Das Salicylhydrür wurde zuerst von Pagenstecher ¹⁾ (1832) aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* dargestellt und wurde auch später in anderen krautartigen Spiräen (*Sp. digitata*, *lobata* und *filipendula*) nachgewiesen²⁾. In den staudigen und strauchartigen Spiräen findet es sich nicht. — Wicke ³⁾ hat es ferner in der Wurzel einer Synanthere der *Crepis foetida* in bedeutender Quantität nachgewiesen. Es findet sich in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* (Liebig, Schweitzer).

Zur Darstellung der salicyligen Säure aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* destillirt Pagenstecher die getrockneten Blüthen mit dem gleichen Gewicht Wasser. Das mit Kalkwasser gesättigte Destillat wird auf $\frac{1}{3}$ abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, und von neuem destillirt, das Destillat ein drittes Mal umdestillirt, und die Flüssigkeit von dem auf dem Boden der Vorlage befindlichen Oele abgehoben. Nach Ettling ⁴⁾ enthält dieses Oel neben salicyliger Säure noch einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff und eine camphorartige Substanz, von welchen das Salicylhydrür mittelst Krytallisation bei -18° bis 20° C. getrennt werden kann.

Einfacher ist die Vorschrift von Löwig und Weidmann ⁵⁾, wonach man das erste Destillat mehrmals mit Aether schüttelt, die ätherische Lösung mit Kalilauge behandelt, die alkalische Lösung von salicylignsaurem Kali mit Phosphorsäure sättigt und durch Destillation das Salicylhydrür gewinnt. Hierbei wird indessen ein Theil des Salicylhydrürs in Salicylsäure verwandelt, welche zuletzt in Nadeln sublimirt.

Diese Vorschrift ist von Löwig ⁶⁾ dahin abgeändert worden, dass man das mit Kali oder Potasche neutralisirte Destillat unter Abhaltung der Luft bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt.

Eine bessere Ausbeute als die Spiriäblüthen giebt das Saligenin welches bei der Oxydation in salicylige Säure und Wasser zerfällt:



Saligenin Salicylige Säure

Statt dessen nimmt man am besten sogleich das Salicin (Piria) oder das Weidenrindenextract der Pharmacopöen ⁷⁾. Man mischt 3 Thle. Salicin innig mit ebensoviel saurem chromsauren Kali und giebt das Gemenge

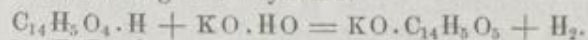
¹⁾ Buchner's Repertor. Bd. LI, S. 337 u. Bd. LXI, S. 364. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII S. 275. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 374. — ⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 241. — ⁵⁾ Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 57. — ⁶⁾ Dessen Lehrb. Bd. II, S. 747. — ⁷⁾ Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 121.

mit 20 Thln. Wasser in eine tubulirte Retorte. Fügt man nun allmählig $4\frac{1}{2}$ Thl. concentrirte Schwefelsäure zuvor mit der dreifachen Wassermenge verdünnt zu, so findet bald Reaction unter Entwicklung von Kohlensäure statt und die Flüssigkeit färbt sich grün. Nach beendigter Gasentwicklung wird der Inhalt der Retorte erwärmt und so lange abdestillirt, als Oeltröpfchen mit übergehen. In der Vorlage sammelt sich der grösste Theil der salicyligen Säure auf dem Boden an; aus der darüber befindlichen wässerigen Lösung, welche als Zersetzungsproduct des neben Saligenin aus dem Salicin entstehenden Zuckers auch Ameisensäure enthält, kann das Salicylhydrür durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden. Auch kann man aus dieser Lösung den grössten Theil des Salicylhydrürs durch Sättigen mit Kochsalz ausscheiden (Schiff). Der Rückstand in der Retorte besteht aus Chromalaun und einer wahrscheinlich durch secundäre Reaction entstandenen harzigen Substanz. Ettlring erhielt aus 250 Grm. Salicin etwa 60 Grm. salicylige Säure, die Theorie verlangt 147 Grm. — Bei Anwendung von Weidenrindenextract ist das Verfahren das gleiche.

Nachdem das Präparat durch Binden an ein Alkali und Destilliren der concentrirten Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt worden, wird es über Chlorcalcium rectificirt.

Man erhält auf diese Weise eine farblose, an der Luft indessen bald braunroth werdende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und bittermandelölähnlichem aber rauchartigem Geruch, welche bei 182° bis 185° C. (Ettlring), bei 196° C. (Piria) siedet und farblos übergeht. Sie besitzt bei $13^{\circ},5$ C. ein specif. Gewicht von 1,175; das specif. Gewicht ihres Dampfes ist = 4,276 (Piria). — In Alkohol und Wasser ist sie löslich. Die Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht; sie giebt, nach Dolfuss, noch bei 572000facher Verdünnung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die salicylige Säure brennt mit russender Flamme; bei -18° bis 20° C. wird sie fest und bildet dann grössere Krystalle.

Eine Reihe von Umsetzungen weisen darauf hin, die salicylige Säure in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehend zu betrachten, wie die acetylige Säure (Aldehyd) zur Essigsäure. Ihre Entstehungsweise aus dem Saligenin, welches als der Alkohol der Salicylgruppe betrachtet wird, ist schon ganz ähnlich der Darstellung des Aldehyds aus dem Weingeist; und sie wird deshalb als Salicylaldehyd, $C_{14}H_5O_4.H$, angesehen. Demnach verwandelt sie sich beim Erhitzen mit Kali unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure:



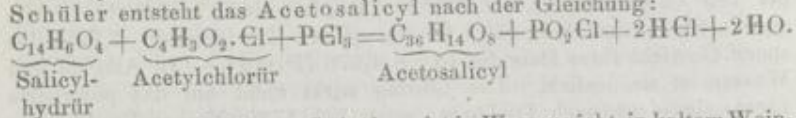
Salicylhydrür

Salicylsaures Kali

Ebenso durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure; sie verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien; sie reducirt in alkalischer Lösung das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, indem sich der Sauerstoff des Oxyds mit der salicyligen Säure zu Salicylsäure verbindet; sie reducirt Silber und Platin aus ihren Salzen, besonders beim Erwärmen; alles Reactionen, welche die salicylige Säure als Aldehyd charakterisiren. — Von anderen Zersetzungsproducten sind noch zu erwähnen: die Substitute, welche Chlor, Brom, Jod und starke Salpetersäure geben (s. unten); das Zersetzungsproduct mit Ammoniak oder Ammoniumsulfhydrat (s. Salhydramid S. 65). Beim Behandeln mit

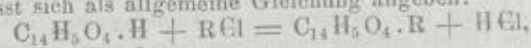
rauchender Salpetersäure giebt sie Kohlensäure und Pikrinsäure. — Salpeterschwefelsäure bildet ein Gemenge verschiedener Nitrosubstanzen. Wird der Dampf der salicyligen Säure über glühendes Platin, Aetzkalk oder Aetzbaryt geleitet, so sammelt sich eine harzige Substanz in der Vorlage. — Der Rückstand von der Erhitzung mit Aetzkalk oder Baryt giebt mit Wasser destillirt ein Oel, welches zu Nadeln erstarrt und dem Benzin ähnlich riecht. Chlorsaures Kali und Salzsäure bildet Perchlorchinon (Chloranil). (Siehe ferner: Salicylignsaures Kali und salicylignsaures Kupferoxyd.)

Die Einwirkung des Chloracetyls auf salicylige Säure ist von Cahours¹⁾ und von Schüler²⁾ gleichzeitig aber mit nicht übereinstimmenden Resultaten untersucht worden. Wird, nach Schüler, eine Mischung von salicyliger Säure mit Chloracetyl und einigen Tropfen Wasser versetzt, so geht die Farbe der Flüssigkeit von grün und roth ins Braune über und auf weiteren Zusatz von Wasser scheidet sich die salicylige Säure ab. Werden beide Substanzen zusammen erhitzt, so entsteht eine schmierige braune Masse, aus welcher Weingeist nichts Krystallinisches auszieht. Fügt man indessen zu einer Mischung beider Substanzen einige Tropfen Phosphorchlorür oder etwas phosphorige Säure, so tritt im ersten Falle sogleich, im letzteren viel langsamer, Bildung von Krystallen ein. Die aus heissem Weingeist umkrystallisirte Verbindung bildet lange weisse Nadeln. Diese sind Acetosalicyl $C_{16}H_{14}O_8$ oder $C_{18}H_7O_4 = C_{14}H_4O_2 \cdot C_4H_3O_2$. Nach Schüler entsteht das Acetosalicyl nach der Gleichung:



Das Acetosalicyl, von Schüler, ist in Wasser nicht, in kaltem Weingeist schwer, in Aether und heissem Weingeist leicht löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lassen es intact. Die weingeistige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine violette Färbung. Warme concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Chlorzinklösung lösen das Acetosalicyl unter Bildung von salicyliger Säure; die mit Baryt gesättigte Flüssigkeit giebt die Reaction mit Eisenchlorid. Chromsäure bildet ebenfalls salicylige Säure. Concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure. Salzsäure und chlorsaures Kali bilden ein gechlortes Chinon (kein Chloranil). Phosphorchlorür ist ohne Einwirkung.

Cahours³⁾ erhielt aus Salicylwasserstoff und (unreinem?) Chloracetyl eine Verbindung, welche er auch Acetosalicyl nennt, die nach ihm ähnliche Eigenschaften, wie das Acetosalicyl von Schüler hat, aber eine andere Zusammensetzung. Er hat weiter noch eine Reihe dem Acetosalicyl analoger neutraler Verbindungen dargestellt durch Einwirkung der entsprechenden Chloride auf salicylige Säure. Für ihre Bildung lässt sich als allgemeine Gleichung angeben:



Salicylhydrür

Diese Verbindungen, in denen R Acetyl, Benzoyl und andere

¹⁾ Compt. rend. T. XLIV, p. 1252. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 250. — ³⁾ Compt. rend. T. XLIV, p. 1252; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LII, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, p. 312.

Radiale bezeichnet, lassen sich betrachten entweder als Radicalsalyllure $C_{14}H_5O_4 \cdot R$ oder als salicylige saure Radicaloxyde $RO \cdot C_{14}H_5O_3$.

Acetosallyll, $C_{18}H_9O_6 = C_{14}H_5O_4 \cdot C_4H_5O_2$, isomer mit Cumarsäure und mit wasserfreier Benzö-Essigsäure. — Gleiche Volume Sallyllhydrür und Chloracetyl mischen sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne auf einander einzuwirken. Wird jedoch das Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf $100^\circ C$. erhitzt, so verdickt es sich, und entwickelt reichlich Salzsäuregas. Bei langsamer Abkühlung gesteht der Inhalt des Rohrs zu einer aus langen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche, zwischen Löschpapier ausgepresst und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen farblos erhalten werden können. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol und in Aether nur wenig löslich. Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure entstehen gut krystallisirende Substitutionsproducte. Die Verbindung ist sublimirbar und so stabil, dass sie bei dunkeler Rothguth über Aetzbaryt destillirt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Anisallyll: $C_{20}H_{12}O_8 = C_{14}H_5O_4 \cdot C_6H_7O_4$. Das Anisylchlorür, $C_{16}H_7O_4 \cdot Cl$, wirkt ebenfalls erst bei erhöhter Temperatur auf das Sallyllhydrür ein und giebt zur Entstehung einer krystallinischen Verbindung Veranlassung, welche, wie das Acetosallyll gereinigt, in farblosen, durchscheinenden, leicht zerreiblichen Prismen erhalten wird. Dieselben sind kaum in Wasser, ziemlich in Alkohol und Aether löslich. Längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge verändert die Verbindung nicht.

Benzosallyll, $C_{28}H_{10}O_6 = C_{14}H_5O_4 \cdot C_{14}H_5O_2$, isomer mit Benzösaureanhydrid. Diese Verbindung ist das am längsten bekannte Glied der ganzen Reihe. Es wurde nämlich bereits von Ettling¹⁾ neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des salicyligen Kupferoxyds erhalten und als Parasallyll oder Spirin beschrieben. Aus dem dickflüssigen Product der Destillation des salicyligen Kupferoxyds setzt sich die Verbindung krystallinisch ab; das noch in der öligen Flüssigkeit (Sallyllhydrür, Phenylhydrat) Gelöste, bleibt beim Schütteln mit Kalilauge in weissen Flocken zurück. — Cahours hatte schon früher²⁾ gezeigt, dass das Product der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Sallyllhydrür mit Ettling's Parasallyll identisch sei, und seine neuere Untersuchung hat seine früheren Angaben bestätigt.

Das Benzosallyll ist in Wasser unlöslich, löst sich indessen in Alkohol und in Aether, woraus es in vierseitigen Prismen anschießt. Es schmilzt bei $124^\circ C$. und sublimirt bei $180^\circ C$.; die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Alkalien und Schwefelsäure lassen es unverändert; rauchende Salpetersäure bildet Pikrinsäure; Chlor und Brom lassen krystallinische Verbindungen entstehen.

Cumosallyll, $C_{34}H_{16}O_6 = C_{14}H_5O_4 \cdot C_{20}H_{11}O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Cumylchlorür $C_{20}H_{11}O_2 \cdot Cl$ auf Sallyllhydrür bei $100^\circ C$. und wird wie die vorhergehenden Verbindungen gereinigt. Das Cumosallyll ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser; löslicher ist es in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Es

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 77. — ²⁾ Compt. rend. T. XXXII, p. 62.

schmilzt zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Selbst Schmelzen mit Aetzkalken bewirkt keine Zersetzung. — Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure bilden krystallinische Substitute.

Cyanosalicyl, $C_{16}H_5NO_4 = C_{14}H_5O_4 \cdot Cy$, isomer mit Isatin. — Lässt man Bromcyan in alkoholischer Lösung auf salicylignsaures Kali reagiren, so setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Bromkalium ab und der Alkohol hinterlässt beim Eindunsten krystallinische Blättchen von Cyanosalicyl. Die Verbindung verhält sich wie eine schwache Base und ist fähig sich mit Säuren zu verbinden.

Succinosalicyl wird bei Einwirkung von Succinylchlorür auf Salicylhydrür in Nadeln krystallisirt erhalten. Aetzkali wirkt ebenfalls nicht verändernd darauf ein.

Tolusalicyl, $C_{20}H_{12}O_6 = C_{14}H_5O_4 \cdot C_6H_7O_2$. Toluylchlorür, $C_6H_7O_2 \cdot Cl$, wirkt bei $100^\circ C.$ unter Salzsäureentwicklung heftig auf Salicylhydrür ein und bildet eine braune Krystallmasse, welche man zwischen Löschpapier auspresst, erst mit Kalilauge dann mit heissem Wasser auszieht und den Rückstand mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten der alkoholischen Lösung kann das Tolusalicyl in grossen Krystallen erhalten werden. In Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse und Stabilität gleicht es ganz den übrigen Verbindungen. — Es bildet krystallisirte Chlor-, Brom- und Nitro-Substitute.

Bei Einwirkung von Anilin auf salicylige Säure erhielt Schischkoff¹⁾ das Salicylanilid, $C_{26}H_{11}NO_2 = C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - 2HO$, in gelben, bei $100^\circ C.$, schmelzenden Krystallen, die sich leicht in Alkohol lösen und durch Säuren und Alkalien in salicylige Säure und Anilin zersetzt werden. Die Verbindung ist mit Benzanilid isomer.

Abkömmlinge der salicyligen Säure.

Bromsalicylige Säure, $C_{14}H_5BrO_4 = C_{14}H_4BrO_4 \cdot H$; früher für Salicylbromür, $C_{14}H_5O_4 \cdot Br$, gehalten. — Bringt man Brom mit Salicylhydrür zusammen, so erwärmt sich das Gemenge, es entweicht Bromwasserstoffgas und man erhält eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von bromsalicyliger Säure; am besten wendet man hierbei Bromdampf an, welcher mit dem Salicylhydrür geschüttelt wird²⁾. Beide Substanzen können auch in weingeistiger Lösung zusammengebracht und diese dann mit Wasser verdünnt werden³⁾. Die Eigenschaft der Säure, in Wasser kaum löslich zu sein, kann auch zur Darstellung derselben benutzt werden, indem man sie aus der wässerigen Lösung der salicyligen Säure mittelst Brom ausfällt. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether löslich und krystallisirt daraus in verfilzten farblosen oder gelblichen Nadeln, die dem quadratischen Systeme angehören, einen benzoëartigen Geruch besitzen, schmelzbar und sublimirbar sind und auch mit den Wasserdämpfen unzersetzt übergehen. — Mit zweifach-schwefligsaurem Kali und Natron bildet sie in Wasser leicht lös-

¹⁾ Compt. rend. T. XLV, p. 272. — ²⁾ Löwig und Löwig u. Weidmann a. a. O. — Piria, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 171. — ³⁾ Heerlein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 65.

liche krystallisirbare Verbindungen, welche durch Säuren oder beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zersetzt werden (Bertagnini a. a. O.). Die Säure kann sich mit Basen zu Salzen verbinden. Die bromsalicylignsauren Alkalien sind in Wasser schwerer löslich als die salicylignsauren.

Aus der heissen mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von bromsalicyliger Säure fällt Schwefelwasserstoff Bromthiosalicol (Schwefelbromsalicyl), $C_{14}H_3BrO_2S_2$, als einen braunen unkrystallinischen Körper, der in Wasser unlöslich, in Weingeist löslich ist, und welchen man daher durch Fällung der weingeistigen Lösung durch Wasser reinigen kann. Auch in Alkalien ist er löslich. — Er schmilzt etwas über $100^{\circ} C.$, ist indessen nicht sublimirbar, sondern giebt schwefelhaltige Zersetzungsproducte.

Bibromsalicylige Säure, $C_{14}H_4Br_2O_4 = C_{14}H_3Br_2O_4.H$, entsteht, nach Heerlein, beim Behandeln von Bromsalicylhydrür mit überschüssigem Brom, oder neben der bromsalicyligen Säure bei Darstellung derselben mittelst einer Lösung von salicyliger Säure, welcher man Brom zufügt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbt. Aus der alkoholischen Lösung der krystallinischen Masse erhält man als erste Krystallisation lange gelbe Nadeln des quadratischen Systems, von ähnlichem Geruch wie die vorige Verbindung und schon bei der Temperatur des siedenden Wassers schmelzend. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich indessen in Alkohol, Aether und in den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden, womit sie lösliche Salze zu bilden vermag. Das bibromsalicylignsaure Kali zersetzt sich noch vor dem Glühen unter Feuererscheinung.

Bibromthiosalicol in Verbindung mit Schwefelwasserstoff $= C_{14}H_4Br_2O_2S_2 + 2HS$ fällt nieder, wenn eine schwach ammoniakalische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von bibromsalicyliger Säure durch Wasser gefällt wird. In seinem Aussehen und Verhalten ist es dem Bromthiosalicol ganz ähnlich.

Tribromsalicylige Säure: $C_{14}H_3Br_3O_4 = C_{14}H_2Br_3O_4.H$. Behandelten Löwig und Weidmann geschmolzenes Bibromsalicylhydrür unter steter Erwärmung und im directen Sonnenlicht mit überschüssigem Brom, so erhielten sie eine in Weingeist und Aether schwer, in Wasser und Alkalien nicht lösliche Verbindung, mit welcher auch keine Salze erhalten werden konnten. Es wurde ein Bromgehalt von 67,12 Proc. gefunden, während die Verbindung $C_{14}H_3Br_3O_4 = 68,4$ Proc. verlangt. Der gefundene Kohlenstoff differirt indessen gegen die Berechnung um $+ 4,3$ Proc.

Chlorsalicylige Säure, $C_{14}H_4ClO_4.H$, isomer mit Salicylchlorür und zuerst damit verwechselt. — Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Salicylhydrür erhielt Löwig ¹⁾ eine feste gelbe Substanz, welche sich in Alkohol löst und daraus in weissen Blättchen krystallisirt. Zugleich entwickelt sich Salzsäuregas. Die Verbindung kann auch erhalten werden, indem durch die wässrige Lösung von salicyliger Säure Chlorgas geleitet wird. Da sie sich in Wasser nicht löst, scheidet sie sich in diesem Falle sogleich aus. In Weingeist und Aether ist sie löslich. — Die Verbindung schmilzt schon unter $100^{\circ} C.$ und sublimirt in perl-

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 398.

mutterglänzenden Tafeln, ähnlich dem Cholestearin. Sie hat einen pfefferähnlichen Geschmack und einen an Blausäure erinnernden aromatischen Geruch. Sie brennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Durch Ammoniak wird sie in Trichlorsalhydramid (s. dieses S. 68) verwandelt. — Aus der Lösung in Kalilauge oder Schwefelsäure kann sie durch Neutralisation, aus letzterer auch durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt werden.

Von den Salzen der chlorsalicyligen Säure sind nur wenige untersucht.

Der chlorsalicylignsaure Baryt, nach Piria $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{ClO}_3 + 2\text{HO}$, wird durch Zersetzung eines Alkalisalzes durch Chlorbarium als gelbes Krystallpulver erhalten, welches sein Wasser bei 100°C . verliert. Wird durch eine Lösung der Säure in überschüssigem warmen Barytwasser Kohlensäure geleitet, so erhält man glänzende Blättchen einer Verbindung von doppelt-kohlensaurem mit chlorsalicylignsaurem Baryt, welche nach der Formel $(\text{BaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_4) + \text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{ClO}_3$ zusammengesetzt betrachtet werden können¹⁾. Eine Verbindung des Chlorsalicylhydrürs mit zweifach-schweflignsaurem Kali oder Ammoniak scheidet sich aus der warm gesättigten Lösung in Krystallen aus²⁾.

Das chlorsalicylignsaure Bleioxyd ist ein gelber Niederschlag.

Das chlorsalicylignsaure Kali krystallisirt aus der gesättigten gelben Lösung der Säure in heisser Kalilauge in rothen, concentrisch vereinigten, in Weingeist unlöslichen Schuppen, welche sich beim Erhitzen noch vor dem Glühen unter Feuererscheinung zersetzen (Löwig, Piria).

Das chlorsalicylignsaure Kupferoxyd bildet einen grünlichen Niederschlag.

Bichlorsalicylige Säure: $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{C}_{14}\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}$. Wird chlorsalicylige Säure mit überschüssigem Chlorwasser behandelt, so geht deren Farbe durch Gelb und Roth ins Schwarzbraune über. Sobald keine Reaction mehr stattfindet, zieht man mit Aether aus; beim Verdunsten des Auszugs erhält man Krystalle von chlorsalicyliger Säure und eine rothe, dickflüssige, stechend riechende Substanz, welche durch Auflösen in Alkohol oder Aether, worin sie leicht löslich ist, gereinigt, die bichlorsalicylige Säure bildet. In Wasser ist sie kaum löslich, hingegen in Kalilauge, weniger in Barytwasser mit dunkelrother Farbe (Löwig a. a. O.).

Jodsalicylige Säure. Bringt man salicylige Säure mit Jod zusammen, so wird letzteres aufgelöst, ohne dass sich jedoch ein Substitut bildet. Destillirt man hingegen chlorsalicylige Säure mit Jodkalium, so erhält man in der Vorlage eine dunkelbraune, leicht schmelzbare Masse, welche sich gegen Lösungsmittel und Reagentien wie die brom- oder chlorsalicylige Säure verhält und daher von Löwig für jodsalicylige Säure gehalten wird.

Nitrosalicylige Säure, Nitrosalicylhydrür, Nitrospiroylsäure, Nitrosalicylid, $\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 = \text{C}_{14}(\text{H}_4 \cdot \text{NO}_4)\text{O}_4 \cdot \text{H}$, isomer mit Nitrobenzoësäure. — Diese Verbindung wird erhalten, indem man Salicylhydrür in mässig concentrirter Salpetersäure in der

¹⁾ Löwig u. Weidmann, Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 63.

²⁾ Bertagnini, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 196.

Wärme auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich in Krystallen aus (Löwig und Weidmann). Dieselben sind in Wasser unlöslich, hingegen löslich in Weingeist und Aether, woraus die Säure in gelben Nadeln anschießt. Sie ist leicht schmelzbar und zum Theil unzersetzt sublimirbar, fast geruchlos und von kratzendem Nachgeschmack. Ihre Lösung färbt thierische und pflanzliche Gewebe gelb.

Wird die Säure mit Kalium schwach erwärmt, so tritt heftige Reaction ein; im Rückstande findet sich Kohlensäure- und Salicyligsäure-Salz. — Aus der mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat behandelten weingeistigen Lösung fällt Salzsäure eine harzige Substanz, welche etwa 34 Proc. Schwefel enthält (Heerlein).

Nach Bertagnini verbindet sie sich auch mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien. Die Natronverbindung setzt sich aus der heiss bereiteten Lösung beim Erkalten in goldgelben Nadeln ab, welche nicht in Weingeist, wohl aber in Wasser löslich sind. Die Kaliverbindung ist noch viel löslicher. Die Ammoniumverbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Säure giebt mit Salzbasen die nitrosalicyligsauren Salze, gelbe oder rothgelbe Salze, welche sich mit gleicher Farbe in Wasser lösen. Beim Erhitzen explodiren sie. Die nitrosalicyligsauren Alkalien werden direct durch Auflösen der Säure in dem betreffenden Alkali erhalten. Das Kali- und Natronsalz krystallisirt in feinen Nadeln; die blutrothe Lösung des Ammoniumsalzes liefert einen unkrystallinischen Rückstand. — Das auf gleiche Weise darstellbare Barytsalz krystallisirt in Blättchen, welche nach der Formel $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4) \cdot \text{O}_3$ zusammengesetzt sind. Aus seiner wässrigen Lösung fällt essigsaures Blei ein gelbes basisches Bleisalz von der Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4) \cdot \text{O}_3 + 8\text{PbO}$. Kupfersalze bewirken eine hellgrüne Fällung; Eisenoxydsalze eine rothe Färbung.

Salicylige Säure mit zweifach-schwefligsauren Alkalien.

Für die Aldehydnatur der salicyligen Säure spricht unter Anderem auch der Umstand, dass sie sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu verbinden vermag. Die betreffenden Verbindungen der Substitute sind bereits bei jedem einzelnen Derivat besprochen worden und es folgen hier nur noch die Angaben, welche wir Bertagnini über die desfalligen Verbindungen des Salicylhydrürs selbst verdanken.

Das zweifach-schwefligsaure Salicyligsäure-Kali, $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{HO}$, wird erhalten entweder indem man Salicylhydrür mit einer ziemlich concentrirten Lösung des sauren Sulfits schüttelt, oder indem man in eine Lösung von salicyligsaurem Kali bei 40° bis 50° C. so lange Schwefligsäuregas einleitet, bis sie stark danach riecht. Im ersten Falle geseht das Ganze zu einer weissen Krystallmasse, im zweiten krystallisirt ein Theil des Salzes beim Erkalten, der Rest kann durch Eindunsten in gelinder Wärme erhalten werden. Aus heissem Weingeist umkrystallisirt, erhält man weisse glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen schweflige und salicylige Säure entwickeln und neutrales schwefligsaures Kali hinterlassen. Die Lösung in Wasser und mässig concentrirter Säure zersetzt sich beim Erhitzen; die in Alkalien und deren Carbonaten schon in der Kälte unter Gelbfärbung und Bildung von Salicyligsäure-Salzen. Chlor und Brom bilden Substitute des Salicylhydrürs.

Das zweifach-schweflgsaure Salicylgsäure-Natron, $\text{NaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4 + \text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{HO}$, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kalisalz und wird auf gleiche Weise dargestellt. Die Verbindung ist in Wasser und warmem Weingeist löslich; letztere Lösung erleidet theilweise Zersetzung.

Die Ammoniumoxydverbindung entsteht beim Schütteln von zweifach-schweflgsaurem Ammoniak mit Salicylhydrür als eine ölige, später erstarrende Masse, welche aus der wässerigen Lösung in Nadeln krystallisirt. Der Luft ausgesetzt, gehen dieselben in eine harzige Masse über. *Sf.*

Salicylgsaure Salze. Salicylure, Salicylgsäure-salze oder Salicylmetalle. Die salicylige Säure geht mit den Metalloxyden Verbindungen ein, die man, je nachdem man die erstere als salicylige Säure oder als Salicylwasserstoff betrachtet, als salicylgsaure Salze oder als Salicylmetalle anzusehen hat.

Die salicylgsauren Alkalien sind leicht löslich, die alkalischen Erdsalze schwer löslich, die der schweren Metalle meist fast unlöslich. Einzelne halten Krystallwasser; die löslichen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Im feuchten Zustande zersetzen sie sich leicht, wobei ein Zersetzungsproduct von Rosengeruch entsteht. Eine verdünnte zersetzte Lösung von salicylgsaurem Kali ist zur Ersetzung des Rosenwassers vorgeschlagen worden. — Die normalen Salze haben die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{MO}_4 = \text{MO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ oder $\text{M} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$.

Salicylgsaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$. Salicylige Säure mit starkem Salmiakgeist geschüttelt, verwandelt sich in eine gelbe Krystallmasse, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt, concentrisch gruppirte Nadeln des Ammoniumsalzes giebt. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich; bei 115°C . schmilzt es und ist ohne Zersetzung sublimirbar. In weingeistiger Lösung mit Ammoniak behandelt, bildet es Salhydramid. An trockener Luft giebt das Salz Ammoniak ab, in feuchter Luft zersetzt es sich wie das Kalisalz. Durch doppelte gegenseitige Zersetzung bildet es andere Salicylgsäure-Salze.

Salicylgsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{HO}$. Aus salicyliger Säure und Barytwasser oder durch gegenseitige Zersetzung dargestellt, bildet es gelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig lösen, mehr in kochendem. Es enthält 8,7 Proc. Krystallwasser, welche bei 160°C . entweichen.

Salicylgsaures Bleioxyd, basisches: $\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 + \text{PbO}$. Ammoniakalisches Bleiacetat fällt aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung der Säure gelbe Flocken, welche in der Flüssigkeit körnig krystallinisch werden.

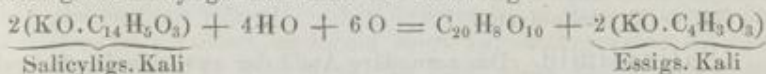
Das neutrale Salz scheint sich bei Digestion von Bleioxydhydrat mit der wässerigen Säure zu bilden. Es sind gelbe glänzende Blättchen.

Salicylgsaures Eisenoxyd. Eisenchlorid giebt selbst noch bei 572000facher Verdünnung mit der salicyligen Säure und ihren Salzen die schon mehrfach erwähnte violette Färbung; an der Luft verschwindet sie allmählig.

Salicylgsaures Eisenoxydul. Eisenchlorür giebt mit dem Ammoniumsalz einen violetten Niederschlag.

Salicylgsaurer Kalk. Wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich wie dieses.

Salicylignsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$. Sättigt man Kalilauge mit Salicylhydrür oder giebt man zur gesättigten Lösung von Salicylhydrür in 50procentigem Weingeist Kalilauge, so erstarrt das Ganze krystallinisch; ebenso wenn man Kalium in Salicylhydrür auflöst, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol erhält man gelbe, glänzende, quadratische Tafeln, welche zwei Aequivalente oder 10,17 Proc. Krystallwasser enthalten, das, nach Ettling, bei 120°C . vollständig entweicht, während Piria es nur unter partieller Zersetzung des Salzes entfernen konnte. Das Salz besitzt alkalische Reaction. — Man muss es möglichst schnell von Feuchtigkeit befreien, da es sonst sehr leicht Sauerstoff aufzunehmen vermag, wobei sich zuerst grüne Flocken bilden, welche bald schwarz werden. Zuletzt erhält das Salz ein kohleähnliches Ansehen. Wasser zieht aus der schwarzen Masse essigsäures Kali aus, während ein sammetschwarzes, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver zurückbleibt, welches von Piria Melansäure genannt wurde. Als deren Zusammensetzung nimmt er $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{O}_{10}$ an, und giebt für die Zersetzung des salicylignsauren Kalis die Gleichung:



Salicyligns. Kali

Essigs. Kali

Die Melansäure ist in Alkohol, Aether und Alkalien löslich; sie zersetzt die Carbonate der letzteren. Aus der Lösung des melansäuren Ammoniaks fällt salpetersäures Silberoxyd ein schwarzes Silbersalz¹⁾.

Das salicylignsaure Kali ist in Wasser schwer löslich. Leichter löst es sich in wässriger salicylignsiger Säure. Fügt man einer heissen weingeistigen Lösung von salicylignsaurem Kali noch ein Aequivalent salicylignsige Säure zu, so erhält man beim Erkalten keine Blättchen, sondern spießige Krystalle einer Verbindung $\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3 + \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$, welche als ein saures salicylignsaures Kali betrachtet werden kann. An feuchter Luft hält sich die saure Verbindung besser als die neutrale, hingegen wird sie durch Wasser zersetzt.

Salicylignsaures Kupferoxyd, $\text{CuO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$, wird entweder durch gegenseitige Zersetzung passender Salze, oder durch Digestion der wässrigen Säure mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, oder aus der weingeistigen Lösung der Säure mittelst essigsäurem Kupferoxyd dargestellt. Im letzteren Falle muss die freie Essigsäure durch ein Alkali abgestumpft werden, wozu sich indessen Ammoniak weniger eignet, da der geringste Ueberschuss Kupfersalhydrat (S. 67) bildet. — Das Salz bildet grosse grüne Krystalle, welche in Wasser und Weingeist unlöslich sind. Bei etwa 130°C . fangen sie an sich zu zersetzen, wobei der Geruch des Salicylhydrürs wahrnehmbar wird; bei 180°C . werden sie dunkelgrün, bei 220°C . braunroth unter vollständiger Zersetzung. Das Destillat besteht aus Parasalicyl (s. Benzosalicyl, S. 75) und einer Lösung desselben in salicylignsiger Säure; zugleich entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Der Rückstand enthält viel salicylignsaures Kupferoxyd, welches sich auch beim Schmelzen des Kupfersalzes mit Kali bildet. — Chlorgas zersetzt das Salz in Chlorkupfer und chlorsalicylignsige Säure.

¹⁾ Bei der Einwirkung der Alkalien auf Chinon ist eine schwarze Substanz erhalten worden, welche mit der Melansäure gleiche Zusammensetzung hat.

Salicylignsaure Magnesia. In Wasser suspendirtes Magnesiahydrat wird mit salicyliger Säure vermischt oder salicylignsaures Ammoniak durch Chlormagnesium zersetzt. — Kaum in Wasser löslich.

Salicylignsaures Natron. Es ist ebenfalls ein neutrales, $\text{NaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$, und ein saures, $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot 2(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3)$, Salz bekannt, welche ebenso dargestellt werden, und dieselbe Zusammensetzung haben wie die Kalisalze. Das saure Salz krystallisirt leichter und ist luftbeständig. Bei 135°C . wird es noch nicht zersetzt; in höherer Temperatur entwickelt es salicylige Säure.

Salicylignsaures Quecksilberoxyd. Sublimatlösung giebt mit dem Ammoniumsalz einen hellgelben voluminösen Niederschlag.

Salicylignsaures Silberoxyd. Salicylige Säure in wässriger Lösung mit Silbersalpeter erwärmt, fällt das Silber metallisch. Mit saurem salicylignsauren Kali giebt salpetersaures Silberoxyd einen gelben, bald unter Zersetzung schwarz werdenden Niederschlag.

Salicylignsaures Zinkoxyd. Durch doppelte Zersetzung aus salicylignsaurem Salz, oder durch Auflösung von Zinkoxyd oder Zink in Salicylhydrür erhalten; im letzteren Falle entwickelt sich Wasserstoff. — Gelbes Krystallpulver. *Sf.*

Salicylimid. Das secundäre Amid der zweibasischen Salicylsäure (s. S. 71); früher ward derselbe Name nicht passend als synonym mit Salhydramid (S. 65) genommen.

Salicyljodid. Die jodsalicylige Säure wurde früher für die Jodverbindung des Radicals $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$ gehalten.

Salicylmetalle. Wenn man die salicylige Säure als eine Wasserstoffverbindung ansieht, als Salicylhydrür, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}$, so sind die salicylignsauren Salze die Metallverbindungen des Radicals = $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{R}$ (s. Salicylignsaure Salze S. 80).

Salicylol, syn. mit Salicyliger Säure (S. 72).

Salicylsäure, Spirsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6 = \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ oder $2\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$. Isomer aber nicht identisch mit Oxybenzoësäure und Ampelinsäure.

Die Salicylsäure galt früher allgemein für eine einbasische Säure; man betrachtete sie als $\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5$ und deren Radical $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$ für eine höhere Oxydationsstufe des Benzoyls $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$. Die sauren Aetherverbindungen, welche indessen für eine einbasische Säure nicht zulässig waren, suchte man dadurch zu erklären, dass man annahm, die Aetherradicale ersetzen keinen basischen Wasserstoff, sondern Wasserstoff innerhalb des Säureradicals; so betrachtete man die heutige Methylsalicylsäure als $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ u. s. w. ¹⁾

Nun könnte man aber auch andere saure Aether auf gleiche Weise betrachten, und es war immer noch in Frage, warum die Salicylsäure saure Aether bilde. In Rücksicht hierauf glaubte Piria ²⁾ sie direct als zweibasische Säure ansprechen zu können, und es gelang ihm Salze darzustellen, welche 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Die sauren Aetherarten,

¹⁾ Gerhardt, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32; Cahours, daselbst T. XXXIX, p. 255. — ²⁾ Nuovo Cimento T. I, p. 1.

das direct darstellbare Anhydrid (s. Salicylsäureanhydrid) und Limpricht's Arbeiten über die Amide (s. Salicylamide) stellten es ausser Zweifel, dass die Salicylsäure eine zweibasische Säure sei, dass man das Radical $C_{14}H_4O_2$ gleichwerthig mit 2 Aeq. Wasserstoff in ihr annehmen und sie als $2H.O.C_{14}H_4O_2.O_2$, oder $C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ H_2 \end{array} \right\} O_4$ zu betrachten habe. — Mit der Erkenntniss der zweibasischen Natur der Salicylsäure fällt zugleich die Anschauungsweise von Kolbe¹⁾, welcher sie als saures Phenylcarbonat $C_{12}H_5O \left\{ \begin{array}{l} O \\ H.O \end{array} \right\} C_2O_4$ betrachtet hatte. Letztere Constitution

hat man indessen für die isomere Oxybenzoësäure (welche Wagner für identisch mit Ampelinsäure hält) in Anspruch genommen (Schiff²⁾).

Nachdem die zweibasische Natur der Salicylsäure erkannt worden, suchte man die Ansicht geltend zu machen, die Säure könne bald als einbasisch, bald als zweibasisch betrachtet werden. Was nun die Säure im Zustande der Gleichgewichtslage ihrer Moleküle betrifft, so ist eine solche Annahme durchaus nicht zulässig. Man kann z. B. nicht annehmen, es seien das eine Mal 2, das andere Mal 4 Aeq. Sauerstoff ausserhalb des Radicals stehend. — Ein Anderes ist es aber, wenn von den Beziehungen der Säure zu irgend einem Zersetzungsproduct die Rede ist. Man kann z. B. wohl sagen, die Salicylsäure verhält sich in Bezug auf das Salicylhydrir wie eine einbasische, hingegen in Bezug auf das Salicylimid wie eine zweibasische Säure, und in Rücksicht hierauf wäre es gerechtfertigt die (in chemischer Thätigkeit befindliche) Salicylsäure bald als einbasisch, bald als zweibasisch anzusprechen.

Die Salicylsäure scheint in einigen Pflanzen, welche Salicin oder salicylige Säure enthalten, zuweilen durch Oxydation der letztern zu entstehen, z. B. in *Spiraea ulmaria*; aus dem ätherischen Extract der Blüten kann, nach Löwig und Weidmann, durch Wasser Salicylsäure ausgezogen werden. Hauptsächlich kommt aber die Salicylsäure natürlich im Oele von *Gaultheria procumbens* vor und zwar als saurer Methyläther. Dieses Oel (Wintergrünöl, Gaultheriaöl, s. Bd. III, S. 404) dient nun auch zur Darstellung der Salicylsäure, indem man es so lange mit mässig concentrirter Kalilauge erhitzt, bis kein Holzgeist mehr entweicht. Die Lösung von salicylsaurem Kali wird mit Salzsäure übersättigt, worauf die Säure in langen Nadeln auskrystallisirt³⁾.

Es ist bereits bei der salicyligen Säure erwähnt worden, dass sie durch Schmelzen mit Kali in Salicylsäure übergeführt wird. Man kann zur Darstellung der Salicylsäure auch direct das Salicin mit schmelzendem Kali behandeln und die Säure wie oben aus dem Kalisalz gewinnen⁴⁾.

Aus dem Rückstande von der Erhitzung des salicylignsauren Kupferoxyds bei 220° C. (s. d. S. 81 und Salicylbenzoyl, S. 75) kann durch Erhitzen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas ein Sublimat von Salicylsäure erhalten werden, während Schwefelkupfer zurückbleibt. — Man kann auch den Rückstand in warmer verdünnter Essigsäure oder Salzsäure lösen, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen und dann durch Eindampfen und Krystallisirenlassen die Salicylsäure gewinnen⁵⁾.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, p. 148. — ²⁾ Chem. Centralbl. 1857, S. 188. — ³⁾ Cahours, Compt. rend. T. XVI, p. 853, T. XIX, p. 423. — ⁴⁾ Piria, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 165. — ⁵⁾ Ettling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 77.

Wird Indigo mit Kali geschmolzen, so entsteht ebenfalls Salicylsäure; diese Methode eignet sich indessen nicht zur Darstellung, da man zu leicht nur ein harziges Zersetzungsproduct erhält (Cahours).

Die Cumarinsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure ¹⁾.

Wird die mit der Salicylaminsäure isomere Anthranilsäure durch salpetrige Säure entamidirt, so entsteht, nach Gerland ²⁾, ebenfalls Salicylsäure. Nach Límpricht sind indessen Salicylaminsäure und Anthranilsäure nicht identisch.

Man reinigt die auf die eine oder andere Weise dargestellte Salicylsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist. Bei langsamem Erkalten in einem hohen Becherglas können dann fingerlange Nadeln erhalten werden ³⁾. Nach Cahours erhält man beim Verdunsten der ätherischen Lösung besonders schöne Krystalle. Marignac ⁴⁾ hat auch Beiträge zur krystallographischen Kenntniss der Salicylverbindungen gegeben. Die Salicylsäure erscheint hiernach in monoklinen, in der Richtung einer Hauptachse verlängerten (nadel-förmigen) Krystallen mit der Flächencombination: $\infty P : \infty P \infty \cdot \infty P$. $+P + 2P \infty \cdot (P \infty)$. Die Winkel von $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $88^{\circ} 20'$; $+P : +P = 136^{\circ} 43'$; $(P \infty) : (P \infty) = 143^{\circ} 40'$; $\infty P : \infty P \infty = 130^{\circ} 57'$; $\infty P : \infty P = 117^{\circ} 10'$; $\infty P : +2P \infty = 140^{\circ} 24'$.

Die vollständig gereinigte Säure ist geruchlos; der aus dem Gaultheriaöl dargestellten hängt der Geruch des Oels oft hartnäckig an; sie besitzt einen süsslich sauren Geschmack. In kaltem Wasser ist die Salicylsäure nur wenig löslich; die Lösung reagirt deutlich sauer und färbt sich durch Eisenchlorid violett. Leicht löslich ist die Säure in Weingeist, Holzgeist, Aether und kochendem Terpentinöl. — Die Säure schmilzt zwischen 120° und 130° C. und ist bei etwa 200° C. in Nadeln sublimirbar.

Die Zersetzungen, welche die Salicylsäure unter dem Einfluss verschiedener Agentien erleidet, sind von Marchand ⁵⁾, Cahours ⁶⁾, Schlieper ⁷⁾ und Gerhardt ⁸⁾ untersucht worden. Wird die Säure rasch für sich allein oder mit Glaspulver oder Aetzkalk oder mit amylnschwefelsaurem Kali trocken destillirt, so zerfällt sie nach der Gleichung $C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_2 + C_2O_4$ gerade auf in Phenylalkohol und Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie mit Fuselöl unter höherm Druck bei 250° C. erhitzt. — Mit Chlor, Brom und mässig concentrirter Salpetersäure giebt sie Substitute. Das Brom kann bis zu 3 Aeq. Wasserstoffersetzen (s. Abkömmlinge der Salicylsäure). — Rauchende oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Salpetersäure bewirkt unter heftiger Reaction die Bildung von Pikrinsäure. — Verdünnte Schwefelsäure und Braunstein entwickeln Ameisensäure. — Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer Sulfosäure. — Salzsäure und chloresures Kali giebt Perchlorchinon (Chloranil). Mit Phosphorpen-

¹⁾ Delalande, Annal. de chim. et de phys. [3.] Bd. VI, S. 346. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 143. — ³⁾ Von organischen Säuren habe ich nur bei der Hippursäure Nadeln von ähnlicher Länge und Dicke gesehen. — ⁴⁾ In einer in Deutschland nur wenig bekannten Schrift: Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Genève 1855, p. 84. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 395. — ⁶⁾ A. n. O. — ⁷⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 26. — ⁸⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 217.

chlorid scheint in erster Phase Salicylchlorür zu entstehen, welches indessen durch die Erhitzung sogleich zu Chlorbenzoylchlorür zersetzt wird. — Beim Durchgange durch den Thierkörper nimmt die Salicylsäure, wie die Benzoesäure, 1 Aeq. Glycin unter Austritt von 2 Aeq. Wasser auf und bildet Salicylursäure (s. d. Art.).

Abkömmlinge der Salicylsäure.

Bromsalicylsäure: $C_{14}H_5BrO_6 = 2HO.C_{14}H_5BrO_4$. Man reibt Brom mit einem Ueberschuss von Salicylsäure allmählig zusammen, zieht dann die unzersetzte Salicylsäure durch wenig kalten Weingeist aus. Den Rückstand löst man in heissem Weingeist und lässt allmählig verdunsten. Man erhält auf diese Weise glänzende Nadeln der Bromverbindung. Sie schmelzen schon bei ziemlich geringer Erhitzung und zerlegen sich bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Bromphenylalkohol. Die Säure ist in Weingeist, Aether und Alkalien leicht löslich und bildet mit letzteren krystallisirbare Salze, die weniger löslich sind als die Salze der Salicylsäure ¹⁾.

Bibromsalicylsäure: $C_{14}H_4Br_2O_6 = 2HO.C_{14}H_2Br_2O_4$. Tröpfelt man Brom in eine concentrirte Lösung von saurem salicylsauren Kali, so erhitzt sie sich und setzt beim Erkalten Krystalle des gebromten Kalisalzes ab, welches man durch eine stärkere Säure zersetzt. — Wird Salicylsäure so lange mit überschüssigem Brom zusammen gerieben als noch Einwirkung stattfindet, aus dem Product der Reaction der Ueberschuss von Brom durch Wasser ausgezogen und der Rückstand in heisser Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Ammoniumsalz der gebromten Säure, welches man wie oben zersetzt. Die Säure wird aus Alkohol gereinigt und bildet dann kleine farblose oder gelbliche Nadeln, die wenig in Wasser, hingegen leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Schwefelsäure löslich sind; Wasserzusatz zur Lösung in letzterer fällt die unveränderte Säure. — Sie schmilzt bei etwa 150° C. und zersetzt sich weiter erhitzt in Kohlensäure und Bibromphenylalkohol. — Die Säure löst sich in Alkalien und bildet damit krystallisirbare Salze. Bibromsalicylsaures Ammoniumoxyd und Kali bilden glänzende Nadeln. Sie sind weniger löslich als die der einfachgebromten Säure ²⁾.

Tribromsalicylsäure: $C_{14}H_3Br_3O_6 = 2HO.C_{14}HBr_3O_4$. Setzt man Salicylsäure mit überschüssigem Brom etwa einen Monat lang dem directen Sonnenlichte aus und reinigt das erhaltene Product wie bei der vorigen Säure angegeben, so erhält man kleine gelbliche harte Nadeln, die sich nicht in Wasser, hingegen leicht in Weingeist und Aether lösen, und bei der Zersetzung in der Wärme Kohlensäure und Tribromphenylalkohol geben.

Die Säure bildet mit den Alkalien krystallisirbare Salze, welche in Wasser nur sehr wenig löslich sind. Silbersalze geben damit einen gelbrothen Niederschlag ³⁾.

Chlorsalicylsäure: $C_{14}H_5ClO_6 = 2HO.C_{14}H_5ClO_4$. Wird eine concentrirte Lösung von salicylsauren Kali so lange mit Chlorgas

¹⁾ Cahours, a. a. O. — Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] T. VII, p. 217. — ²⁾ Cahours, a. a. O. — ³⁾ Cahours, a. a. O.

behandelt bis die gebräunte Flüssigkeit dunkelgrüne Flocken ausscheidet, und dann eine stärkere Säure zugesetzt, so erhält man einen weissen Niederschlag, welchen man mit Wasser wäscht und aus Weingeist umkrystallisirt. Man erhält dann feine Nadeln von Chlorsalicylsäure. — Sie kann auch erhalten werden, wenn man Chlorgas direct auf Salicylsäure wirken lässt, so dass letztere noch zum Theil unzersetzt bleibt. Die Chlorsalicylsäure ist in diesem Falle nur sehr schwierig von der zugleich entstehenden Bichlorsalicylsäure zu trennen ¹⁾.

Bichlorsalicylsäure: $C_{14}H_4Cl_2O_5 = 2HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Der grüne Niederschlag, welcher bei fortgesetzter Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von salicylsaurem Kali erhalten wird, ist unreines bichlorsalicylsaures Kali. Dieses wird aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und mit Salzsäure zersetzt. Die krystallinisch sich ausscheidende Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Lässt man überschüssiges Chlorgas auf Salicylsäure einwirken, so erhält man ebenfalls Bichlorsalicylsäure, die man durch Binden an Kali wie oben reinigt. Die Säure ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich der Salicylsäure analog in Kohlensäure und Bichlorphenylalkohol.

Das saure bichlorsalicylsaure Ammoniumoxyd ist in Wasser wenig löslich.

Das saure bichlorsalicylsaure Kali, der obige grüne Niederschlag, bildet im gereinigten Zustande graue Nadeln von der Zusammensetzung $KO.HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Das Bleisalz und das Silbersalz bilden röthlichweisse Niederschläge ²⁾.

Nitrosalicylsäure, Indigsäure, Anilsäure, Nitrosalicylsäure, Anilotinsäure, $C_{14}H_5(NO_2)O_6 = 2HO.C_{14}H_3(NO_2)O_4$ oder $C_{14}H_5(NO_2)O_2 \left. \begin{matrix} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$, isomer mit Nitroxybenzoësäure. Die Säure

wurde schon im Anfange dieses Jahrhunderts von Fourcroy und Vauquelin durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure dargestellt, von diesen Forschern aber für Benzoësäure gehalten ³⁾. Die so dargestellte Säure wurde von Chevreuil ⁴⁾ und später von Buff ⁵⁾ näher untersucht. — In neuerer Zeit lehrte sie Gerhardt ⁶⁾ aus Salicylsäure, und Piria ⁷⁾ und Major ⁸⁾ aus Salicin darstellen.

Zur Darstellung aus Indigo wird letzterer gepulvert in kochende verdünnte Salpetersäure (1:10) so lange eingetragen, als noch Einwirkung stattfindet, man kocht noch einige Zeit, filtrirt heiss ab und fügt dem Filtrat einen mit heissem salpetersäurehaltigen Wasser bereiteten Auszug des Rückstandes bei. Die beim Erkalten der Flüssigkeit niederfallende Nitrosäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann in heisser wässriger Lösung mit Bleiweiss gesättigt und das aus der filtrirten Lösung sich allmählig krystallinisch absetzende Bleisalz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Zur directen Darstellung aus Salicylsäure wird diese unter Abkühlung von aussen so lange mit concentrirter Salpetersäure zusammen-

¹⁾ Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XIII, p. 106. — ²⁾ Cahours, a. a. O. — ³⁾ Annal. de chimie Vol. LV, p. 303. — ⁴⁾ Dasselbst Vol. LXXII, p. 131. — ⁵⁾ Schweigger's Journ. Bd. LI, S. 38. u. Bd. LIV, S. 163. — ⁶⁾ Annal. de chim. et phys. [3.] T. VII, p. 225. — ⁷⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 35. — ⁸⁾ Das Laboratorium der Universität Christiania 1854, S. 84.

gerührt als noch Einwirkung stattfindet. Man erhält dann eine rothgelbe harzige Masse, welche man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Diese Methode dürfte wohl am ersten zu empfehlen sein.

In Bezug auf die Darstellung aus Salicin hatte Piria ¹⁾ bereits 1846 angegeben, dass bei Einwirkung besonders von Stickoxyd und Untersalpetersäure haltender Salpetersäure auf Salicin zwei isomere Säuren entstehen, die Nitrosalicylsäure und die Anilotinsäure. Bei Wiederholung der Versuche fand Major ²⁾, dass durch Schütteln von 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sich nach einer Woche Krystalle absetzen, die sich zum grössten Theil unter Zurücklassung von Helicin in Aether lösen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden gelblichen Krystalle, welche alle Eigenschaften besitzen, die Piria der Anilotinsäure zuschreibt, hält Major für identisch mit Nitrosalicylsäure. Piria behauptet indessen die Verschiedenheit der beiden Säuren, indem er angiebt, dass die Nitrosalicylsäure in siedendem Wasser leicht löslich sei, die Anilotinsäure schwer löslich; erstere krystallisire mit 2, letztere mit 3 Aeq. Krystallwasser; erstere bilde ein lösliches, letztere ein unlösliches Silbersalz; endlich sind die nitrosalicylsauren Alkalien ³⁾ leicht krystallisirbar. Nach neueren Untersuchungen von Strecker ⁴⁾, scheint indessen die Identität beider Säuren keinem Zweifel mehr zu unterliegen. Den Wassergehalt der aus Aether krystallisirten Anilotinsäure fand Strecker = 12,2 Proc., den der aus Salicylsäure mittelst Salpetersäure bereiteten Substanz = 12,9 Proc., entsprechend 3 Aequivalenten. Bei Vergleichung der Baryt- und Silber-Salze der beiden Säuren fand er ebenfalls gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung. Es bleibt nun noch ein Farbenunterschied der Alkalisalze der beiden Säuren als einzige Differenz. Piria beschreibt nämlich die Salze der sogenannten Anilotinsäure als farblose, Strecker als schwach gelblich gefärbte Verbindungen, während die entsprechenden Salze der Nitrosalicylsäure deutlich gelb gefärbt sind. Nach Strecker beruht dies auf einem kleinen Gehalt an Pikrinsäure, welcher durch die Darstellungsmethode bedingt ist.

Die Nitrosalicylsäure kann endlich auch durch Zersetzung der Nitroverbindung des Gaultheriaöls (S. 99) mittelst Kali erhalten werden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol oder Aether gereinigt, erhält man dieselbe in farblosen, manchmal aber durch Pikrinsäure gelb gefärbten Nadeln, welche 3 Aeq. Krystallwasser enthalten, das in trockener Luft allmählig, bei 100° C. sehr bald entweicht. Bei höherer Temperatur schmelzen die Krystalle und lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Das Sublimat bildet farblose feine Nadeln der trockenen Säure. Die Säure hat sauren Geschmack und Reaction; der Dampf hat einen stechenden Geruch. Von kaltem Wasser braucht sie etwa 1000 Theile zur Lösung.

An der Luft entzündet verbrennt die Säure mit russender Flamme; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich vollständig unter Abscheidung von Kohle und Entweichen von Stickstoffgas und Kohlensäure. — Chlorgas in die heisse wässerige Lösung geleitet, bildet Perchlorchinon; dasselbe entsteht auch, wenn die Säure mit Salzsäure und chloresurem Kali

¹⁾ Annali delle Univ. Toscane Vol. I, p. 134. — ²⁾ A. a. O. — ³⁾ Nuovo Cimento Vol. II, p. 299. — ⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 299.

behandelt wird. — Trockenes Chlor greift die Säure nicht an. Mit Chlorkalk über 100° C. erhitzt, bildet sich Chloropikrin ¹⁾. Mit starker Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure. — Wasserstoff im Entstehungsmomente oder Ammoniumsulfhydrat bewirken Zersetzung unter blutrother Färbung. Hierbei bildet sich vielleicht Salicylaminsäure. — Schwefelsäure löst die Säure bei schwachem Erwärmen und scheidet sie beim Erkalten frei von Krystallwasser aus. Wird die Lösung stärker erhitzt, so färbt sie sich braun und Wasser scheidet dann braune Flocken ab ²⁾.

Die Nitrosalicylsäure ist wie die Salicylsäure eine zweibasische Säure. Sie bildet daher zwei Reihen von Salzen und zwar saure Nitrosalicylsäure-Salze, $\text{MO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{M} \end{array} \right\} \text{O}_4$,

und neutrale Salze, $2\text{MO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{M}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$.

Letztere sind neuerdings von Tassinari ³⁾ untersucht worden. Es sind gelbe Salze, welche beim Erhitzen unter geringer Verpuffung zersetzt werden. Durch Eisenoxydsalze werden sie geröthet. Sie werden entweder durch Sättigung der Säure mit dem Oxyde oder Carbonate oder durch gegenseitige Zersetzung dargestellt.

Nitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, saures, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$, wird beim Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung in Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen in Ammoniak und sublimirende Nitrosalicylsäure zerfallen. Ein neutrales Salz ist nicht bekannt.

Nitrosalicylsaurer Baryt, saurer, $\text{BaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + 5\text{HO}$, scheidet sich aus der mit kohlen-saurem Baryt gekochten Säurelösung in Krystallbüscheln ab. Bei 200° C. entweicht $\frac{1}{5}$ des Krystallwassers, das letzte $\frac{1}{5}$ erst bei anfangender Zersetzung (Marchand ⁴⁾).

Nitrosalicylsaurer Baryt, neutraler, $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + 6\text{HO}$ (+ 4HO nach Tassinari), wird durch Kochen des sauren Salzes mit Barytwasser oder durch Fällen der heissen concentrirten Lösung desselben mittelst Ammoniak als ein dem Chromgelb ähnliches Pulver oder in glänzenden Schuppen erhalten. Das Salz ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 180° C.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, saures, $\text{PbO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + \text{HO}$ (Buff), wird entweder durch Fällung einer überschüssigen heissen wässerigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mittelst nitrosalicylsauren Alkalis erhalten, oder indem man zu einer heissen wässerigen Säurelösung so lange kohlen-saures Bleioxyd giebt, bis die Kohlen-säureentwicklung schwach zu werden anfängt und sich einige gelbe Flocken ausscheiden; man filtrirt heiss ab und sammelt die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidenden Krystalle. Sie sind in Wasser löslicher als die freie Säure.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, neutrales, $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + 2\text{HO}$, wird als unlösliches Pulver erhalten, wenn man die heisse

¹⁾ Stenhouse, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXX, S. 253. u. Bd. LXXVIII, S. 5. — ²⁾ Buff, Piria, a. a. O. — ³⁾ Nuovo Cimento T. II, p. 41.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 335.

concentrirte Lösung des sauren Salzes mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Das Krystallwasser entweicht bei 180°C. nur zur Hälfte.

Nitrosalicylsaures Bleioxyd, zweidrittelsaures, $3\text{PbO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$, entsteht beim Digeriren einer Lösung der freien Säure mit überschüssigem Bleioxyd. Reiner erhält man es aus einer mit überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd versetzten heissen Lösung von nitrosalicylsaurem Kali. Die gelben Nadeln des Salzes sind nicht in Wasser, wohl aber in überschüssiger Nitrosalicylsäure löslich. Das Salz kann als eine Verbindung gleicher Aequivalente des sauren und neutralen Salzes betrachtet werden.

Nitrosalicylsaures Eisenoxyd. Die Säure löst das Eisenoxyd mit tieferer Farbe. Beim Eindampfen erhält man schwarzrothe Krystalle des Eisensalzes.

Nitrosalicylsaures Kali, saures: $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$. Aus der Lösung der Säure in Kalilauge erhält man beim Eindampfen seidenglänzende, gelb bis roth gefärbte, feine Krystalle dieses Salzes. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Nitrosalicylsaure Kalk, neutraler, $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + 4\text{HO}$, scheidet sich in kleinen Warzen aus, wenn eine heiss gesättigte Lösung von Kalk in freier Säure mit einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser versetzt wird. Das Salz ist in Wasser wenig löslich. Leitet man Kohlensäure durch die Lösung, so scheint sich saures Salz und doppelt-kohlensaurer Kalk zu bilden; beim Kochen der so behandelten Lösung entweicht Kohlensäure, während sich wieder neutrales Salz bildet. Das Krystallwasser entweicht allmählig bei 150°C.

Nitrosalicylsaures Kupferoxyd. Aus der heiss bereiteten Lösung von Kupferoxydhydrat in freier Säure scheiden sich beim Erkalten grüne Flocken aus.

Nitrosalicylsäure Magnesia ist in Wasser leicht löslich.

Nitrosalicylsaures Natron. Die gelbe Lösung der Säure in Natronlauge giebt beim Eindampfen Krystalle des Natronsalzes.

Nitrosalicylsaures Quecksilberoxydul, saures, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4 + 10\text{HO}$, wird durch Fällung des Kalisalzes mittelst salpetersaurem Quecksilberoxydul als gelber Niederschlag erhalten. Das Salz ist in heissem Wasser wenig löslich und durch Salzsäure schwer zersetzbar.

Nitrosalicylsaures Silberoxyd, saures: $\text{AgO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3(\text{NO}_4)\text{O}_4$. Nitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, nicht aber das Kalisalz oder die freie Säure geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, aus heisser wässriger Lösung in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, welcher sich am Lichte dunkler färbt und beim Verbrennen reines Silber hinterlässt. Die heisse wässrige Säure löst Silberoxyd auf. Bei längerem Kochen wird Silber reducirt.

Nitrosalicylsaure Strontian. Die wässrige Säure löst das Strontianhydrat mit gelber Farbe auf.

Binitrosalicylsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2\text{O}_6 = 2\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_4)_2\text{O}_4$
oder $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_4)_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$. — Dieselbe ist von Cahours ¹⁾ aus der

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 232.

Binitromethylsalicylsäure (S. 99) durch Kochen desselben mit Kalilauge dargestellt worden. Das hierbei niederfallende gelbe Kalisalz wird bei 50°C. in Vitriolöl gelöst, worauf beim allmähigen Verdünnen mit Wasser die Säure niederfällt. Sie ist identisch mit der aus den Zweigen von *Populus balsamifera* und *P. nigra* von Stenhouse ¹⁾ dargestellten Nitropopulinsäure. Um sie auf diese Weise zu erhalten, werden die zerschnittenen Zweige mit heissem Wasser ausgezogen und der Auszug bis zur Syrupsconsistenz eingedampft; dieser wird nun 24 Stunden lang mit Salpetersäure gelinde erwärmt, das Ganze zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt. Beim Neutralisiren der Lösung mit Kali fällt binitrosalicylsaures Kali nieder, verunreinigt durch Pikrinsäuresalz; eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali zieht das erstere aus, man fällt es aus der Lösung durch verdünnte Salzsäure und zersetzt das niederfallende Kalisalz, wie oben angegeben, durch Schwefelsäure.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet die Säure farblose Krystalle, welche 2 Aeq. (7,3 Proc.) Krystallwasser enthalten, das im Vacuum oder in gelinder Wärme entweicht. Bei höherer Temperatur ist sie schmelzbar und ohne Zersetzung sublimirbar. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist und Aether wenig löslich; sie löst sich in gelinde erwärmten Säuren; die Lösung in Schwefelsäure wird bei 100° C. zersetzt.

An der Luft erhitzt, verbrennt die Säure mit heller Flamme. Gegen starke Salpetersäure, Chlorsäure und Chlorkalk verhält sie sich wie die einfach nitrirte Säure, es entstehen die gleichen Zersetzungsproducte. Auch bildet sie wie diese meist gelbe Salze, welche beim Erhitzen verpuffen. Die Zusammensetzung der sauren Binitrosalicylsäuresalze ist $\text{MO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{H. M} \end{array} \right.$, die der normalen Salze $2\text{MO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{M}_2 \end{array} \right.$.

Binitrosalicylsaures Ammoniumoxyd, saures, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$, wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak beim Abdampfen in kleinen Nadeln erhalten.

Binitrosalicylsaurer Baryt, saurer: $\text{BaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$. Setzt man zur heissen Lösung der Säure so lange Barytwasser als der Niederschlag sich wieder löst, so erhält man beim Erkalten Krystallkörner des Salzes.

Binitrosalicylsaurer Baryt, neutraler, $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{HO}$, wird in sehr kleinen Krystallen erhalten, wenn man die Säurelösung so lange mit Barytwasser versetzt, als noch Fällung erfolgt.

Binitrosalicylsaures Bleioxyd. Eine Lösung des Kalksalzes giebt mit neutralem und basisch-essigsäurem Bleioxyd Niederschläge.

Binitrosalicylsaures Eisen. Die Lösung der Säure färbt Eisenoxydsalze gelb und Eisenoxydsalze roth.

Binitrosalicylsaures Kali, neutrales, $2\text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4 + \text{HO}$, bildet sich bei Zersetzung des zweifach nitrirten Gaultheriaöls mittelst überschüssigen Kalis, und besteht aus gelbrothen atlasglän-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 1.

zenden Krystallen, welche sich beim Kochen mit Kali allmählig zu zersetzen scheinen.

Binitrosalicylsaures Kali, saures, $\text{KO.HO.C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure in kleinen Säulen. Es ist in Wasser weniger löslich als das Ammoniumoxydsalz, ganz unlöslich in Weingeist und Aether, hingegen leicht löslich in verdünnten Alkalien, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Es verpufft nicht so stark als das neutrale Salz. — Das Salz kann auch durch Sättigung der Säure mit Potasche erhalten werden.

Binitrosalicylsaures Natron, saures, $\text{NaO.HO.C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$, durch Sättigen der Säure mit Soda erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln, die leichter löslich sind als das Kalisalz. — Das neutrale Salz wird man ebenso wie das entsprechende Kalisalz erhalten können.

Binitrosalicylsaures Silberoxyd, saures, $\text{AgO.HO.C}_{14}\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_4$ durch Sättigung der heissen Säurelösung mit kohlen-saurem Silberoxyd dargestellt, bildet kleine Krystallkörner.

Trinitrosalicylsäure ist nur in ihrem sauren Methyläther bekannt, dessen Beschreibung bei den Salzen (S. 100) folgt (Cahours).
Sf.

Salicylsäureanhydrid. Der Körper, welchen man gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnet, ist das Oxyd des als einbasisch betrachteten Radicals Salicyl, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4$, und man betrachtet das Anhydrid entweder als $(\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4)\text{O}$ oder als $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \end{array} \right\} \text{O}_2$.

Die Darstellung der Verbindung entspricht völlig derjenigen eines Anhydrids einer einbasischen Säure. Man lässt nämlich, nach Gerhardt ¹⁾, Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Alkali einwirken und zieht aus dem Product der Reaction das Anhydrid durch siedenden Alkohol aus. Beim Erkalten erhält man ein dickes Oel, welches später erstarrt. Aus kochendem Aether setzt sich das Anhydrid als pflasterähnliche Masse ab. Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird das Salicylsäurehydrat regenerirt.

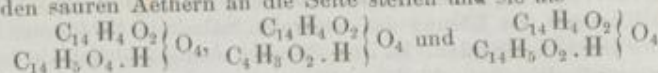
Es ist bereits am betreffenden Orte angeführt worden, dass die Existenz von sogenannten Doppelanhydriden sehr zu Gunsten der verdoppelten Formeln für die Anhydride spricht. Solche Doppelanhydride sind nun auch von der Salicylsäure bekannt.

Das Aceto-Salicylsäureanhydrid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, wird bei Einwirkung von Acetylchlorür auf salicylsaures Alkali erhalten. Das dickflüssige Product der Reaction wird allmählig fest. Mit Alkali wird die Verbindung in Essigsäure- und Salicylsäure-Salze umgewandelt (Gerhardt).

Das Benzo-Salicylsäureanhydrid, $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$, wird auf ähnliche Weise mittelst Benzoylchlorür als salbenähnliche Masse erhalten, welche in Alkohol und Aether löslich ist. Beim Kochen mit Wasser nimmt die Verbindung 2 Aeq. desselben auf und verwandelt sich in Salicylsäure und Benzoësäure; bei der trockenen Destillation giebt sie benzoësaures Phenyloxyd (Gerhardt).

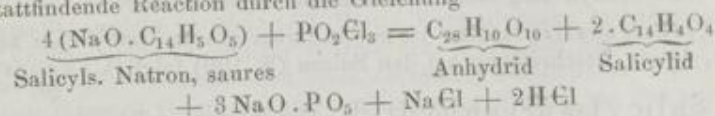
¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII. p. 322.

Man könnte die im Vorhergehenden beschriebenen drei Verbindungen in Rücksicht auf die zweibasische Natur der Salicylsäure vielleicht den sauren Aethern an die Seite stellen und sie als



betrachten.

Bei Besprechung der Bildungsweise der Anhydride (s. d. Art.) ist auch eine allgemeine Formel für den dabei stattfindenden Vorgang gegeben worden, und nach dieser sollte ein Entweichen von Salzsäuregas nicht stattfinden. Ein solches findet aber bei der Darstellung des Salicylsäureanhydrids wohl statt. Andererseits löst sich das Product der Reaction nicht vollständig in kochendem Weingeist, sondern es bleibt noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_4O_4$ zurück. In Rücksicht auf diese beiden Umstände glaubt Gerhardt ¹⁾ die bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron stattfindende Reaction durch die Gleichung



ausdrücken zu können.

Den in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Theil der erhaltenen Masse bezeichnet Gerhardt mit Bezug auf eine zu der Milchsäure in ähnlichem Verhältniss stehende Verbindung (s. Lactid) als Salicylid, Formel $C_{14}H_4O_4$. Da die Salicylsäure jetzt als eine zweibasische Säure erkannt ist, so liegt es sehr nahe, das Salicylid als das Oxyd des zweibasischen Salicylradicals, $C_{14}H_4O_2 \cdot O_2$, oder vielmehr als das Anhydrid der zweibasischen Salicylsäure zu betrachten: $C_{14}H_6O_6 - 2HO = C_{14}H_4O_4$.

Das Salicylid schmilzt beim Erwärmen und erstarrt zu einer durchsichtigen Masse. Durch Kalilauge wird es nach kurzer Zeit in salicylsaures Kali übergeführt. Eine kochende Sodalösung greift das Salicylid nicht an. *Sf.*

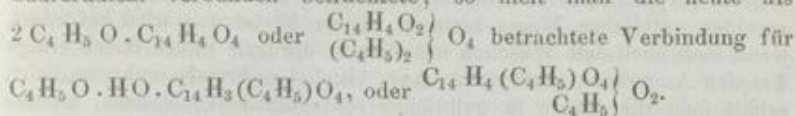
Salicylsäure Salze. Die Salicylsäure bildet mit den Metallen oder ihren Oxyden die Salicylsäure-Salze, die Salicylate, und da die Säure eine zweibasische ist, so haben wir auch zwei Reihen von Salzen: die sauren Salicylsäure-Salze, $MO \cdot HO \cdot C_{14}H_4O_4 = \begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H \cdot M \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ H \cdot M \end{matrix}} \right\} O_4$ (die früheren neutralen Salze der einbasischen Säure), und die normalen Salze (oder neutralen Salze der zweibasischen Säure) $2MO \cdot C_{14}H_4O_4 = \begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ M_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ M_2 \end{matrix}} \right\} O_4$.

Die Salicylsäure-Salze liefern bei der trockenen Destillation die gleichen Producte wie die Säure, nämlich Phenylalkohol und Kohlensäure, welche letztere unter Umständen mit der Basis als Carbonat verbunden bleibt.

Salicylsaures Aethyloxyd, neutrales, $2C_4H_5O \cdot C_{14}H_4O_4$, kann durch Einwirkung von Jodäthyl auf saures salicylsaures Aethyl- oxyd erhalten werden. Im Allgemeinen finden sich über die neutralen

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 323.

Aether der Salicylsäure nur wenige Angaben, da sie meistens nicht genauer untersucht worden. Sie enthalten 2 Aeq. Radical und wurden auch nach der früheren Betrachtungsweise als neutrale Aether angesprochen, indem man 1 Aeq. des Aetherradicals als mit dem Säureradical verbunden betrachtete; so hielt man die heute als



Salicylsaures Aethyloxyd, saures, oder Aethylsalicylsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$, wird erhalten, indem man 4 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Salicylsäure und 2 Thln. Schwefelsäure destillirt, den Aether aus dem Destillat durch Wasser ausscheidet und einige Male über Chlorcalcium rectificirt (Cahours¹). Man kann es auch durch gegenseitige Zersetzung von Salicylchlorür mit absolutem Alkohol erhalten, wobei Salzsäure entweicht (Gerhardt²).

Dieser Aether ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel von 1,097 specif. Gewicht (Baly) und 225° C. (Cahours), 229,5° C. (Baly) Siedepunkt³).

Chlor, Brom und Salpetersäure bilden damit substituirt Säuren. — Kochende concentrirte Salpetersäure lässt Pikrinsäure entstehen. Beim Kochen mit Alkalien erhält man Weingeist und salicylsaures Salz. — Ammoniak bildet Salicylaminsäure. Die trockene Destillation mit Aetzbaryt bewirkt die Bildung von kohlen saurem Baryt und Salithol oder Phenyläthyloxyd (s. Phenetol Bd. VI, S. 192). Die Chloride von Phosphor, Benzoyl, Methyl, Aethyl und Amyl wirken wie bei Methylsalicylsäure. Das Kali- und Natronsalz der Aethylsalicylsäure ist löslich, weniger das Barytsalz.

Bromsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bromäthylsalicylsäure: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3\text{BrO}_4$. Diese der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnliche Säure entsteht, wenn Brom auf überschüssige Aethylsalicylsäure einwirkt. Aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln (Cahours).

Bibromsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bibromäthylsalicylsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4$, entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Aethylsalicylsäure unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff, und erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Schuppen. Bei gelinder Wärme ist die Verbindung schmelzbar und erstarrt beim Erkalten in würfelförmigen Krystallaggregaten wie Wismuth. Die Säure ist sublimirbar. Mit Ammoniak entsteht ein gebromtes Amid. Das Kalisalz ist in Wasser löslich (Cahours).

Bichlorsalicylsaures Aethyloxyd, saures, Bichloräthylsalicylsäure: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$. Man stellt dieselbe dar, indem man so lange Chlorgas in auf etwa 90° C. erwärmte Aethylsalicylsäure leitet, bis die flüssige Masse erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure in farblosen glänzenden Tafeln (Cahours).

¹) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 360; T. XXVII, p. 463; Compt. rend. T. XXVIII, p. 586. — Baly, Quart. Journ. of the chem. soc. T. II, p. 28.

²) Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32. — ³) In Gmelin's Handbuch befinden sich Angaben Deiff's über das specifische Gewicht und den Siedepunkt, welche indessen nicht hierher gehören, sondern sich auf die Methylsalicylsäure beziehen.

Nitrosalicylsäures Aethyloxyd, saures, Niträthylsalicylsäure: $C_4H_5O.HO.C_{14}H_9(NO_2)O_4$. Aus der rothgelben Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung mit Aethylsalicylsäure mischt, wird bei Zusatz von Wasser ein schweres Oel niedergeschlagen, welches nach einiger Zeit zu einer gelblichen Masse erstarrt. Diese Erstarrung wird befördert, wenn man nach dem Waschen mit Wasser die freie Säure durch einige Tropfen Ammoniak abstumpft. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, erhält man die Säure in gelblichen seideglänzenden Nadeln, welche bei der Temperatur des kochenden Wassers schmelzen, beim Kochen mit Alkali nitrosalicylsäures Salz und Weingeist, beim Behandeln mit Ammoniak nach einiger Zeit nitrosalicylaminsäures Salz und Weingeist bilden und sich in kalten verdünnten Alkalien unter Bildung von Salzen auflösen (Cahours).

Binitrosalicylsäures Aethyloxyd, saures, Biniträthylsalicylsäure: $C_4H_5O.HO.C_{14}H_9(NO_2)_2O_4$. Man erhält sie entweder wie die entsprechende Methylverbindung mittelst Salpeterschwefelsäure, oder indem man eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von Binitrosalicylsäure in absolutem Alkohol mit Wasser fällt und das alsbald erstarrende Oel aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die vereinigte Säure bildet gelbliche, leicht schmelzbare Tafeln, die mit kalten verdünnten Alkalien krystallisirbare Salze bilden, hingegen beim Kochen mit Alkali sich zersetzen in Weingeist und binitrosalicylsäures Salz (Cahours).

Salicylsäures Aethyl-Benzoyloxyd, $C_4H_5O.C_{14}H_9O_2.C_{14}H_4O_4$, wird aus Chlorbenzoyl und Aethylsalicylsäure wie die analogen Verbindungen dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung in Alkohol oder Aether als ein später krystallinisch erstarrendes Oel ab (Gerhardt).

Salicylsäures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O.HO.C_{14}H_4O_4$, durch Sättigung dargestellt, ist in Wasser leicht löslich. Beim Abdampfen erhält man es in glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei $126^\circ C.$ schmelzen, bei höherer Temperatur Ammoniak entwickeln und sich endlich, wie früher angegeben, vollständig zersetzen. Die Angabe von Cahours, dass sich hierbei Salicylaminsäure bilde, konnte Linnprich nicht bestätigen. Die Krystallform des Salzes ist von Marignac¹⁾ als monoklinometrisch bestimmt worden, mit der Flächencombination: $\infty P (\infty P \infty) oP +P$; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist die Neigung von $\infty P : \infty P = 117^\circ 24'$, von $+P : +P = 119^\circ 50'$, von $oP : \infty P = 121^\circ$ und von $oP : +P = 124^\circ 12'$.

Salicylsäures Amyloxyd, saures, Amylsalicylsäure: $C_{10}H_{11}O.HO.C_{14}H_4O_4$. Bei Einwirkung von Amylalkohol auf Salicylchlorür erhält man eine, nach Drion²⁾, farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende, bei $270^\circ C.$ siedende Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser und sich nicht darin auflöst. Beim Kochen mit Kali giebt sie salicylsäures Kali und Amylalkohol, mit kalter Kalilauge hingegen amylsalicylsäures Kali.

Salicylsäures Amyl-Aethyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_4H_5O.C_{14}H_4O_4$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodamyl auf Aethylsalicylsäure erhalten (Cahours).

Salicylsäures Amyl-Benzoyloxyd scheint bei Einwirkung von

¹⁾ A. a. O. p. 85 (s. S. 84). — ²⁾ Compt. rend. T. XXXVIII, p. 123.

Benzoylchlorür auf Amylsalicylsäure zu entstehen. Es entweicht Salzsäure und man erhält eine in Nadeln krystallisirende Substanz (Gerhardt). Nach Drion¹⁾ entsteht eine harzige, schwierig erstarrende Masse.

Salicylsaurer Baryt, saurer, $\text{BaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + \text{HO}$, wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Aus der heiss filtrirten Lösung erhält man das Salz beim Verdunsten in kurzen concentrisch vereinigten glänzenden Nadeln, 1 Aeq. Krystallwasser enthaltend, welches erst bei 218°C . vollständig entweicht. Setzt man zu einer kochenden concentrirten Lösung des Salzes ebenfalls concentrirtes Barytwasser, so krystallisirt

Salicylsaurer Baryt, neutraler, $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HO}$, in kleinen farblosen Blättchen, welche das Krystallwasser bei 140°C . verlieren. Das Salz reagirt alkalisch; durch Kohlensäure wird es in kohlensauren Baryt und saures Salz zersetzt. Es ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich.

Salicylsaures Bleioxyd, saures, $\text{PbO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + \text{HO}$, entsteht, wenn überschüssige Lösung von Salicylsäure mit Bleiweiss gekocht wird, oder bei Fällung des Kali- oder Ammoniumoxydsalzes durch Bleizuckerlösung. Aus der Lösung in heissem Wasser erhält man beim Erkalten durchsichtige Krystalle, welche bei 140° bis 150°C . 1 Aeq. Krystallwasser verlieren und dabei undurchsichtig werden. Wird das Salz längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Salicylsäure und

Salicylsaures Bleioxyd, neutrales, $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$. Dieses Salz kann auch erhalten werden, indem man eine concentrirte heisse Lösung des sauren Salzes durch Bleiessig fällt. Es ist ein alkalisch reagirendes weisses wasserfreies Krystallpulver, welches durch Kohlensäure wie das Barytsalz zersetzt wird.

Salicylsaures Bleioxyd, basisches, $2\text{PbO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{PbO}$, erhält man, wenn eine siedende Lösung des sauren Salzes allmählig mit Ammoniak versetzt und so lange gekocht wird, bis der Niederschlag sich in weisse glänzende Blättchen umgewandelt hat.

Salicylsaures Kali, saures, $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + \text{HO}$, wird dargestellt, indem man die Säure mit Potasche sättigt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit Weingeist auskocht und zur Krystallisation verdunstet. Man erhält farblose glänzende Nadeln, welche aus Wasser im Vacuum mit 1 Aeq. Krystallwasser (4,9 Proc.) anschliessen, das bei 175°C . entweicht. Im feuchten Zustande setzt sich das Salz sehr bald zu einer schwarzen Masse um, welche vielleicht mit dem Zersetzungsproduct des salicylgsauren Kalis identisch ist. Das Salz ist auch in Aether löslich.

Salicylsaurer Kalk, saurer, $\text{CaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{HO}$, wird wie das entsprechende Barytsalz dargestellt; es ist in kaltem Wasser löslich und kann daraus bei allmähligem Verdunsten in ausgebildeten Octaëdern erhalten werden. Mischt man die heisse concentrirte Lösung desselben mit Zucker und einer Lösung von Kalksaccharat, welche soviel überschüssigen Zucker enthält, dass sie sich beim Kochen nicht trübt, so scheidet sich bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade

¹⁾ Compt. rend. T. XXXVIII, p. 123.

Salicylsaurer Kalk, neutraler, $2\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{HO}$, als ein sandiges, in Wasser unlösliches Pulver ab, welches bei 100°C . getrocknet noch 2 Aeq. Krystallwasser zurückhält; diese entweichen bei längerem Erhitzen auf 180°C . Kohlensäure wirkt in derselben Weise zersetzend, wie beim Barytsalz.

Salicylsaures Kupferoxyd, saures, $\text{CuO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HO}$, wird durch Zersetzung von saurem Barytsalz durch Kupfervitriol und Eindampfen der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit in gelinder Wärme in blaugrünen Nadeln erhalten, welche 4 Aeq. Krystallwasser enthalten; diese entweichen unter 100°C ., wobei sich das Salz dunkler färbt; über 100°C . erhitzt, lässt es freie Säure entweichen. In Wasser, Weingeist und Aether ist es mit grüner Farbe löslich. Längere Zeit mit Wasser gekocht, wird es in eine grüne harzige Masse übergeführt, welche mit frischem Wasser gekocht pulveriges

Salicylsaures Kupferoxyd, neutrales, $2\text{CuO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{HO}$, giebt. Das gelbgrüne Pulver verliert bei mässiger Wärme das Krystallwasser und wird bei 180°C . vollständig zersetzt. Es ist wenig in Wasser und nicht in Weingeist und Aether löslich.

Salicylsaures Kupferoxyd-Kali, $\text{CuO} \cdot \text{KO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HO}$, fällt nieder auf Zusatz von Salicylsäure zu einer Lösung von weinsteinsaurem Kupferoxyd in überschüssiger concentrirter Kalilauge als hellgrüner krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser in smaragdgrünen rhombischen Tafeln erscheint, die in Wasser leicht löslich sind, unlöslich hingegen in Weingeist und Aether. Wird die wässrige Lösung gekocht, so scheidet sich allmählig Kupferoxyd ab und es bleibt saures salicylsaures Kali in Lösung. Das Krystallwasser entweicht schon unter 100°C . Wird die Lösung des Salzes mit Chlorbarium versetzt, so bildet sich

Salicylsaurer Kupferoxyd-Baryt, $\text{CuO} \cdot \text{BaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HO}$, als ein zeisiggrüner krystallinischer Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst. Das Krystallwasser fängt schon bei 35°C . zu entweichen an.

Salicylsäure Magnesia, saure, mit Magnesiahydrat oder Carbonat dargestellt, bildet farblose Nadeln, welche sich in kaltem Wasser leicht lösen.

Salicylsaures Methyloxyd, neutrales: $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$. Lässt man auf salicylsaures Methyloxyd-Kali Jodmethyl einwirken, so bildet sich Jodkalium und der neutrale Aether. Es ist eine bei 248°C . siedende Flüssigkeit ¹⁾.

Salicylsaures Methyloxyd, saures, Methylsalicylsäure, Gaultheriasäure, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_{14}\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3)\text{O}_6$ oder $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$, ist eine der wichtigsten Salicylverbindungen, weil sie häufig den Ausgangspunkt zur Darstellung vieler anderen bildet. Sie findet sich in dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* und bildet etwa $\frac{9}{10}$ desselben (Cahours ²⁾); identisch damit scheint das aus der Rinde von *Betula lenta* dargestellte Oel zu sein (vergl. Bd. III, S. 404). Man reinigt das Gaultheriaöl, indem man es durch wiederholte Destillation von einem mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff trennt und das bei

¹⁾ Cahours, Compt. rend. T. XXXIX, p. 256. — ²⁾ Compt. rend. T. XVI, p. 853; T. XXXIX, p. 255; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 327.

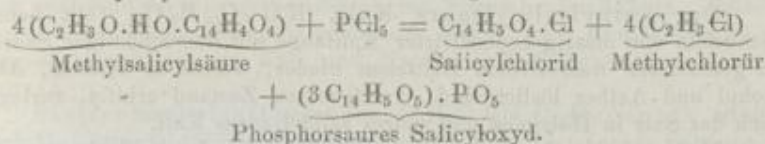
etwa 222° C. Uebergehende auffängt¹⁾. Nach Winckler²⁾ ist sie auch in dem Destillate von *Monotropa hypopitys* enthalten. — Cahours stellte das Oel auch künstlich dar, indem er Salicylsäure mit dem gleichen Gewicht Holzgeist und dem halben Gewicht Schwefelsäure destillirte. — Nach Gerhardt³⁾ erhält man es auch durch Einwirkung von Holzgeist⁴⁾ auf Salicylchlorür, wobei das Chlor als Salzsäure entweicht. In beiden Fällen wird es durch fractionirte Destillation gereinigt.

Man erhält dann ein farbloses, angenehm riechendes, gewürzhaft schmeckendes Oel, welches, nach Cahours, bei 10° C. ein specif. Gewicht von 1,18 besitzt, bei 222° C. siedet und dessen Dampfdichte = 5,42 ist. Nach Kopp⁵⁾ ist das specif. Gewicht bei 16° C. = 1,1819 oder bei 0° C. = 1,1969. Der Siedepunkt bei 742,3^{mm} = 223° C. und das spezifische Volumen beim Siedepunkte = 156,2 bis 157,0 (berechnet 159,8). Für die Raumerfüllung des Aethers bei der Temperatur t° in Bezug auf das Volumen bei 0° als Einheit giebt Kopp die Formel:

$$V = 1 + 0,0008486 t + 0,00000040082 t^2 + 0,000000025505 t^3,$$

welche zwischen 8°,5 und 168°,2 C. bestimmt wurde; den Brechungs-exponenten hat Delifs = 1,5235 angegeben. Die Verbindung ist in Weingeist, Aether, Terpentinöl und Citronöl leicht löslich, sie löst sich kaum in Wasser, ertheilt ihm jedoch ihren Geruch und Geschmack. Die Methylsalicylsäure gehört zu den wenigen Aethersäuren, welche unzersetzt destillirbar sind und sich in Wasser nur wenig lösen.

Von den bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf Methylsalicylsäure entstehenden Umsetzungsproducten sind eine Anzahl bereits im Früheren beschrieben. So das bei Einwirkung von Phosphor-pentachlorid neben Chlormethyl und Phosphorchlorid entstehende Salicylchlorür. In Rücksicht auf den Umstand, dass verhältnissmässig wenig PO_2Cl_3 erhalten wird und dass bei Zersetzung des Chlorürs durch Weingeist stets ein Rückstand bleibt, glaubt Gerhardt, dass noch eine secundäre Reaction stattfindet und sich hierbei neutrales phosphorsaures Salicyloxyd bilde nach der Gleichung:



Nach Couper⁶⁾ entweicht beim Mischen von 2 Thln. Phosphorperchlorid und 1 Thl. Methylsalicylsäure Salzsäure und Chlormethyl, und bei der Destillation geht erst Chlorid und Oxychlorid von Phosphor über; die Temperatur steigt dann schnell über 280° C., worauf der grössere Theil zwischen 285° und 295° C. überdestillirt, während eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse zurückbleibt. Das bei 290° C. erhaltene Destillat ist eine farblose Flüssigkeit, $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{PO}_6$, Salicyltrichlorphosphat, das ist Salicyl-Phosphorsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$.

¹⁾ Cahours, a. a. O. u. Procter, Journ. de pharm. T. III, p. 275. — ²⁾ Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, S. 107. — ³⁾ Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32. — ⁴⁾ In Gmelin's Handbuch ist irrtümlich „absoluter Alkohol“ angegeben. — ⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 257. — ⁶⁾ Compt. rend. T. XLVI, p. 1107 u. 1238; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX S. 369; Chem. Centrall. 1858, S. 540.

PO_5 , in welcher 3 Aeq. O durch 3 Aeq. Cl ersetzt sind. Wird das Trichlorphosphat rasch erhitzt, so zersetzt es sich in Salzsäure und Salicylmonochlorphosphat, $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{ClPO}_8$ (wohl bei Gegenwart von Feuchtigkeit), welches bei 300°C . als farblose Flüssigkeit überdestillirt. Die beiden Chlorverbindungen ziehen an der Luft leicht Feuchtigkeit an, es bildet sich Salzsäure, und indem Sauerstoff statt Chlor in die Verbindung eintritt und Wasser gebunden wird, entsteht Salicyl-Phosphorsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{PO}_{12} = 3\text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{PO}_5$, eine dreibasische gepaarte Säure, die noch nicht weiter untersucht ist.

Ammoniak bildet mit der Methylsalicylsäure Holzgeist und Salicylaminsäure. — Kalilauge im Ueberschuss lässt beim Erwärmen sehr bald, in der Kälte nach einigen Stunden Holzgeist und saures salicylsaures Kali entstehen; es ist dies die gewöhnliche Darstellungsweise der Salicylsäure. — Mit einem Ueberschuss von wasserfreiem Baryt destillirt, zersetzt sie sich der Salicylsäure ganz analog, man erhält nämlich kohlen-sauren Baryt und Methylphenyloxyd (Anisol). — Auf Zusatz einer genügenden Menge Kalium bildet sich eine feste Masse, welche sich alsbald entzündet. — Mit Chlorbenzoyl, Chlorcumyl und Chlorsuccinyl bildet sie unter Salzsäureentwicklung neutrale Verbindungen (s. S. 75). Chlor, Brom und Salpetersäure bilden Substitutionsproducte (s. figd. S.). Jod löst sich mit brauner Farbe, ohne eine Substitution zu bewirken.

Mit den Metallen oder ihren Oxyden bildet die Methylsalicylsäure die methylsalicylsauren Salze, Methylsalicylate, $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{MO}_6 = \left. \begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{M} \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ oder $\text{MO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_4$. Zink-, Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalze geben mit einer Lösung des Kalisalzes Niederschläge.

Methylsalicylsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_6 + \text{HO}$, wird aus heissem Barytwasser durch die freie Säure als weisser krystallinisch flockiger Niederschlag gefällt. Beim Erkalten und Eindunsten scheidet sich noch eine weitere Menge ab. Das Salz scheint 1 Aeq. Krystallwasser zu enthalten. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich wie oben angegeben in Kohlensäure, kohlen-sauren Baryt und Anisol.

Das methylsalicylsäure Kali, $\text{KO} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_6$, fällt beim Schütteln von mässig concentrirter Kalilauge mit überschüssiger Säure in glänzenden wasserfreien Blättchen nieder, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Im feuchten Zustand erhitzt, zerlegt sich das Salz in Holzgeist und saures salicylsaures Kali.

Methylsalicylsäures Natron wird wie das Kalisalz dargestellt, ist demselben in seinem Verhalten ähnlich, indessen weniger löslich als dieses.

Abkömmlinge der Methylsalicylsäure.

Brommethylsalicylsäure: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_3\text{BrO}_4$. Bei der Einwirkung von Brom auf abgekühlte Methylsalicylsäure bildet sie sich neben Dibrommethylsalicylsäure. Löst man die entstandene Krystallmasse in Weingeist, so schießt letztere Säure an, während die Mutterlauge die Brommethylsalicylsäure krystallinisch absetzt. Die glänzenden Nadeln sind in Weingeist und Aether löslich, schmelzen schon bei 55°C . und lassen sich sublimiren. — Mit Kalilauge gekocht, bildet sie Holzgeist und bromsalicylsaures Kali; in der Kälte hingegen in Essigsäure lösliches brommethylsalicylsaures Kali. — Ammoniak bildet ein gebromtes Amid. Beim Abdampfen der ammoniakalischen

Lösung und Erhitzen des Rückstandes erhält man ein Sublimat von Salicylaminsäure (Cahours).

Bibrommethylsalicylsäure: $C_7H_3O.HO.C_{14}H_2Br_2O_4$. Wie oben angegeben, krystallisirt sie aus dem weingeistigen Auszuge zuerst, sie bildet glänzende Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind, bei $145^\circ C$. schmelzen und sublimiren. Beim Kochen mit Alkalien bildet sie bibromsalicylsäure Salze, während sich beim Schütteln in der Kälte krystallinische Alkalisalze der Bibrommethylsalicylsäure bilden, welche durch stärkere Säuren leicht zersetzbar sind (Cahours).

Chlormethylsalicylsäure, $C_7H_3O.HO.C_{14}H_3ClO_4$, entsteht, nach Cahours¹⁾, bei Einwirkung von Chlor auf überschüssige Methylsalicylsäure unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure. Sie ist noch nicht völlig rein erhalten worden.

Bichlormethylsalicylsäure: $C_7H_3O.HO.C_{14}H_2Cl_2O_4$. Behandelt man Methylsalicylsäure so lange mit Chlorgas als dieses noch einwirkt, so erhält man eine gelbe Krystallmasse, welche aus kochendem Alkohol in rhombischen Tafeln anschießt, während die flüssige Chlormethylsalicylsäure im Alkohol gelöst bleibt. Die Krystalle schmelzen bei $104^\circ C$. und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. In Wasser sind sie unlöslich, hingegen löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Ammoniak bildet damit ein gechlortes Amid (Cahours, Procter).

Nitromethylsalicylsäure: $C_7H_3O.HO.C_{14}H_3(NO_2)O_4$. Rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung mit Gaultheriaöl zusammengebracht, bildet eine Krystallmasse, welche durch Wasser von Salpetersäure befreit und aus Weingeist umkrystallisirt wird. Man erhält dann gelbliche Nadeln, welche in Wasser wenig, leicht aber in Weingeist löslich sind, bei $90^\circ C$., und daher auch in kochendem Wasser, schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Mit kochender Kalilauge bildet sie Holzgeist und nitrosalicylsäures Kali; mit Ammoniak nach Einigen eine gelbe Lösung von Nitrosalicylaminsäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht eine Binitrosäure. — Nitromethylsalicylsäures Kali und Natron sind lösliche Salze (Cahours).

Binitromethylsalicylsäure, $C_7H_3O.HO.C_{14}H_2(NO_2)_2O_4$, wird nach Cahours²⁾ dargestellt, indem man Methylsalicylsäure in Salpetersäure tropfenweise einträgt und die gelbrothe Lösung dann mit etwa der achtfachen Menge Wassers verdünnt, wobei die Säure sich abscheidet. Einige Male aus heissem Alkohol unkrystallisirt, bildet sie fast farblose Schuppen, welche in Wasser kaum und in kaltem Weingeist nur wenig löslich sind. Sie löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser, aus welchen kalt dargestellten Lösungen Wasser die unveränderte Säure abscheidet. In Salzsäure ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei $125^\circ C$. und lässt sich sublimiren; bei raschem Erhitzen indessen erfolgt Verpuffung. Kochende Kalilauge verwandelt die Säure in Binitrosalicylat und Holzgeist. Kochende concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure, Salpeterschwefelsäure lässt eine Trinitrosäure entstehen. Die Lösung in Schwefelsäure scheint bei

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 343. — ²⁾ Compt. rend. T. XXVII, p. 485.

allmähligem Erwärmen auf 75° bis 80°C. eine Sulfosäure zu bilden, es entwickelt sich Kohlensäure und Wasserzusatz fällt eine krystallisirte Substanz.

Das binitromethylsalicylsäure Kali und Natron entsteht durch Auflösen der Säure in den verdünnten Alkalien. Beim Abdampfen in gelinder Wärme sind sie krystallisirt zu erhalten. — Das auf gleiche Weise zu erhaltende binitromethylsalicylsäure Ammoniumoxyd bildet gelbe Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, leicht in heissem. — Das binitromethylsalicylsäure Silberoxyd wird aus dem vorigen Salze durch Silbernitrat als ein gelbes Pulver gefällt.

Trinitromethylsalicylsäure, $C_2H_3O.HO.C_{14}H(NO_2)_3O_4$, bildet sich bei der Darstellung der vorigen Verbindung und ist durch Abdampfen der Mutterlauge krystallisirt zu erhalten; auch durch Behandeln der Binitrosäure mit Salpeterschwefelsäure kann sie dargestellt werden. Man trennt sie von der Binitrosäure durch kalten Weingeist, worin sie viel leichter löslich ist (Cahours¹).

Salicylsäures Methyl-Aethyloxyd, $C_2H_5O.C_4H_5O.C_{14}H_4O_4$, wird mittelst salicylsäurem Methyloxyd-Kali und Jodäthyl als eine bei 262° C. siedende Flüssigkeit erhalten (Cahours).

Salicylsäures Methyl-Amyloxyd, $C_2H_5O.C_{10}H_{11}O.C_{14}H_4O_4$, mittelst Jodamyl zu erhalten. Siedet über 300° C. (Cahours).

Salicylsäures Methyl-Benzoyloxyd: $C_2H_5O.C_{14}H_5O_2.C_{14}H_4O_4$. Lässt man gleiche Aequivalente Chlorbenzoyl und Methylsalicylsäure so lange in der Wärme auf einander reagiren als sich noch Dämpfe von Salzsäure entwickeln, so erhält man eine zähe Masse, welche allmählig krystallinisch erstarrt. Die durch kalte Kalilauge von einem Ueberschuss der angewandten Substanzen befreite Krystallmasse ist in Wasser unlöslich, leicht löslich jedoch in Weingeist und Aether, woraus sie in glänzenden monoklinometrischen Säulen zu erhalten ist. Durch schmelzendes Kali wird die Verbindung zersetzt, nicht aber durch heisse Kalilauge²).

Salicylsäures Methyl-Cumyloxyd, $C_2H_5O.C_{20}H_{11}O_3.C_{14}H_4O_4$, wird wie die vorige Verbindung mittelst Chlorcumyl erhalten. Die ölige Masse erstarrt auf Zusatz von Aether, besonders bei raschem Verdunsten desselben. Die Löslichkeitsverhältnisse gleichen denjenigen der Benzoylverbindung. Aus Aether kann man grosse glänzende Krystalle erhalten. Aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung scheidet sie sich als ein später erstarrendes Oel ab (Gerhardt).

Salicylsäures Methyl-Succinyloxyd, $2(C_{14}H_4O_4.C_4H_2O_3.C_2H_3O)$ oder $[(2.C_2H_3O)C_{14}H_4O_4 + (C_8H_4O_6)C_{14}H_4O_4]$, wird auf dieselbe Weise mittelst Succinylchlorür dargestellt und das braune Product der Reaction, nachdem es mit Kali gewaschen worden, aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann tafelförmige Aggregate fasriger Krystalle, welche sich in Aether wenig lösen (Gerhardt).

Salicylsäures Silberoxyd, saures: $AgO.HO.C_{14}H_4O_4$. Das durch doppelte Zersetzung von saurem salicylsäurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene weisse Präcipitat kann aus kochen-

¹) Compt. rend. T. XXIV, p. 553. — ²) Gerhardt, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 32.

dem Wasser in starkglänzenden Krystallen erhalten werden. Dieselben gehören wie das Ammoniumoxydsalz dem monoklinometrischen Systeme an¹⁾ und zeigen nur die Combination der Flächen $\infty P \cdot OP$. Im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 81^{\circ} 44'$ und $OP : \infty P = 103^{\circ} 40'$.

Sf.

Salicylschwefelsäure. Sulfosalicylsäure. Eine gepaarte Salicylsäure. Formel: $C_{14}H_6S_2O_{12} = C_{14}H_6O_6 + S_2O_6$, oder $2HO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} = 2HO \cdot C_{14}H_4O_4 \cdot S_2O_6$. Die Säure bildet sich bei Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Salicylsäure. Sie ist zuerst von Cahours²⁾ dargestellt, später von Mendius³⁾ genauer untersucht. Zur Darstellung der Sulfosalicylsäure leitet man auf vollkommen trockene Salicylsäure so lange Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, bis das Ganze in eine braungelbe gummöse Masse verwandelt ist. Diese Masse nimmt man in Wasser auf, wobei die unangegriffene Salicylsäure zurückbleibt, und sättigt die Lösung in der Wärme mit kohlensaurem Baryt. Es bildet sich löslicher sulfosalicylsaure Baryt, während der Ueberschuss von Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt wird. Aus der warm filtrirten Flüssigkeit scheidet sich zum Theil beim Erkalten, zum Theil bei weiterem Eindampfen das Barytsalz aus, welches man durch eine berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man kann auch das Product der Einwirkung der beiden Säuren mit Bleioxyd sättigen und die abfiltrirte Lösung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zerlegen.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Säurelösung kann zuerst über freiem Feuer concentrirt werden; die concentrirte Lösung muss man indessen über Schwefelsäure weiter abdunsten lassen. Man erhält dann concentrisch vereinigte lange seideglänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop als irregulär sechsseitige Prismen erscheinen. Man reinigt die Krystalle von anhängender Mutterlauge, indem man sie einige Zeit unter einer Glasglocke über absolutem Alkohol stehen lässt.

Die Sulfosalicylsäure ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Sie schmilzt bei etwa $120^{\circ} C$. und erstarrt wieder krystallinisch. In höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Salicylsäure und Phenylalkohol. Salzsäure und Salpetersäure greifen die Säure nicht an; Schwefelsäureanhydrid scheint beim Erwärmen bis zu anfangender Zersetzung eine Disulfosäure zu liefern; Salpetersalzsäure lässt freie Schwefelsäure und Perchlorchinon entstehen.

Die Salicylsäure scheint mit den Eigenschaften einer einbasischen Säure in die Verbindung einzugehen, denn die Sulfosalicylsäure ist, nach Mendius, eine zweibasische Säure, während man, nach dem Gerhardt'schen Basicitätsgesetz, eine dreibasische Säure erwarten sollte, im Falle die Salicylsäure hier die Rolle einer zweibasischen Säure einnähme.

Die Sulfosalicylsäure ist eine starke Säure, sie verbindet sich direct mit den Basen, zersetzt die kohlensauren Salze und löst Zink unter Entwicklung von Wasserstoff. Sie bildet zwei Reihen von Salzen:

saurer sulfosalicylsaure Salze: $MO \cdot HO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} = \begin{matrix} C_{14}H_4S_2O_8 \\ H \cdot M \end{matrix} O_4$,

¹⁾ Maignac, a. a. O. — ²⁾ Compt. rend. T. XVI, p. 858; T. XIX, p. 425.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 39.

und neutrale Salze, $2MO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} = C_{14}H_4S_2O_5 \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ M_2 \end{matrix} \right\}$. Sie werden entweder durch Sättigung oder durch doppelte Zersetzung dargestellt. Salze mit 3 Aeq. Metalloxyd konnten nicht erhalten werden.

Salicylschwefelsaures Aethyloxyd, $2C_4H_5O \cdot C_{14}H_4S_2O_{10}$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Aethyljodür dargestellt. Der Rückstand des ätherischen Auszugs krystallisirt aus warmem Alkohol in gypsähnlichen glänzenden Krystallen, die schon bei der Wärme der Hand eine wachsartige Consistenz erlangen und bei $56^\circ C$. vollständig schmelzen. In kochendem Wasser löst der Aether sich nicht, kann aber mit demselben überdestillirt werden. Er ist vollkommen neutral. Durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Säurelösung kann er nicht erhalten werden.

Durch Erhitzen des Aethers mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in verschlossenem Raume erhält man beim Verdunsten in gelinder Wärme einen braunen, ammoniakalisch riechenden Syrup, welcher in Wasser, nicht aber in Aether löslich ist. Die im Uebrigen neutral reagirende Substanz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Ob sie Sulfosalicylamid ist, oder enthält, wurde nicht nachgewiesen.

Salicylschwefelsaures Ammoniumoxyd konnte nicht rein erhalten werden. Eine mit Ammoniak gesättigte Säurelösung lässt beim Eindampfen Ammoniak entweichen und liefert beim Eintrocknen in gelinder Wärme eine braune, grossblättrige, luftbeständige Masse, welche zu reinigen ohne Erfolg versucht wurde.

Salicylschwefelsaurer Baryt, neutraler, $2BaO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} + 6HO$, wird erhalten beim Eindampfen der wässrigen Lösung je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen von äusserlich verschiedenem Ansehen. Beim Umkrystallisiren eines aus heiss concentrirter Lösung niedergefallenen Salzes erhielt Mendius durchsichtige, geschoben vierseitige Prismen mit zuweilen vierflächiger Zuspitzung. Die erste Krystallisation der eingengten Mutterlauge bestand aus concentrisch gruppirten seidenglänzenden Nadeln oder aus garbenförmigen Gruppen. Die weiter concentrirte Mutterlauge lieferte endlich warzenförmige Aggregate kleiner Nadeln. Die drei Salze haben dieselbe Zusammensetzung. — Von dem Krystallwasser entweichen 5 Aeq. bei $150^\circ C$. und das sechste erst bei 190° bis $200^\circ C$. Das Salz ist leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem und nicht in Alkohol oder Aether. Bei der trockenen Destillation des Salzes erhält man Phenylalkohol, während schwefelsaurer Baryt zurückbleibt.

Salicylschwefelsaurer Baryt, saurer, $BaO \cdot HO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, wird wie die anderen sauren Salze dargestellt. Er krystallisirt in glasglänzenden, schiefen, irregulär sechsseitigen Prismen, welche bei $200^\circ C$. 4 Aeq. (11,19 Proc.) Krystallwasser verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht er dem neutralen Salze.

Salicylschwefelsaures Bleioxyd, neutrales, $2PbO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10}$, bildet kleine Warzen, die sich in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht lösen und in höherer Temperatur schmelzen. Das Salz ist wasserfrei.

Salicylschwefelsaures Kali, neutrales, $2KO \cdot C_{14}H_4S_2O_{10} + 4HO$, ist in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol und Aether. Der Rückstand der wässrigen Lösung, aus heissem Alkohol umkry-

stallisirt, liefert kleine Prismen, welche luftbeständig sind und 4 Aeq. Krystallwasser (10,8 Proc.) enthalten; dieses entweicht bei 180° C.

Salicylschwefelsaures Kali, saures, $\text{KO.HO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 4 HO, durch Vermischen gleicher Aequivalente Säure und neutralen Salzes dargestellt, bildet kugelig aggregirte seideglänzende Nadeln, die sich im feuchten Zustande leicht röthen, in Wasser leicht, wenig in Weingeist löslich sind. Das Salz enthält ebenfalls 4 Aeq. (13,32 Proc.) Krystallwasser, welches bei 180° C. fortgeht.

Ein anderthalbfach saures Salz, $3\text{KO.HO.}2\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 4 HO, krystallisirt mit 2 Aeq. (3,2 Proc.) bei 200° C. entweichenden Krystallwassers, wenn man 1 Aeq. des neutralen Salzes mit weniger als 1 Aeq. freier Säure versetzt. Beim Abdampfen erhält man dünne seideglänzende Strahlen, welche ein von den vorigen Salzen wesentlich verschiedenes Ansehen darbieten. Leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Salicylschwefelsaurer Kalk, neutraler, $2\text{CaO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 2 HO, krystallisirt mit 6,57 Proc. Wasser in halbkugeligen Aggregaten seideglänzender Nadeln, welche das Krystallwasser bei 200° C. abgeben. Er ist ebenfalls in Alkohol und Aether unlöslich.

Salicylschwefelsaures Kupferoxyd neutrales, $2\text{CuO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ (bei 180° C.), wird durch Zersetzung des salicylschwefelsauren Baryts durch Kupfervitriol und Hinstellen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in Blumenkohl ähnlichen mikrokrystallinischen Formen erhalten. Das wasserfreie Salz ist luftbeständig und sehr leicht in Wasser löslich. Auch in heissem Weingeist löst sich etwas davon und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Ein basisches Kupfersalz, von der Formel $2\text{CuO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + $2\text{CuO.}4\text{HO}$, wird während des Eindampfens einer mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat digerirten Säurelösung als grünes Pulver erhalten, während die Mutterlauge keine krystallinische Verbindung liefert. Das grüne Pulver erscheint unter dem Mikroskop als kleine sternförmig vereinigte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 180° C. verlieren.

Salicylschwefelsaure Magnesia, neutrale, $2\text{MgO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 6 HO, krystallisirt in rechteckigen Prismen, die in Wasser sehr löslich sind, so dass die concentrirte Lösung nur über Schwefelsäure Krystalle liefert. Die Krystalle werden an der Luft trübe. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässrige Lösung des Salzes wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch phosphorsaures Natron erst beim Kochen gefällt. Bei 200° C. ist das Salz wasserfrei.

Salicylschwefelsaures Natron, neutrales, $2\text{NaO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 6 HO, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glasglänzenden, irregulär sechsseitigen Prismen, welche luftbeständig und in Alkohol und Aether unlöslich sind. Das Krystallwasser entweicht bei 200° C.

Salicylschwefelsaures Natron, saures, $\text{NaO.HO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 4 HO, wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es bildet glänzende, rhombische Blättchen, welche sich wie das neutrale Salz verhalten. Bei 180° C. verlieren sie alles Krystallwasser.

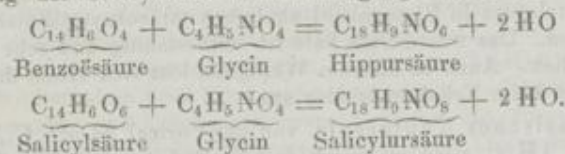
Salicylschwefelsaures Natron-Kali, $\text{KO.NaO.C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ + 8 HO, das einzige Doppelsalz der Sulfosalicylsäure, wird erhalten durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlen-saurem Natron; es

krystallisirt in glänzenden rechteckigen Prismen. Es ist in Weingeist und Aether unlöslich. Das Krystallwasser entweicht bei 200° C.

Salicylschwefelsaures Silberoxyd, neutrales, 2AgO . $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10} + 2\text{HO}$, wurde durch Sättigen der Säure mit frischgefälltem Silberoxyd dargestellt. Die Lösung in heissem Wasser bildet beim Erkalten eine Gallerte, welche sich nach einiger Zeit in ein schweres Pulver umwandelt. Dieses besteht aus kugeligen Aggregaten kleiner Krystalle. Bei längerem Kochen der Lösung wird etwas Silber reducirt. Das Salz ist schmelzbar. Bei 150° C. verliert es 2 Aeq. (4 Proc.) Krystallwasser.

Salicylschwefelsaures Zinkoxyd, neutrales, 2ZnO . $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_{10} + 6\text{HO}$, durch gegenseitige Zersetzung des salicylschwefelsauren Baryts mit schwefelsaurem Zinkoxyd bereitet, ist in allen Verhältnissen dem Magnesiumsalz ähnlich. Die 16,1 Proc. betragenden 6 Aeq. Krystallwasser entweichen ebenfalls bei 200° C. *Sf.*

Salicylursäure, Saliglyeinsäure. Eine der Hippursäure entsprechende Säure. Von Bertagnini¹⁾ entdeckt. Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_8$ oder $\text{HO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_8\text{NO}_7$. Der Entdecker glaubt, dass die Salicylursäure zweibasisch sei, und in Rücksicht auf die zweibasische Natur der Salicylsäure wäre dies wohl möglich (s. bei salicylursaurer Kalk). Sie bildet sich, ähnlich wie Hippursäure aus Benzoësäure, durch Umwandlung der Salicylsäure beim Durchgange durch den Thierkörper.



Nimmt man Salicylsäure in stündlich wiederholten Gaben von 0,025 Grm., so zeigt schon nach einer Stunde und noch 48 Stunden nach dem letzten Einnehmen der mit Eisenchlorid versetzte Harn eine violette Färbung²⁾. Der sauer reagirende, durch Concentriren von dem grössten Theil der Salze befreite Harn wird mit Salzsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt eine krystallinische Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten wird. Wird die gereinigte Krystallmasse in einem trockenen Luftstrome auf 140° bis 150° C. erwärmt, so verflüchtigt sich die unverändert in den Harn übergegangene Salicylsäure, während der Rückstand aus heissem Wasser in concentrirch gruppirten glänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Salicylursäure besitzt stark saure Reaction und einen bitteren Geschmack. Sie ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in kaltem Wasser. Bei 160° C. schmilzt sie; schon bei wenig höherer Temperatur bräunt sie sich und lässt Salicylsäure sublimiren; bei noch höherer Temperatur entweicht Ammoniak und es bleibt ein Kohlenrückstand. Einige Stunden mit concentrirter Salzsäure erwärmt, spaltet sie sich in Salicylsäure und Glycin. Kochen mit Barytwasser scheint nicht wesentlich einzuwirken. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd

¹⁾ Nuovo Cimento. T. I, p. 363; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC VII, S. 248.

²⁾ Am zweiten Versuchstage stellte sich Öhrrensausen und Betäubung ein.

entfärbt sich dieses und man erhält beim Erkalten kleine glänzende Nadeln.

Die Salicylursäure treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus und bildet mit den betreffenden Basen die salicylursäuren Salze. Diese sind leicht krystallisirt zu erhalten.

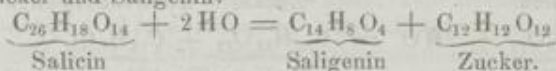
Salicylursaurer Baryt bildet grosse harte Säulen, welche beim Erwärmen unter Wasserverlust undurchsichtig werden. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz, entwickelt Ammoniak und ein nach Phenylalkohol ¹⁾ riechendes Oel und hinterlässt kohlen-sauren Baryt. Das Salz ist in kaltem Wasser weniger löslich.

Salicylursaurer Kalk scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in Nadeln aus, die in kaltem Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich sind. — Ein in kochendem Wasser unlösliches Kalksalz wird in glänzenden Blättchen erhalten, wenn nur so lange Kalkmilch zu der erwärmten Lösung der Säure gegeben wird, bis das Ganze erstarrt.

Die Salicylursäure und ihre Verbindungen geben mit Eisenoxydsalzen dieselbe violette Färbung wie die Salicylsäure. *Sf.*

Salicylwasserstoff, syn. mit salicylige Säure.

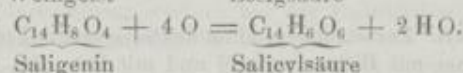
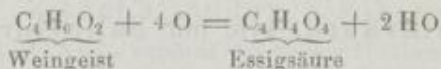
Saligenin, Salicylalkohol. Zersetzungsproduct des Salicins; von Piria ²⁾ (1845) entdeckt. Formel: $C_{14}H_8O_4$. Das Salicin spaltet sich unter Einfluss von Emulsin, Speichel oder verdünnten Säuren in Zucker und Saligenin:



Zur Zersetzung des Salicins lässt man es mit ziemlich verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure kurze Zeit aufkochen. Nachdem dann die freie Säure durch Kreide abgestumpft ist, wird das Saligenin durch Schütteln mit Aether entzogen. Bei Anwendung von Emulsin werden 3 Thle. desselben mit 50 Thln. gepulverten Salicins und 500 Thln. Wassers bei Blutwärme etwa 12 Stunden lang digerirt. Bei dem angegebenen Verhältniss krystallisirt ein Theil des Saligenins heraus, ein anderer wird durch Schütteln mit Aether gewonnen.

Mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man das Saligenin in fettig anzufühlenden, perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln, ähnlich dem Cholesterin. Es ist in Wasser (in 15 Thln. bei 22° C.), in Weingeist und Aether löslich, schmilzt über 82° C. und sublimirt gegen 100° C. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen blau; Metallsalze werden durch die Lösung nicht gefällt. Es ist auch in Alkalien löslich.

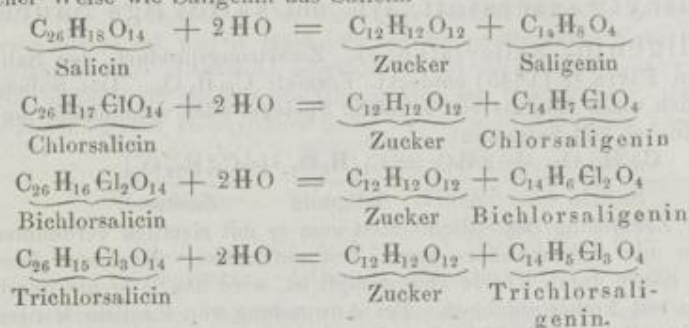
Das Saligenin verhält sich zur Salicylsäure wie der Weingeist zur Essigsäure:



¹⁾ In Gmelin's Handbuch Bd. VI, S. 257 ist *fenolo* statt durch Phenol, durch Fenchel (*finochio*) übersetzt.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 53 u. Bd. LXXXI, S. 245.

Man betrachtet daher auch das Saligenin als den Salicylalkohol, und demgemäss wird es durch oxydirende Agentien, so z. B. für sich beim Erwärmen durch den Sauerstoff der Luft, durch Platinschwarz, Chromsäure, Kalihydrat, Salpetersäure etc., in Salicylaldehyd (salicylige Säure) und endlich in Salicylsäure übergeführt. Stärkere Salpetersäure lässt Pikrinsäure entstehen. Vitriolöl löst es mit rother Farbe. In der concentrirten Lösung bewirkt Chlor die Bildung von Trichlorphenylalkohol. — Mit Jod und Phosphor oder mit Chlorbenzoyl glaubt Limpricht¹⁾, mit Beziehung auf die Betrachtungsweise des Saligenins als $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right.$, die Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{I} \end{smallmatrix}\right.$ oder $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{I} \end{smallmatrix}\right.$ erhalten zu haben, also ganz entsprechend dem gewöhnlichen Alkohol. — Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, bildet sich Saliretin. — Mit Ammoniak giebt es eine, nach einigen Stunden grün werdende Lösung, welche durch Säuren roth, durch Alkalien wieder grün gefärbt wird. Chlor und Brom bilden substituirt Produkte; diese entstehen auch durch Einwirkung von Emulsin aus substituirtem Salicin in gleicher Weise wie Saligenin aus Salicin.



Genauere Angaben giebt Piria nur über das erste Chlorsubstitut $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ClO}_4$; hiernach krystallisirt es aus heisser wässriger Lösung in farblosen rhombischen Tafeln, ist in Alkohol und Aether löslich, wird durch Eisenchlorid blau und durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt.

Die drei gechlorten Producte zerlegen sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in harzartige Substanzen, welche wahrscheinlich aus Zersetzungsproducten des gechlorten Saliretins bestehen. *Sf.*

Saligenyl nennt Löwig den im Saligenin (s. d. Art.) enthaltenen Kohlenwasserstoff, C_{14}H_8 , und

Saligenyloxyd ist dann das Saligenin ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) selbst.

Saliglycinsäure, syn. mit Salicylursäure (s. d. Art.).

Saliretin. Zersetzungsproduct des Saligenins. Formel: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$, es ist also isomer mit Bittermandelöl und mit Benzoin.

Das Saliretin entsteht aus dem Saligenin ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) durch Abgabe von 2 Aeq. Wasser. Diesen Process bewirkt man entweder durch Erwärmen

¹⁾ Gmelin's Handbuch Bd. VI, S. 181.

des Saligenins oder direct des Salicins mit verdünnten Säuren (Braconnot¹⁾, oder indem man eine weingeistige Salicinlösung mit Chlorgas behandelt (Roser²). Gewöhnlich wird die erstere Methode angewandt und es scheidet sich dann das Saliretin auf der Oberfläche als weisses oder gelbliches Harz (daher der Name: *σητίνη*, Harz) ab. Piria fand hierbei für das Saligenin einen Wasserverlust von 15,39 Proc., während die Berechnung 14,52 Proc. verlangt. Wendet man Salicin an, so findet sich natürlich Traubenzucker in Lösung.

Im reinen wasserfreien Zustande ist das Harz durchsichtig. Es löst sich in Essigsäure, Aether und Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt. Aus der Lösung in den fixen Alkalien fällt es beim Neutralisiren selbst durch Kohlensäure nieder. In Ammoniak ist es nicht löslich. Durch Schwefelsäure wird es roth gefärbt. Bei fortgesetzter Einwirkung starker Salpetersäure scheint Pikrinsäure zu entstehen. Bei der trockenen Destillation erhält man Phenylalkohol, Wasser und einen Kohlenrückstand³).

In der neueren Ausgabe seines Lehrbuchs verdoppelt Gerhardt die Formel des Saliretins, ohne indessen Gründe dafür anzuführen. Sollte sich etwa das Saliretin ebenso zum Saligenin verhalten, wie das Elayl zum Weingeist, so kann die verdoppelte Formel nicht gebilligt werden.

Sf.

Salisburia adiantifolia, *Gingko biloba*. In dem Fleisch der Früchte dieses Baumes ist 74,6 Wasser, 24,3 trockene organische Substanz und 1,1 Asche enthalten. Die Früchte enthalten neben Gummi, Zucker, Pektin, Citronensäure, Buttersäure u. a. Substanzen 9 Proc. eines fetten Oels, welches durch Aether ausgezogen wird; es ist gelb, sauer reagirend, erstarrt bei 0° C. krystallinisch; es enthält eine bei 35° C. schmelzende Fettsäure $C_{48}H_{98}O_4$, Gingkosäure von Schwarzenbach⁴) genannt.

Sf.

Salit, Sahlit, Salaugit, s. unter Augit und Diopsid.

Salithol nannte Baly das später als identisch mit Phenetol erkannte Zersetzungsproduct des sauren salicylsauren Aethyloxyds (s. Bd. VI, S. 192).

Salivin s. Speichelstoff.

Salmiak von *Sal ammoniacum* s. Ammoniumchlorid (2. Aufl. Bd. I, S. 736).

Salmiakblumen hiess früher der durch langsame Sublimation oder Krystallisation in zarten lockeren Massen erhaltene Salmiak.

Salmiak, eisenhaltender, s. Eisensalmiak.

Salmiak, fixer, nannten die Brüder Holland (im 15. Jahrhundert) das Chlorcalcium, weil es bei der Destillation von Kalk mit Salmiak als nicht flüchtig zurückbleibt.

¹⁾ Journ. de chim. méd. T. VII, p. 17. — Piria, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 300; Bd. XXX, S. 178 u. 189; Bd. LVI, S. 45. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 184. — ³⁾ Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 215. — ⁴⁾ Wittstein's Vierteljahrschrift. f. prakt. Pharm. Bd. VI, S. 424; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 529.

Salmiakgeist, kaustischer, *Liquor ammonii causticus*, die Lösung von Ammoniakgas, s. Ammoniakflüssigkeit (2. Aufl. Bd. I, S. 723).

Salmiak, Glauber's geheimer, obsolete Bezeichnung des schwefelsauren Ammoniumoxyds, das zum Theil mit Chlorammonium verwechselt, von Glauber aber als eigenthümlich nachgewiesen ward.

Salmsäure, Lachssäure, Acide salmonique, nennen Fremy und Valenciennes¹⁾ eine gefärbte fette Säure, welche sie aus dem durch Auspressen der röthlichen Muskeln von Lachsarten erhaltenen Oel darstellen. Das Oel wird mit kaltem Alkohol, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, geschüttelt, und die Flüssigkeit darauf mit Salzsäure neutralisirt. Man erhält so eine zähe rothe Säure, welche alle Eigenschaften einer fetten Säure hat. Nach Valenciennes und Fremy findet sich diese Säure in erheblicher Menge neben Oleinphosphorsäure im Laich des Lachses; sie findet sich in verschiedenen Species des Genus Salmo in verschiedener Menge, so reichlicher im Salmo salmo als im Salmo hamatus. Eine nähere Untersuchung der Säure fehlt. Fe.

Salpeter. Die Technik begreift unter dem generellen Namen Salpeter häufig die gewöhnlichen Salze der Salpetersäure, hauptsächlich sind es aber die Verbindungen derselben mit Kali und Natron, welchen dieser Name ganz allgemein beigelegt ist. Man unterscheidet diese durch den Beisatz der Basis, also Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Der Araber Geber erwähnt zuerst in seinen Schriften im achten Jahrhundert den Salpeter unter dem Namen *Sal petrae*. Roger Bacon führt davon an, dass man mittelst eines Gemenges von *Sal petrae* und Schwefel den Donner nachahmen könne. Raymond Lullius nennt den Salpeter zur Unterscheidung von dem *Nitrum* der alten Griechen und Römer, worunter dieselben kohlenensaures Natron verstanden, *Sal nitri*, während später der Name *Nitrum* ganz allgemein für den Salpeter in Anwendung kam. Agricola lieferte in seinen Schriften (1546) die erste Beschreibung der Salpetersiederei.

Der Kalisalpeter, salpetersaures Kali, *Nitrum, Sal petrae*, von dem hier vorzugsweise die Rede ist, findet sich ausserordentlich verbreitet, indem derselbe, wenn auch in geringer Menge, doch einen nie fehlenden Bestandtheil der Ackerkrume, sowie, nach den neueren Untersuchungen von Boussingault²⁾, auch des Fluss- und Quellwassers ausmacht. Nach ihm soll im Durchschnitt 1 Cubikmeter der in nicht zu grosser Tiefe des Bodens circulirenden Wasser gegen 6 bis 8 Grm. Salpeter enthalten, was in Hinsicht des Stickstoffgehaltes 1,1 Ammoniak entspricht, welche Zahl denen von Bineau (bei der Untersuchung der Wasser des Rhonebassins gefunden) sehr nahe kommt. Die Quantität des in den Quellen vorkommenden Salpeters scheint jedoch wesentlich von der geologischen Beschaffenheit der Gegend mit bedingt zu werden, namentlich scheint diese das so sehr wech-

¹⁾ Journ. de pharm. et chim. [3.] T. XXVIII, p. 401; Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 735; Chem. Centralbl. 1856, S. 129.

²⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XLIV, p. 108 bis 119.

selnde Verhältniss der Salpetersäure zu Ammoniak zu bedingen. Ungeachtet der ausserordentlichen Verbreitung des Kalisalpeters ist derselbe bis jetzt doch niemals in förmlichen Lagern oder grossen Massen wie der Natronsalpeter aufgefunden worden, und erst in neuester Zeit hat W. H. Ellet ¹⁾ in einem Sandstein in Bradford-County in Pennsylvania wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt.

Besonders reich an Salpeter sind das Kreidegebirge und die jüngeren Kalkablagerungen, so z. B. die Südabhänge der Seine, bei Roche-Guyon und Mousseau, woselbst mehrere Höhlen, als Ställe benutzt, auf Salpeter ausgebeutet werden. In derselben häufen sich die salpeterhaltigen Stoffe während der warmen Jahreszeit an der Oberfläche des Gesteins, namentlich in den Theilen, die der freien Luft und directen Sonnenwärme am meisten ausgesetzt sind, in der Art an, dass diese Massen jährlich mehrmals eingesammelt werden können. Nach Lavoisier ist der Salpeter darin von Kochsalz und Chlorcalcium in wechselnder Menge begleitet. Aus der Höhle von Fouquières erhielt er $3\frac{1}{8}$ Proc., aus der in der Nähe der Kirche von Mousseau $5\frac{3}{8}$ Proc. Salpeter, wenn er zuvor alle darin enthaltene Salpetersäure an Kali gebunden hatte. Von besonderer Bedeutung sind die Salpeterhöhlen auf der Insel Ceylon, natürliche Höhlen in einem dolomitischen, mit Feldspath durchzogenem Kalkfelsen, welche bereits eine lange Reihe von Jahren eine sehr beträchtliche Ausbeute an Salpeter liefern. Während die eine von Boulatwellegode reich an organischen Massen ist, da sie einem ganzen Heere von Fledermäusen als Aufenthalt dient, fehlen solche in anderen, wie in der von Memoorra, gänzlich. Davy fand die Felsenmasse dieser Höhle in 100 Thln. zusammengesetzt aus: 2,4 Thln. salpetersaurem Kali, 0,7 Thln. salpetersaurer Bittererde, 0,2 Thln. schwefelsaurer Bittererde, 26,5 Thln. kohlen-saurem Kalk, 9,4 Thln. Wasser und 60,8 Thln. in schwacher Salpetersäure unlöslichem Rückstand, aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk bestehend.

Ähnliche Höhlen kennt man an der Küste des adriatischen Meeres, in Italien (Pulo di Mofetta), an einigen Punkten in Nordamerika (Tennessee, Kentucky, am Missouri und Crookedfluss), in Afrika und Teneriffa. Hiervon abweichend ist das Vorkommen der fertig gebildeten salpetersauren Salze in Südamerika, in einigen Gegenden Indiens, Arabiens, Aegyptens, Persiens, Spaniens und Ungarns. Den grössten Theil des nach Europa in Handel gebrachten Salpeters liefert Bengalen, der in Chiopra versotten und über Houghly versandt wird; in Ungarn sind es vorzüglich die Districte Semeny, Debreczin und Nagy-Kallo, woselbst der Salpeter oft in grosser Ausdehnung, immer jedoch nur in geringer Tiefe, den Boden durchtränkt, und in der trockenen Jahreszeit auswittert. Behufs der Gewinnung wird im Sommer mittelst eines eigenen Pfluges die mit Salpeter geschwängerte Kruste aufgelockert und später eingesammelt. Am linken Ufer der Theiss liefern 100 Quadratruthen der dortigen Salpetersteppen circa 10 Ctr. Salpeter. Auch Spanien ist reich an ähnlichen Auswitterungen, die unter Anderem in Saragossa, Alcazar de San Juan ausgebeutet werden.

Sehr verschieden von diesem immer nur spärlichen Auftreten des Kalisalpeters ist das massenweise Vorkommen des Natronsalpeters, auch

¹⁾ Edinb. phil. Journ. T. LVII, p. 367, aus Dublin. monthly Journal of industrial Progress, T. VIII, p. 242.

cubischer oder Chilialpeter genannt (vergl. Salpetersaures Natron), wie solcher an der südamerikanischen Küste, zwischen den Höhen von Yquique und Concepcion, auf der Grenze von Peru und Chile, im Districte von Atakama sich darstellt. Derselbe bildet hier in einer Längserstreckung von 30 Meilen ein 2 bis 3 Fuss mächtiges Lager, welches aus trockenem, hartem Salz besteht und von einer nur wenige Fuss starken Thonlage bedeckt wird.

Die zahlreichen Forschungen, welche sich bestrebt haben, die Bildung der salpetersauren Salze, namentlich deren so mächtiges Auftreten, wie das eben geschilderte zu erklären, sind im Ganzen von einem nur geringen Erfolge gekrönt worden, so dass es den Anschein hat, als hätten bei ihrer Bildung uns jetzt unbekanntere Verhältnisse obgewaltet. Genauer dagegen sind die Bedingungen überall da erkannt, wo noch jetzt eine Salpeterbildung vor sich geht.

Diese lehren zunächst, dass das reichere und häufigere Auftreten des Salpeters hauptsächlich den wärmeren Himmelsstrichen angehört, dass hier die Bildung nicht allein eine viel raschere, sondern überhaupt eine bei weitem directere, als in den gemässigten Klimaten ist. Denn während z. B. in der Memoorahöhle auf Ceylon die Salpeterbildung augenscheinlich ohne die Mitwirkung von stickstoffhaltigen organischen Materien lebhaft vor sich schreitet, und lediglich auf die in dem Boden enthaltenen mineralischen Bestandtheile, sowie auf die durch die Atmosphäre zugeführten Stoffe angewiesen ist, wird gerade die Anwesenheit organischer Materien als eine der vorzüglichsten Bedingungen für eine förderbare Bildung von salpetersauren Salzen in den gemässigten Klimaten betrachtet. Es kann daher nicht überraschen, dass in dieser Richtung die Ansichten der Chemiker über die Theorie der Salpeterbildung weit von einander abweichen. Die Fundamentalfrage für die Salpeterbildung ist die Quelle des Stickstoffs. Mit Lavoisier (Preisschrift, 1775) sprachen sich alle früheren Forscher dahin aus, dass das Vorhandensein stickstoffhaltiger organischer Materien durchaus nothwendig zur Bildung der Salpetersalze sei; dagegen stellten zuerst Davy und Longchamp die Meinung auf, dass auch ohne Vorhandensein solcher Materien allein durch den Sauerstoff und Stickstoff der Luft unter Mitwirkung des Wassers und bei Anwesenheit geeigneter Basen, Kalk, Magnesia, in porösen Gesteinen sich Salpetersäure bilden könne, welche Ansicht durch eine neue Untersuchung von Cloëz vollständig bestätigt wird (vergl. Salpetersäure). Ist durch diese neuere Untersuchungen wohl auch unzweifelhaft dargethan, dass unter gewissen Umständen der Stickstoff der Atmosphäre, bei vollständiger Abwesenheit irgend einer jeden anderen Stickstoffverbindung, zu Salpetersäure oxydirt werden kann, so vermitteln die wichtigsten Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig und Kuhlmann diese beiden Ansichten dahin, dass die Hauptquelle der Salpeterbildung das Ammoniak ist, indem dieses, wie Schönbein, Luca und mehrere Andere (s. Salpetersäure) in neuester Zeit gefunden haben, unter den mannigfaltigsten Umständen, wie z. B. unter Einfluss vieler porösen Körper bei Gegenwart von Alkalien durch den ozonisirten Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt wird; zu letzteren zählt man auch den Sauerstoff, welcher unter Einwirkung des Sonnenlichtes von den Pflanzen ausgehaucht wird. Da weiter bekannt ist, dass der Stickstoff bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien stets nur in Form von Ammoniak als Endglied der Zersetzung auftritt, so ist

das Vorhandensein von Ammoniak in der Atmosphäre eine Nothwendigkeit und auch in derselben als kohlen-saures Salz durch die neueren Untersuchungen überall aufgefunden. Die hier erwähnte Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure wird hauptsächlich durch Anwesenheit von Feuchtigkeit, vor Allem aber durch eine geeignete hohe Temperatur begünstigt. Danach kann die Bildung von Salpetersäure und ihren Salzen in den heissen Klimaten auch bei Abwesenheit einer jeden organischen Substanz nichts Befremdendes mehr haben, dieselbe wird immerhin wesentlich aus dem angeführten Grunde durch die gleichzeitige Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Materien unterstützt werden. Wie wichtig bei diesem Vorgange das Vorhandensein geeigneter Basen ist, geht aus einem neuen Versuche von Pelouze ¹⁾ hervor, wodurch derselbe nachweist, dass bei Mangel solcher Basen keine Salpetersäurebildung stattfindet, auch wenn ein Ueberschuss organischer Stoffe vorhanden ist, dass selbst fertig gebildeter Salpeter unter diesen Umständen wieder verschwindet, indem die Salpetersäure wieder rückwärts in Ammoniak umgewandelt wird. Es erklärt dies den bis dahin auffallenden Mangel an salpetersauren Verbindungen in der Mistjauche und mancher festen Düngerarten, ebenso auch den gesteigerten Düngerwerth der sogenannten Erdstreu. Bei dieser wird der Streu lockere mergelige Erde eingeschichtet, deren Basen dadurch, dass sie die Salpeterbildung ermöglichen, zugleich die Verflüchtigung des Ammoniaks hemmen.

Mit der hier entwickelten Theorie der Salpeterbildung stehen die langjährigen Erfahrungen, welche man an den Orten, woselbst seit Jahrhunderten sogenannter künstlicher Salpeter dargestellt wird, gemacht hat, in vollkommenstem Einklange. Hiernach sind die wesentlichsten Bedingungen für die Salpeterbildung: erstens Gegenwart von stickstoffhaltigen Pflanzen- oder Thierstoffen, zweitens Gegenwart geeigneter Basen wie Kali, Natron, Kalk, Bittererde u. s. w., drittens Gegenwart von Feuchtigkeit, viertens eine mittlere Temperatur von 15° bis 20° C. und fünftens ungehinderter Zutritt von Luft. Andererseits hat man dafür Sorge zu tragen, dass alle hemmenden oder störenden Einflüsse, wie Abkühlung, Ueberschwemmung, Regen u. s. w. abgehalten werden, um eine möglichst gesteigerte Entwicklung und Ausbeute zu erzielen.

Hieraus ergibt sich, dass unsere Gegenden in dieser Beziehung von der Natur wenig begünstigte Localitäten sind, und unter gewöhnlichen Umständen eine geringe Ergiebigkeit im Vergleiche zu dem Consum haben; die Regierungen mancher grösseren Staaten sind durch die Anwendung des Salpeters zum Schiesspulver in Rücksicht ihrer Unabhängigkeit veranlasst, die Gewinnung des Salpeters auf eigenem Boden fabrikmässig zu betreiben. Unter allen diesen Einrichtungen sind die sogenannten Salpeterplantagen Frankreichs und Preussens die am rationellsten betriebenen, weshalb nur diese hier eine kurze Berücksichtigung finden werden.

Das Rohmaterial zur Salpeterbereitung wird in den gemässigten Klimaten sowohl durch Aufsammeln von Stoffen, worin der Bildungsprocess von selbst Gelegenheit hatte sich zu entwickeln, als durch ein rationelles Verfahren, wonach dieser Process erst eingeleitet wird, ge-

¹⁾ Pelouze, Compt. rend. de l'acad. T. XLIV; p. 118. — Dingl. Journ. Bd. CXLIV, S. 387.

wonnen. Die salpeterhaltigen Rohmaterialien, welche durch Aufsam-
meln an verschiedenen Orten erhalten werden, nennt man Gayerde,
Gaysalpeter oder auch Kehrsalpeter. — Was zunächst den Kehrsal-
peter betrifft, so finden wir denselben häufig an Orten, wo Excremente,
Abfälle aus Schlächtereien und Märkten sich mit den Flüssigkeiten der
Gossen vermischen und dann einer fortschreitenden Fäulniss unterwor-
fen sind. Hier hat man häufig Gelegenheit zu beobachten, dass Mauern
so mit Salzen imprägnirt sind, dass bei trockener Witterung diese aus-
krystallisiren und die Mauern mit einer förmlichen Salzkruste über-
ziehen. Herrscht unter diesen Salzen der so leicht zerfließliche sal-
petersaure Kalk vor, so trägt dieses zur raschen Zerstörung der Mau-
ern wesentlich bei (Salpeterfrass). Ebenso ist die Erde unter dem Bo-
den der Ställe, in der Nähe von Miststätten, wo sich in dem Ver-
laufe längerer Zeit namentlich durch Einwirkung des sehr stickstoff-
reichen Urins eine ziemliche Quantität von Ammoniak und Salpeter
bildet, eine Quelle für unseren Zweck. So hat man z. B. bei Longpont
aus dem Dünger von 25 Stück Kühen, Eseln und Maulthieren nach
Verlauf mehrerer Jahre 10 bis 12 Ctr. Salpeter erhalten. Am ausge-
dehntesten wird ein derartiger Betrieb der Salpetergewinnung gegen-
wärtig noch in Schweden unterhalten, woselbst die Lieferung von Sal-
peter eine regelmässige Abgabe der Landbevölkerung bildet.

Für die Salpeterplantagen sammelt man gefaulte, mit stickstoffhal-
tigen Substanzen geschwängerte Erde aus Ställen, Schlächtereien u. s. w.,
die „Muttererde“, oder es wird solche Erde erst in den sogenannten
„Faulhaufen“ zubereitet. Hierzu benutzt man Vegetabilien, Stroh,
thierische Abfälle, Dünger, Strassenkoth, Jauche, Waschwasser, Urin
u. s. w., mischt dieselben abwechselnd mit Lagen von Erde und begiesst
diese durch leichte Schuppen oder einfache Bedachungen vor dem
Regen geschützte Haufen von Zeit zu Zeit mit faulenden Flüssigkeiten.

Wie bei der Theorie der Salpeterbildung erwähnt, ist die Gegen-
wart anorganischer Basen hierbei unerlässlich, um soviel als möglich
Ammoniak in Salpetersäure überzuführen und einen rückgängigen Pro-
cess zu verhindern. Die Haufen erhalten gewöhnlich die Form einer
Pyramide von 6 bis 7 Fuss Breite und 15 Fuss Höhe. Bei ihrer Her-
richtung muss vor allem Sorge getragen werden, dass der atmosphä-
rischen Luft überall ungehinderter Zutritt gestattet ist. Die vorgeschrit-
tene Bildung des Salpeters erkennt man an einem weissen feinen Ueber-
zuge, der nach einem Zeitraum von zwei bis drei Jahren den Faulhau-
fen überzieht und hauptsächlich aus salpetersauren Salzen besteht. Sobald
1000 Cubikzoll davon ungefähr $4\frac{1}{2}$ Lth. Salpeter enthalten, so nennt
der Salpetersieder die Erde reif. Es müssen demnach 53,3 Rhein. Cubik-
ruthen Erde in Haufen liegen, um 10 Ctr. Salpeter zu liefern, wovon
jedes Jahr $\frac{1}{3}$ reif wird. Hat die Erde ihre gehörige Reife erlangt, so
ist es, um Zeit und Arbeit zu ersparen, nothwendig, das salpetersaure
Salz in einer so geringen Menge von Erde anzuhäufen als möglich.
Man hört deshalb mit dem Uberschütten der Jauche auf, worauf
vermöge der Haarröhrchen-Wirkung die innere Feuchtigkeit des Hau-
fens, eine gesättigte Lösung der salpetersauren Salze, dem äussern
Rande des Haufens zugeführt wird und hier auswittert. Hierdurch ist
es ermöglicht, den Salpeter in der äussern Erdschicht anzuhäufen und
diese dann mit einem stumpfen Besen oder einer eisernen Scharre zu 2 bis
3 Zoll Tiefe abzunehmen, was nach Verlauf mehrerer Monate wiederholt

werden kann. Vortheilhaft ist es, diese gesammelte Erde erst unter dem Schuppen, wo sie als Vorrath liegt, häufig umzuschaukeln und mit Wasser (nicht Jauche) anzuspritzen. Auf diese Weise soll die Menge des Salpeters nicht unbedeutend vermehrt werden. Wird das Abscharren der Faulhaufen auf diese Weise öfter wiederholt, so restirt zuletzt ein Kern, der nicht mehr der Mühe einer gleichen Weiterverarbeitung lohnt. Zur Erneuerung der Faulhaufen bedient man sich nicht nur der Mutter-, sondern auch der schon ausgelaugten Erde, bis sie endlich total erschöpft ist. Ein kleiner Rückhalt von Salpeter soll die Neubildung der Salze kräftiger anregen, als „todtgelaugte Erde“.

Eine sehr vortheilhafte Gewinnung des Rohmaterials gewähren die in Preussen unter dem Namen „Salpetermauern“ gebräuchlichen Einrichtungen. Es sind dies Haufen von Salpetererde, welche auf der dem Winde zugekehrten Seite senkrecht abfallen, während ihre entgegengesetzten Seiten terrassenweise aufgeführt sind, längs der Stufen laufen Rinnen zur Leitung und Vertheilung der Jauche, deren Ueberschuss sich in einen Behälter wieder ansammelt. Die Bildung des Salpeters findet vorzugsweise wegen der lebhafteren Verdunstung an der Windseite statt, wozelbst man von Zeit zu Zeit den gebildeten Salpeter nebst der äussern Schicht der Erde abkratzt. Um die Fabrikation ungestört fortsetzen zu können, ergänzt man auf der Rückseite die Terrassen durch Aufbringen von neuer und ausgelaugter Muttererde in der Art, dass die Mauer stets dieselbe Dicke und Gestalt behält und nur von vorn nach hinten fortschreitet. Hierdurch hat man nie nöthig, die Haufen ganz zu erneuern, ein grosser Vortheil, da der Process schwierig zu erneuern, leicht aber fortzuleiten ist.

Mit der reifen Erde werden alsdann nach einander folgende Operationen vorgenommen: 1. Die Auslaugung der salpetersauren Salze, 2. Verwandlung in Kalisalpeter, 3. Krystallisation und 4. die Reinigung.

Die erste Arbeit, das Auslaugen der salpetersauren Salze aus der Salpetererde muss mit so wenig Wasser als möglich ausgeführt werden, um sobald als möglich siedewürdige Laugen von 12 bis 14 Proc. zu erhalten; den Gehalt der Lauge an Salpeter ermittelt der Sieder mittelst eines Aräometers (Salpeteraräometer.)

Die auszulaugende Masse wird in Fässer gebracht, die in drei Reihen übereinanderstehen, einen doppelten strohbedeckten Boden haben, mit Hähnen versehen sind, und ausserdem durch Rinnen sowohl untereinander als mit den eingegrabenen Laugebehältern in Verbindung gestellt werden können. Durch diese Fässer lässt man nacheinander so lange Wasser sickern, bis die Lauge die angeführte Concentration erlangt hat, und der Rückstand bis auf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Salpeter erschöpft ist.

Den Vortheil dieses Ganges, (beschrieben und empfohlen von dem *Comité consultatif des poudres et Salpêtres de France*, 1820) wird aus folgendem Beispiel am besten einleuchten.

Nimmt man an, dass jedes Fass mit 6 Cubikfuss Erde versehen, deren Gehalt auf 8 Pfd. gestiegen sei, diese halte jedesmal die Hälfte des aufgebossenen Wassers zurück, und es würde immer soviel Wasser aufgebossen als nothwendig ist, um die Erde bis an ihre Oberfläche damit zu tränken (3 Cubikfuss), so ist der Verlauf, wenn jedes Fass viermal ausgelaugt wird, und unter der Voraussetzung, dass man

dem aufgegossenen Wasser Zeit lässt, allen Salpeter zu lösen, der folgende:

	Aufgegossen auf das	Es bleiben zurück	und fließen ab
Erstes Wasser = 3 Cbkf.	Fass A.	{ $1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 4 Pfund.	{ $1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 4 Pfund.
Zweites Wasser = $1\frac{1}{2}$ Cbkf.	Fass A.	{ $1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 2 Pfund.	{ $1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 2 Pfund.

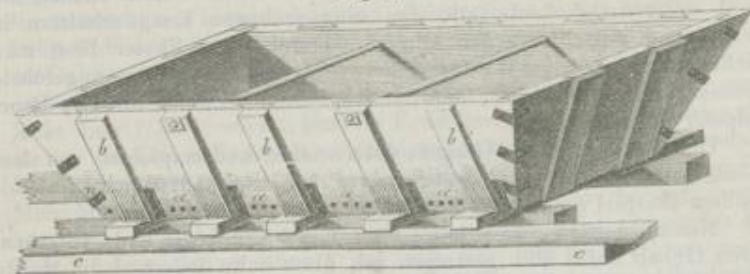
Diese machen vereinigt: 3 Cubikfuss mit 6 Pfd. und werden auf ein neues Fass B. gegossen, worin ebenfalls 8 Pfd. Salpeter. Sind auch diese gelöst, werden $1\frac{1}{2}$ Cubikfuss zurückbleiben und $1\frac{1}{2}$ Cubikfuss mit $\frac{6+8}{2} = 7$ Pfd., d. i. mit 14,9 Proc. als siedewürdige Lauge abfließen. Kommen die dritten und vierten Laugen von A dann auch auf B, so treten folgende Verhältnisse ein:

	Aufgegossen auf das	woselbst zurückbleiben	und abfließen
Drittes Wasser = $1\frac{1}{2}$ Cbkf.	Fass A	$1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 1 Pfd.	$1\frac{1}{2}$ Cbkf. mit 1 Pfd.
" " = " "	" B	$1\frac{1}{2}$ " " 4 "	$1\frac{1}{2}$ " " 4 "
Viertes " = " "	" A	$1\frac{1}{2}$ " " $\frac{1}{2}$ "	$1\frac{1}{2}$ " " $\frac{1}{2}$ "
" " = " "	" B	$1\frac{1}{2}$ " " $2\frac{1}{4}$ "	$1\frac{1}{2}$ " " $2\frac{1}{4}$ "

Das dritte und vierte Wasser, nach dem Abfließen aus B vereinigt, giebt nun 3 Cubikf. mit $4 + 2\frac{1}{4} = 6\frac{1}{4}$ Pfd. und werden, auf das Fass C gegossen, wieder 8 Pfd. aufnehmen, so dass daselbst $1\frac{1}{2}$ Cubikf. Lauge mit $7\frac{1}{8}$ Pfd. = 15 Proc., also siedewürdige Lauge, abfließt und ebensoviel von derselben Stärke zurückbleibt (Knapp's Technologie).

Um auf diese Weise jährlich eine Menge von 2- bis 300 Ctr. Salpeter zu erzielen, sind 36 Fässer nothwendig. Damit das Wasser Zeit habe die bestimmte Menge Salpeter zu lösen, muss dasselbe längere Zeit, gewöhnlich 12 Stunden, in den Fässern verweilen. Die so von

Fig. 3.

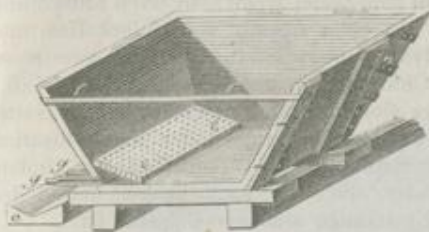


verschiedener Concentration erhaltenen Laugen unterscheidet man durch die Namen Washwasser, schwache, starke und Siedelauge.

Vortheilhaft für Gewinnung wie für Raumersparniss sind die in Fig. 3

und 4 abgebildeten Auslaugekasten von

Fig. 4.



Eichenholz, in Form eines Mühlrumpfes, oben 4 Meter lang bei der halben Breite und 1 Meter tief. An der einen Längsseite ist zwischen den Verstärkungsleisten eine Reihe von Löchern *aaa* zur Aufnahme von Röhren, welche zu den Rinnen *cc* leiten. Ein siebartiges Brett *ee* befindet sich im Innern, das um die Erde

zurückzuhalten mit Stroh bedeckt ist. Aus oben angebrachten Rinnen fließt das Wasser über die Erde, das nach 24 Stunden abgelassen und durch neues ersetzt wird.

Die Rohlauge, auch Grundwasser genannt, enthält ausser salpetersaurem Kali noch die salpetersauren Salze von Ammoniak, Magnesia, Kalk, ferner Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium, kohlen-saures Ammoniak und sogenannten Extractivstoff, eine braune organische Substanz. Thénard fand in einer zur Trockne verdampften Rohlauge aus dem Pariser Gypsschutt: salpetersaures Kali und Chlorkalium 10, salpetersauren Kalk und Magnesia 70, Chlornatrium 15, Chlorcalcium und Chlormagnesium 5 Procent.

Man hat die Beobachtung gemacht, dass sich in der Rohlauge mehr salpetersaures Kali befindet, als das dem Anschein nach in der Muttererde enthaltene Kali hätte bilden können. Dies findet seine Erklärung darin, dass durch ein mehrjähriges Liegen an freier Luft die kalihaltigen Gesteine aufgeschlossen werden, und so der Salpetersäure allmählig mehr Kali dargeboten wird. Um sämmtliche salpetersauren Salze in Kalisalpeter zu verwandeln, muss die Lauge »gebrochen«, d. h. mit Kalisalzen, wie Potasche, schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, dem sogenannten Bruch, in salpetersaures Kali umgesetzt werden. Das hier und da noch übliche Brechen mit Holz-asche ist hierbei gänzlich zu verwerfen, da das zugesetzte Salz mit der in der Rohlauge enthaltenen Säure im genauen Aequivalentverhältnisse stehen muss. Man verfährt daher am besten so, dass man nachdem man im Kleinen durch einen allmählichen Zusatz von Potasche zur Lauge, bis kein Niederschlag mehr entsteht, die Maasstheile der zuzusetzenden Potaschenmenge gefunden hat, wobei das vorhandene salpetersaure Ammoniak einen kleinen Ueberschuss verlangt, das Brechen der Rohlauge in Behältern mit Decantirhähnen (Erdfallbottig) durch Zusatz von Potasche nach dem gefundenen Verhältniss bewerkstelligt, dann setzt sich am Boden ein Niederschlag von kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia ab, während Kochsalz und Chlorkalium mit Salpeter in Lösung bleiben. Es ist deshalb verwerflich, die Lauge vor dem Brechen bis auf 15 bis 20 Proc. zu concentriren. Dieses ist nur dann rathsam, wenn das Brechen durch schwefelsaures Kali bewirkt wird. Hierbei bildet sich schwefelsaurer Kalk und leicht lösliche schwefelsaure Magnesia, die dann wieder mit Kalkmilch beseitigt werden muss, wobei abermals schwefelsaurer Kalk niederfällt.

Longchamp hat vorgeschlagen, zuerst mit schwefelsaurem Natron zu versetzen, und so alle Salpetersäure an Natron zu binden und den Kalk als schwefelsauren Kalk zu fällen, hierauf die Magnesia mit Kalkhydrat

auszuscheiden, um dann durch Zusatz von Chlorkalium Kalisalpeter und Kochsalz zu erhalten.

Noch einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man nach Entfernung der Magnesia die klare Lauge mit einer Lösung von Chlorkalium und Glaubersalz zu gleichen Aequivalenten versetzt, die dann gerade so wirkt, wie eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali.

Nachdem die Salpeterlauge sich vollständig geklärt hat, schreitet man zum Eindampfen. Das Versieden hat ausser der Krystallisation noch den wichtigen Zweck, die Reinigung zu vervollständigen, indem man hierbei die Erfahrung benutzt, dass die Auflöslichkeit der in der Lauge enthaltenen Salze nach Umständen eine verschiedene ist.

Es lösen sich nämlich in 100 Thln. Wasser:

bei 0° C.	13,3 Thle.	salpetersaures Kali (Gay-Lussac)
„ 18 „	29 „	„ „
„ 45 „	74,6 „	„ „
„ 97 „	236 „	„ „
„ 100 „	240 — 250 „	„ „ verschied. Ang. ¹⁾
„ 0 „	29,3 „	Chlorkalium (Gay-Lussac)
„ 11,8 „	34,5 „	„ (Kopp)
„ 15,6 „	35,1 „	„ „
„ 17,5 „	33,3 „	„ „
„ 100 „ gegen	57,0 „	„ (Gay-Lussac).
„ 12 „	36 „	Chlornatrium „
„ 100 „	39,9 „	„ (Fehling).

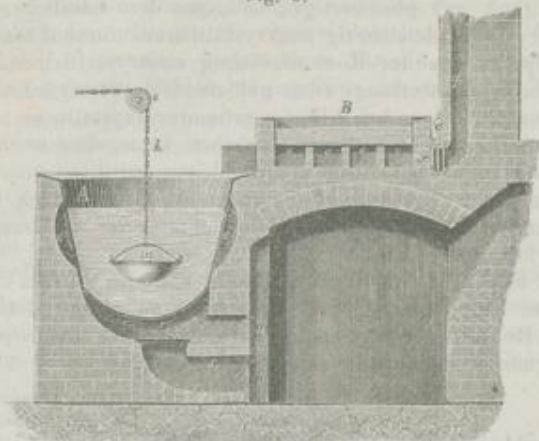
Da nun das Kochsalz bei allen Wärmegraden eine fast gleiche Löslichkeit besitzt, die Löslichkeit des Salpeters bei steigender Temperatur sich aber in einem ungleich bedeutenderen Grade vermehrt, als die der Chloralkalimetalle, so liegen hierin alle Bedingungen vereinigt, diese letzteren von dem Salpeter zu trennen. Beim Versieden lässt man immer eine vorgewärmte Lauge zufließen, bis der Inhalt den richtigen Concentrationspunkt erlangt. Die hierzu gebräuchliche Kesselvorrichtung ist aus Fig. 5 ersichtlich. *a* ist die Heizthür, *r* der Rost, *b* die Thür zu dem Aschenfall *s*. Nachdem das Feuer zuerst den Boden des kupfernen Kessels *A* berührt hat, streicht es zwischen zwei eingemauerten Zungen in die Züge *cccc*. Diese heizen zunächst den Kesselbauch, dann den Boden der Vorwärmepfaune, und gelangen zuletzt in die Esse *g*, die zur Regulirung des Feuers mit einem Register *x* versehen ist.

Der beim Versieden sich von Zeit zu Zeit aufwerfende schmutzige Schaum wird abgeschöpft und wieder in die Auslauefässer gebracht. Er rührt von organischen Materien her, die beim Sieden gerinnen und unlöslich werden. Ausser dieser Ausscheidung trüben im Verlauf des Siedens, durch die Zersetzung von kohlen-sauren Salzen, die Lauge eine Partie von Erdsalzen, namentlich kohlen-saurer Kalk und später Gyps. Um das Festbrennen dieser Stoffe zu vermeiden, hat man die Vorrichtung getrof-

¹⁾ Riffault giebt an, dass sich in 100 Thln. Wasser bei 100° C. 400 Thle. Salpeter lösen; diese Zahl kann sich nur auf die Löslichkeit bei Gegenwart von anderen Salzen, namentlich von Kochsalz beziehen, wodurch sie, wie Lemery, Vauquelin und Longchamp mitgetheilt haben, wesentlich vermehrt wird. Dieselbe beruht nach Berzelius auf einer theilweisen Zersetzung des Salpeters mit dem Kochsalz, bei welcher Chlorkalium und salpetersaures Natron gebildet wird.

fen, dass zur Zeit, wenn diese Erden niederfallen, man mittelst einer Kette *h*, die an einer Rölle *o* beweglich ist, einen, sich an deren Ende

Fig. 5.



befindlichen, kleinen, flachen Kessel *m* herablässt. Während nun die Flüssigkeit in dem grossen Kessel lebhaft siedet, befindet sie sich in dem kleinen Kessel verhältnissmässig in Ruhe. Hierdurch lagern sich die an den Wänden unaufhörlich aufgerührten Theile in letzterem und können so auf die einfachste Weise beseitigt werden. Beim weiteren Versieden krystallisiren dann die Chlorüre der Alkalimetalle aus, und sammeln sich ebenfalls grösstentheils in dem eingehängten Kessel an. Um grössere Krystalle zu erzielen, lässt man die Flüssigkeit etwas erkalten und zieht das Salz dann mittelst Schaufeln aus. Sobald die Flüssigkeit bis auf 50° bis 48° C. erkalte ist, so krystallisirt der Rohsalpeter neben Kochsalz und Chlorkalium in kleinen, gelben Krystallen. Die Mutterlauge fügt man dann zum nächsten Sud.

Es ist noch zu erwähnen, wie man den auskrystallisirenden Chlormetallen die anhaftende Mutterlauge entzieht. Ein Korb voll Mutterlangensalz wird eine Zeitlang in siedendes Wasser gehängt und mehrmals durch einen andern ersetzt. Beträgt das Wasser seiner Menge nach bei weitem weniger, als zur Auflösung alles Salzes erforderlich ist, so entsteht im Anfang eine gesättigte Lösung von Chlorüren, welche aus den folgenden Körben von diesen nichts mehr, wohl aber allen Salpeter auflöst, so dass zuletzt das Wasser allen Salpeter und nur einen Theil der Chlormetalle in Lösung hat, während ein grosser Theil dieser letzteren ungelöst zurückgeblieben ist.

Da auf diese Weise dem Salpeter stets noch namhafte Mengen von Chlormetallen anhaften, deren Beseitigung aber für manche Zwecke, wie dessen Gebrauch in der Medicin, namentlich aber bei der Verwendung zum Schiesspulver durchaus nothwendig ist, so muss der meiste Salpeter noch gereinigt oder raffinirt werden.

Das hierzu von Baumé und Lavoisier eingeführte Verfahren beruht theilweise auf dem ungleichen Einfluss, den die Wärme auf die Löslichkeit des Salpeters und der Chlormetalle ausübt, theils auf dem Verhalten der Extractivstoffe zu gewöhnlichem Leim, der damit un-

lösliche Verbindungen eingeht, zum Theil aber auch auf einer geschickten Umgehung der Umstände, die eine Verunreinigung der Krystalle veranlassen; hierunter ist nämlich der Umstand zu verstehen, dass aus einer Flüssigkeit nur gleichartige, d. h. aus dem nämlichen Salze bestehende, Krystalle gleichzeitig auskrystallisiren können, man lässt daher den Salpeter aus der Kochsalzlösung auskrystallisiren, der dann von anhängender Mutterlauge (den gelösten Chlorüren) leicht gereinigt werden kann. Da ferner bei Bildung grösserer Krystalle es leicht durch die Aneinanderlegung derselben geschehen kann, dass noch kochsalzhaltige Mutterlauge mechanisch eingeschlossen wird, so sucht man dies durch Störung des Krystallisationsprocesses, d. h. durch Erzeugung kleiner Krystalle zu vermeiden und beobachtet beim Auflösen im Uebri- gen das vorhin angegebene Verfahren.

Nimmt man z. B. an, der Rohsalpeter enthalte 6 Proc. Chlorkalium und 14 Proc. Chlornatrium, und zum Auflösen seien 12 Ctr. Wasser auf 60 Ctr. Rohsalpeter verwendet, so wird, wenn man von sonstigen Verunreinigungen absieht, die Sache sich so stellen:

	Im Rohsalpeter enthalten:	die 12 Ctr. Wasser vermögen bei 100° C. aufzulösen
Chlorkalium . . .	360 Pfd.	684 Pfd.
Chlornatrium . . .	840 „	470 „
Salpeter . . .	4800 „	4800 „

mithin werden 370 Pfd. Kochsalz ungelöst bleiben. Ehe man die Lauge bis zur vollständigen Krystallisation eindampft, setzt man, nachdem nochmals vorher mit Wasser verdünnt wurde, zur Entfernung der Extractivstoffe etwas Leim zu. Diese werden hierdurch gebunden und setzen sich schaumförmig an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, von der sie leicht abgenommen werden können. Man lässt hierauf die Flüssigkeit sich bei einer Temperatur von 80° C. ein bis zwei Tage ruhig absetzen. Hat man die Trübung abgesondert, so giebt man die Flüssigkeit in sogenannte Krystallisirbecken. Diese sind von Kupferblech getriebene Gefässe, von der Form eines flachen Prismas, die mit dem Rande auf einer hölzernen Unterlage *a* befestigt sind. Die doppelte Neigung

Fig. 6.

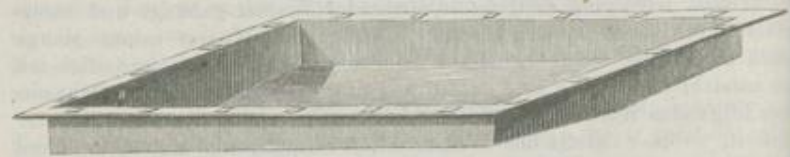


Fig. 7.



des Gefässes, sowohl seiner Länge als der Bodenfläche nach gegen die Mitte zu, lässt den tiefsten Punkt in eine der schmalen Seiten fallen.

Sobald die Temperatur der Lauge auf die der Umgebung gesunken ist, wird durch unablässiges Umrühren die Krystallisation von »Salpetermehl« bewerkstelligt, häuft sich dasselbe an, so

wird es nach dem höheren Theile des Beckens heraufgezogen, wo es so lange verbleibt als noch gefärbte Lauge nach dem tieferen Theile zurückfliesst. Ist genau nach den beschriebenen Verhältnissen gearbeitet worden, so werden nur geringe Mengen von Chlorüren bei dem Salpetermehle sich befinden. Setzen wir voraus, dass bei obigem Beispiele die Lauge auf 18° C. erkalte, und nehmen für die Löslichkeit der Salze die oben angegebenen Zahlen, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

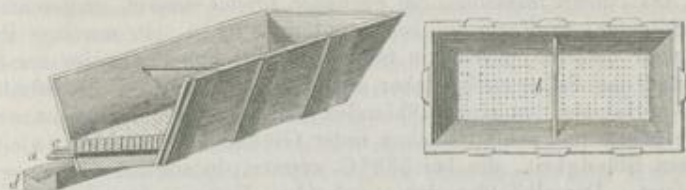
Ueberhaupt wurden aufgelöst von den 12 Ctr. Wasser	die rückst. Mutterlauge vermag bei 18° C. ge- löst zu erhalten	folglich sind heraus- krystallisirt
Salpeter . . . 4800 Pfd. 348 Pfd. 4452 Pfd. (Mehl)
Kochsalz . . . 470 " 414 " 56 "
Chlorkalium 360 " 396 " 0 "

d. h. es werden sich in dem Mehle 1,2 Proc. Kochsalz finden.

Zur Entfernung der noch zurückgehaltenen Mutterlauge wird das Salpetermehl aus dem Krystallisirbecken in das sogenannte Waschbecken (Fig. 8 und 9) gebracht. Diese sind ungefähr 2,5 Meter lang

Fig. 8.

Fig. 9.



und 1 Meter breit, mit einem durchlöcherten Zwischenboden *b* versehen. Die durch denselben ablaufende Flüssigkeit kann man durch die Löcher *a*, mit den Zapfen *c* in die Rinne *d* ablassen. Das Waschen des Salpetermehls beruht auf denselben Principien wie das „Decken des Zuckers“, das Salpetermehl wird nämlich mit einer concentrirten Lösung reinen Salpeters übergossen, bis die anhängende Chloralkalimetalle haltende Mutterlauge verdrängt ist. Vor seiner Versendung wird der Salpeter getrocknet und gesiebt, um die Knollen zurückzuhalten.

Bei einer Läuterung von 60 Ctr. Rohsalpeter fallen, zu jedem Gebrauche verwertbar, nur 35 bis 36 Ctr. raffinirter Salpeter, so dass ein grosser Theil in die Mutterlauge geht, die beim Einsieden neuer Salzlaugen zugesetzt wird.

Eine immer grössere Ausdehnung findet in neuester Zeit die Fabrikation des Salpeters aus Natronsalpeter (Chilisalpeter), da die Operationen hierbei weniger umständlich und kostspielig sind. Hierbei kann man sich zur Umwandlung des salpetersauren Natrons entweder der Potasche oder auch des Chlorkaliums bedienen. Was zunächst die Bereitung aus Potasche betrifft, so wird einfach zu einer heissen concentrirten Lösung derselben der Natronsalpeter zugegeben, worauf sogleich kohlen-saures Natron niederfällt, das so lange herausgenommen wird, als es sich beim weiteren Eindampfen zeigt. Im Krystallisirbecken erhält man nach dem Erkalten dann den Salpeter als Salpetermehl.

100 Pfd. Natronsalpeter erfordern, je nach der Reinheit, 80 bis 100 Pfd. Potasche.

Bei der Bereitung mit Chlorkalium wird eine Lösung des Natron-

salpeters mit diesem versotten, Kochsalz krystallisirt beim Verdampfen, während der Kalisalpeter beim Erkalten sich abscheidet, und zweckmässig als Salpetermehl gewonnen wird. Hat man Natronsalpeter und Chlorkalium in passendem Verhältnisse in der möglichst kleinen Menge Wasser gelöst, so kann man auch den Salpeter aus der Kochsalzlösung krystallisiren lassen ¹⁾.

Die Hauptschwierigkeit bei der Fabrikation des Salpeters aus Chilisalpeter findet sich in dem stets vorhandenen Chlornatrium. Wird z. B. bei der Zersetzung mehr Potasche zugegeben, als der reine Natronsalpeter erfordert, so wird ein Theil derselben eine weitere Zersetzung mit Kochsalz eingehen, im entgegengesetzten Falle jedoch leicht durch nicht zersetzten Natronsalpeter das Product verunreinigt werden. Diese Uebelstände können durch Umkrystallisiren des Natronsalpeters leicht vermieden werden.

Im Handel findet sich der Salpeter in drei verschiedenen Formen, wovon die als Salpetermehl meistens das reinste Product ist. Die grossen Krystalle, rhombische Prismen, sind, wie schon oben angeführt, stets durch den Einschluss von Mutterlauge verunreinigt. Die dritte Form, das *Nitrum tabulatum*, *Sal prunellae*, *Cristal minéral*, ist geschmolzener Salpeter, in Form von sogenannten Zeltchen, ein unreines Product, weil derselbe durch die Schmelzhitze schon theilweise zersetzt ward, und das *Sal prunellae* daher etwas salpetrigsaures Kali enthält.

Der Salpeter hat einen kühlenden, bitteren Geschmack, ist weiss und geruchlos und schmilzt schon unter Glühhitze bei 339° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 338° C. erstarrt; in stärkerer Hitze wird er zersetzt. Derselbe löst sich, nach Gay-Lussac (vergl. S. 115), wenn vollkommen rein und bei Abwesenheit von fremden Salzen, in 7½ Wasser von 0°, in fast 3½ von 18° C., in 1½ von 45° C., in weniger als ½ von 90° C. und in 0,4 Wasser von 100° C. In Weingeist löst er sich wenig, in absolutem Alkohol gar nicht.

Das reine salpetersaure Kali besitzt ein specif. Gewicht von 2,058 (Kopp), 2,1006 (Karsten). Es krystallisirt unter gewöhnlichen Umständen aus einer concentrirten Lösung in langen, sechsseitigen Säulen, die dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, gewöhnlich gestreift sind, kein gebundenes Wasser enthalten, wohl aber etwas Mutterlauge in länglichen Höhlungen einschliessen. Ausser in dieser Form, die der des Arragonits entspricht, kann der Salpeter auch noch in der dem gewöhnlichen Kalkspath analogen Gestalt erhalten werden; Frankenheim ²⁾ beobachtete, dass beim Verdunsten eines Tropfens Salpeterlösung unter dem Mikroskop ausser der gewöhnlichen prismatischen auch rhomboëdrische Formen sichtbar sind. Nach seinen Beobachtungen bilden sich aus einem langsam verdunstenden Tropfen Salpeterlösung fast nur rhomboëdrische Krystalle, welche bei der Berührung mit einem prismatischen Krystalle sogleich trübe werden, und zu einem Aggregat prismatischer Theilchen zerfallen; auch andere feste Körper leiten diese Umwandlung ein, jedoch schwierig, wenn der rhomboëdrische Krystall trocken ist. Der Salpeter ist in der rhomboëdrischen Form leichter löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen. Auch hat Frankenheim die umgekehrte Erscheinung — die Umwandlung prismatischer Kry-

¹⁾ Vergl. Chem. Centralbl. 1858, S. 569; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 39. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 354; Jahresh. f. 1854, S. 314.

stalle in rhomboëdrische beobachtet. Wird nämlich ein prismatischer Krystall bis nahe zum Schmelzpunkt erwärmt, so bildet er ein Aggregat rhomboëdrischer Theilchen. Alle diese Umwandlungen können namentlich dann deutlich unter dem Mikroskop beobachtet werden, wenn man den Krystall im polarisirten Lichte betrachtet.

Die vorzüglichsten Anwendungen findet der Kalisalpeter zum Schiesspulver; in der Fabrication der Schwefelsäure, Salpetersäure, von Glas, bei verschiedenen technischen Operationen, bei dem Einpöckeln des Fleisches und in neuerer Zeit auch in der Landwirthschaft sowohl als Dünger als auch zur Conservation des Getreides u. s. w. wird statt des Kalisalpeters der wohlfeilere Natronsalpeter benutzt. Der wechselnde Grad seiner Reinheit macht es in einzelnen Fällen, namentlich bei der Verwendung zu Schiesspulver nothwendig, den Salpeter auf seinen wahren Gehalt an salpetersaurem Kali zu prüfen. Es sind zu diesem Zweck hauptsächlich folgende technische Prüfungsmethoden im Gebrauch.

Eine der ältesten ist die von Schwarz angegebene schwedische Methode; sie beruht auf der nach der Reinheit wechselnden Beschaffenheit des Bruches von geschmolzenem Salpeter. Bei reinem Salpeter ist dieser grobstrahlig, bei einem Gehalt von $1\frac{1}{2}$ Proc. Chlornatrium ist dies strahlige Gefüge schon weniger deutlich, bei $2\frac{1}{2}$ Proc. zeigt sich in der Mitte ein vollständig amorpher Streifen und bei $3\frac{1}{2}$ Proc. tritt nur noch an den Kanten ein strahliges Gefüge auf.

In Frankreich bedient man sich zuweilen noch einer von Riffault vorgeschlagenen Methode. Man wäscht eine abgewogene Menge des zu untersuchenden trockenen Rohsalpeters bei einer mittleren Temperatur von 16°C . mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter aus. Diese zieht die Chlortüre aus, während sie den Salpeter unangegriffen lässt. Zu einer Probe von $25\frac{1}{5}$ Lth. sind 37 Lth. reiner Salpeterlösung vorgeschrieben, welche 17 Lth. Kochsalz noch aufzunehmen im Stande sind. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, die überschüssige Lauge dem Salpeter wieder zu entziehen, welches am besten durch Trocknen des Filters auf Gypsplatten geschieht. Da jedoch stets eine kleine Menge Salpeter in der Lösung zurückgehalten wird, so muss man erfahrungsgemäss von dem Gewichte des rückständigen Salpeters 2 Proc. in Abzug bringen.

Die Ungenauigkeit vorstehender Methode veranlasste Gay-Lussac, eine Bestimmung des Salpeters auf alkalimetrischem Wege vorzuschlagen. Zu diesem Zwecke wird der Salpeter durch Glühen mit der Hälfte seines Gewichtes an Kohle und 4 Gew.-Thln. Kochsalz (welches die Reaction mildert) geglüht. Hierbei geht das salpetersaure Kali in kohlenensaures über. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und hierauf durch verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Titer volumetrisch bestimmt, und hiernach der Gehalt an Salpeter berechnet.

Abel und Bloxam¹⁾ haben in der neueren Zeit diese Methode einer genauern Prüfung unterworfen und gefunden, dass sie in der von Gay-Lussac angegebenen Form häufig grosse Irrthümer veranlasst, indem einmal in den meisten Fällen nicht aller Salpeter zersetzt

¹⁾ Chemie, Society Quart. Journal T. IX, p. 97; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 282.

wird, und dann sich oft eine nicht unbedeutende Menge von Cyankalium erzeugt, welches sich beim Glühen weiter in cyansaures Kali und nach dem Auflösen theilweise in Ammoniak verwandelt. In einer späteren Mittheilung ¹⁾ führen dieselben an, dass man befriedigende Resultate erhält, wenn man 20 Gran des Salpeters mit 5 Gran geglühtem sehr fein vertheiltem Graphit (wie man ihn nach Brodie's ²⁾ Verfahren erhält) und 80 Gran Chlornatrium im Plantintiegel bei mässiger Rothglühhitze verpufft. Es soll sich hierbei kein cyansaures Kali bilden, und das von ihnen frühere vorgeschlagene weitere Erhitzen der Masse mit chlorsaurem Kali nur dann nothwendig sein, wenn der zu prüfende Salpeter schwefelsaure Salze enthält. Sollte der Graphit Schwefeleisen enthalten, so muss dieses zuvor durch Behandeln mit Säure ausgezogen werden. Das chlorsaure Kali wird in dem angegebenen Fall erst nach Entfernung des Tiegels aus der Muffel auf die Oberfläche der Masse gestreut und am besten so lange über der Lampe erhitzt, als noch ein Aufbrausen zu bemerken ist.

In Oesterreich ist die vom Oberst Huss angegebene Methode noch allgemein im Gange. Sie gründet sich auf der verschiedenen Löslichkeit des Salpeters im Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Hienach werden 10 Loth Salpeter in 25 Loth Wasser von 50° C. gelöst, und unter beständigem Umrühren wird mittelst eines in Viertelsgrade getheilten Thermometers die Temperatur beobachtet, bei der die ersten Krystalle anschliessen. Es ergibt sich dann aus folgender Tabelle der Gehalt an Salpeter.

Temperatur nach Graden R.	100 Thle. der Auflösung enthalten reinen Salpeter.	100 Thle. des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter.	Temperatur nach Graden R.	100 Thle. der Auflösung enthalten reinen Salpeter.	100 Thle. des geprüften Salpeters enthalten reinen Salpeter.
+ 8°	22,27	55,7	+ 14,25°	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

¹⁾ Chemic. Society Quart. Journal T. X, p. 107. — ²⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 297.

Fr. Toel¹⁾ hat in neuester Zeit die Huss'sche Methode revidirt und nur dann genaue Resultate erhalten, wenn er in 100 Thln. Wasser von 45° R. (56°,2 C.) 40 Thle. des zu untersuchenden Salpeters auflöst, diese Lösung durch Einsetzen in kaltes Wasser unter fortwährendem Umrühren abkühlt und genau den Krystallisationspunkt beobachtet. Es ist, nach Toel, besonders wichtig, das richtige Verhältniss zwischen Wasser und Salpeter anzuwenden, weshalb er die Vorsicht braucht, den Salpeter in einem tarirten Becherglase mit der angegebenen Wassermenge und eingestelltem Thermometer in einem Wasserbade auf eine Temperatur von 45° bis 50° R. zu erwärmen. Hierbei ist es nöthig, das während des Lösens verdampfte Wasser zu ersetzen. Auch filtrirt er die Lösung, um die in derselben suspendirten, die Krystallisation befördernden Partikelchen zu beseitigen, und benutzt die zuerst durchgelaufene Hälfte zur Krystallisationsbestimmung. Auf 10 Drachmen Salpeter und 25 Drachmen Wasser soll die beim Lösen verdampfende Wassermenge gewöhnlich 8 bis 10 Gran, und die beim Köhlen und Röhren verdampfende etwa nur 2 bis 3 Gran betragen. Mit Hilfe dieses Verfahrens ermittelten Toel und Hoyer²⁾ auch einen Natrongehalt im Kalisalpeter. Bei der Fabrikation des Kalisalpeters oder Natronsalpeters ist nämlich die Umsetzung durch kohlen-saures Kali nie vollständig (siehe oben), da immer etwas unzersetzter Natronsalpeter in der Lösung zurückbleibt. Man bestimmt, nach ihnen, zunächst den Salpetergehalt nach der angegebenen Methode, löst dann circa 7½ Drachmen in 25 Drachmen Wasser und fügt eine Drachme kohlen-saures Kali zu, bestimmt den Krystallisationspunkt und kocht eine halbe Stunde lang. Sobald die Lösung auf 50° R. erkaltet ist, ersetzt man das verdampfte Wasser, filtrirt und wiederholt die Bestimmung des Krystallisationspunktes. War Natronsalpeter zugegen, so ist der Krystallisationspunkt gestiegen und zwar beträgt dies bei 1 Proc. Natronsalpeter 0,15° R., bei 2 Proc. — 0,35° R., bei 3 Proc. — 0,8° R., bei 4 Proc. — 1,55° R.

Eine fünfte Methode ist vor nicht langer Zeit von Pelouze in Anwendung gebracht. Diese ist eine maassanalytische Bestimmung und beruht auf der oxydirenden Wirkung der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze (vergl. Salpetersäure).

Am genauesten wird immer die Prüfung des raffinirten Salpeters auf den Gehalt seiner Verunreinigung durch Chlorverbindungen, worauf es in den meisten Fällen hauptsächlich ankommt, darin bestehen, den Chlorgehalt mittelst einer titrirten Silberlösung zu ermitteln. Bei der Voraussetzung, dass ein zur Pulverfabrikation tauglicher Salpeter höchstens 0,033 Proc. Chlormetall enthalten darf, beträgt dieses für 10 Grm. Salpeter 0,0033 Grm. Chlormetalle, ein Chlorgehalt, der nach den bekannten maassanalytischen Methoden mit Leichtigkeit und grosser Genauigkeit bestimmt werden kann.

Besonders wichtig ist noch die Prüfung des Salpeters auf einen Gehalt an Natronsalpeter. Da letzterer ein an der Luft zerfliessliches oder wenigstens stark Feuchtigkeit aufnehmendes Salz ist, so ist derartig verunreinigter Salpeter zur Schiesspulverfabrikation durchaus untauglich. Ausser der von Toel und Hoyer²⁾ vorher erwähn-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 78; Dinger's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 284. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 81.

ten Methode benutzt man in den Artillerielaboratorien Preussens zu einer annähernden Bestimmung des Gehaltes an Natronsalpeter eben dessen Eigenschaft, aus der Luft Wasser anzuziehen. Man hat beobachtet, dass reines salpetersaures Kali über Wasser aufbewahrt, selbst nach vierzehn Tagen fast keine Gewichtsvermehrung zeigte, dagegen salpetersaures Natron während dieser Zeit 25 Proc. Wasser aufgenommen hatte. Künstliche Gemenge, die man zu diesem Zwecke von beiden Salzen darstellte, ergaben nun, dass Gemenge mit

0,5 Proc., 1 Proc., 3 Proc., 5 Proc., 10 Proc. Natronsalpeter;
2,5 Proc., 4 Proc., 10 Proc., 12 Proc., 19 Proc. Wasser
nach vierzehn Tagen angezogen hatten.

Bei dieser Probe muss man sich überzeugt haben, dass das Salz keine Spur Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthält, da diese stärker hygroskopisch sind als das Natronsalz.

H. und P. Reinsch¹⁾ erinnern daran, dass man einen Gehalt an Natronsalpeter mit Sicherheit auf der Kohle vor dem Löthrohre durch die gelbgesäumte Flamme erkennen kann. Sie fanden, dass noch 0,5 bis 1 Proc. Natronsalpeter in dieser Weise zu entdecken sind, wenn man in eine wohlausgeglühte Holzkohle eine kleine Grube bohrt, die wenigstens 0,5 Grm. von dem zu prüfenden Salpeter aufnimmt, und hierauf so lange die Löthrohrflamme auf den Rand der Kohlengrube einwirken lässt, bis sich der Salpeter entzündet.

Auch der Erstarrungspunkt des über den Schmelzpunkt hinaus erhitzten Kalisalpeters wird wesentlich verändert durch Einmischung von Natronsalpeter; ersteres erstarrt für sich bei 338° C., der Natronsalpeter bei 313° C. (310°,5 C. Person). Die Gemenge zeigten folgende Erstarrungspunkte, wenn in 100 Theilen der Substanz n Theile Natronsalpeter enthalten waren:

10 Theile	— 311° C.	50 Theile	— 229° C.
20 "	— 280°	60 "	— 244°
30 "	— 250°	70 "	— 262°
40 "	— 230°	80 "	— 281°
45,7 "	— 226°	90 "	— 298°.

Den niedrigsten Schmelzpunkt hat das Gemenge von gleichen Aequivalenten beider Salze (45,7 Natronsalpeter in 100) nach Schafgotsch 226° C., nach Person 219°,8° C.

Bs.

Salpeteräther s. salpetrigsaures Aethyloxyd.

Salpeteräthersäure nennt Böttger²⁾ ein nicht weiter untersuchtes Gemenge, welches er durch Oxydation von Salpeteräther erhielt mittelst einer Davy'schen Glühlampe, deren Docht aus mit Platin überzogenem Asbest bestand; die bei dem Glühen des Dochtes sich bildenden Dämpfe geben eine stark saure Flüssigkeit, welche aber die kohlen-sauren Salze nicht zersetzt; sie reducirt beim Kochen Goldchlorid, Quecksilberoxyd und salpetersaures Silberoxyd zu Metall; Platinchlorid wird nicht reducirt.

Salpeterätherweingeist s. Salpetergeist.

Salpeter, cubischer, syn. mit Natronsalpeter oder salpetersaurem Natron (s. d. unter salpetersaure Salze).

¹⁾ Jahrb. f. Pharm. Bd. VII, S. 19. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 336.

Salpetererde s. Salpeter (S. 111).

Salpeter, flammender, Nitrum flammans, syn. mit salpetersaurem Ammoniumoxyd.

Salpetergas s. Stickoxyd.

Salpetergas, dephlogistisirtes, nannte Priestley das Stickoxydulgas.

Salpetergeist, versüsster Salpeterätherweingeist, *Spiritus nitrico-aethereus*, *Spiritus aetheris nitrosi*, *Spiritus nitri dulcis*, *Aether nitricus alcoholisatus*, ist ein schon lange bekanntes pharmaceutisches Präparat, welches wesentlich aus Salpeteräther, d. h. aus salpetrigsaurem Aethyloxyd und Alkohol besteht und je nach den Umständen mehr oder weniger Aldehyd, vielleicht auch geringe Mengen salpetersaures Aethyloxyd enthält.

Man kann den versüssten Salpetergeist einfach durch Vermischen von 1 Thl. Salpeteräther mit 8 Thln. wasserfreiem Alkohol erhalten, doch geben die meisten Pharmakopöen allgemein andere Vorschriften. Nach der Württembergischen werden $4\frac{1}{2}$ Unze trockenenes, gereinigtes, salpetersaures Kali in einer Tubulatretorte mit einer erkalteten Mischung von 4 Unzen käuflicher englischer Schwefelsäure und 2 Pfund höchst rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht 0,837) übergossen. Man legt eine mit Sicherheitsrohr versehene Vorlage an und destillirt bei guter Abkühlung derselben aus dem Sandbade 20 Unzen über. Das Destillat wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali geschüttelt, bis es neutral ist, dann von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und bei gelinder Hitze rectificirt. Specif. Gewicht = 0,845 bis 0,840.

Nach der Hannoverschen Pharmakopöe wird ein Gemisch von 6 Unzen Salpetersäure (specif. Gewicht = 1,195 bis 1,205) mit 24 Unzen höchst rectificirtem Weingeist (specif. Gewicht = 0,841) nachdem es 24 Stunden gestanden, destillirt, bis 20 Unzen übergegangen sind. Das Destillat soll über einer halben Unze gebrannter Magnesia rectificirt werden. Specif. Gewicht = 0,840 bis 0,850.

Das Verfahren der Preussischen Pharmacopöe ist anders. Darnach mischt man 3 Unzen rauchende Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht mit 24 Unzen wasserfreiem Alkohol und destillirt aus einer Retorte bei sehr gelindem Feuer 20 Unzen. Das Destillat wird 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mit 1 Drachme gebrannter Magnesia in Berührung gelassen, klar abgegossen und bis zur Trockne rectificirt, wobei die zuerst übergehende Unze beseitigt wird. Specif. Gewicht = 0,820 bis 0,825.

Es sind noch verschiedene andere Vorschläge zur Bereitung des Salpetergeistes gemacht. Wilms¹⁾ giebt folgende Vorschrift: $7\frac{1}{2}$ Unze sehr fein geriebenes und getrocknetes salpetersaures Bleioxyd werden in einer Retorte mit einer erkalteten Mischung von 24 Unzen Alkohol von 0,810 specif. Gewicht und $2\frac{1}{2}$ Unze reiner Schwefelsäure von 1,843 bis 1,845 specif. Gewicht übergossen. Nach Anfügung eines guten Kühlapparats destillirt man 22 Unzen ab und lässt diese unter

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. LXXXII, S. 279.

öfterem Umschütteln so lange mit 30 bis 40 Gran kohlen-saurem Kali in Berührung, bis die saure Reaction des Destillats verschwunden ist. Zuletzt rectificirt man dasselbe aus einer Retorte über 10 Gran gebrannter Magnesia, indem man 20 Unzen übergehen lässt. Specif. Gewicht = 0,824 bis 0,825.

Mohr ¹⁾ giebt folgende Methode an: Man mischt Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, Wasser und Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, von jedem 24 Unzen und setzt 4 Unzen Kupferspäne hinzu. Davon werden 24 Unzen abdestillirt. Das Destillat wird mit etwas Lackmustinctur gemischt und tropfenweise mit Aetznatronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt blau zu werden, dann zieht man 8 Unzen ab und mischt diese mit 16 Unzen höchst rectificirtem Weingeist.

Grant ²⁾ schlägt folgendes Verfahren vor: 2 Drachmen zerriebene Stärke werden mit 1 Unze rectificirtem Weingeist gemischt, dann fügt man 1 Drachme Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht hinzu und erwärmt das Gemisch gelinde in einer Retorte, bis sich eine Reaction zeigt. Es entwickelt sich salpetrigsaures Aethyloxyd, dieses wird durch eine Flasche mit Wasser geleitet, um freie Säure zu entfernen, und von da in ein Gefäss, welches 9 Unzen Alkohol enthält, von welchem es absorbirt wird und das verlangte Product darstellt.

Die salpetrige Säure entsteht hier durch Desoxydation der Salpetersäure mittelst eines Theils des Alkohols selbst, oder des Kupfers oder Stärkmehls, wenn diese nach Mohr oder Grant angewendet wurden. Bei der Oxydation von Alkohol durch Salpetersäure entstehen neben dem salpetrigen Aethyloxyd noch andere flüchtige Producte, namentlich Aldehyd, theils bilden sich nicht flüchtige Körper, welche nach der Destillation im Rückstande bleiben (vgl. bei salpetrigsaurem Aethyloxyd unter salpetrigsaure Salze).

Oefters hat man auch bei der Reaction zwischen Salpetersäure und Alkohol die Bildung von Cyan oder Cyanwasserstoffsäure wahrgenommen, besonders dann, wenn sie durch stärkere Hitze unterstützt wurde. Die Temperatur und ungleiche Concentration der Säure und des Alkohols haben einen unverkennbaren Einfluss bei der Reaction, darnach muss auch das Product ein verschiedenes sein, doch fehlen hierüber noch genauere Untersuchungen. Ferner weiss man nicht mit Gewissheit, ob sich bei der Wechselwirkung von Alkohol und Salpetersäure, nicht auch salpetersaures Aethyloxyd bilde, es ist allerdings möglich, selbst wahrscheinlich. Reich hat den Vorschlag gemacht, eigens diese Aetherart zu bereiten und sie dem Salpeteräther zu substituiren; natürlich ist dieses nicht ohne Weiteres zulässig, da es ein anderes Präparat ist als der Salpeterätherweingeist. Nach Mohr wird aus Salpetersäure und Alkohol kein salpetrigsaures Aethyloxyd gebildet, sondern ein Substitutionsproduct des letzteren, welches wahrscheinlich Stickstoffoxyd enthält. Diese Hypothese scheint indess durch bestimmte gegentheilige Erfahrungen widerlegt zu sein.

Die Darstellung des Salpetergeistes geschieht gewiss besser aus einem Kolben, welcher mit dem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, als aus einer Retorte mit Vorlage; die Kühlung ist vollständiger, und man kann mit grösserer Bequemlichkeit die vorgeschriebene Menge

¹⁾ Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 145 ff. — ²⁾ Pharmac. Journ. and Transact. T. X. p. 244; Canst. Jahresber. 1850, S. 122.

des Destillats wegnehmen, ohne den ganzen Apparat zu derangiren. Uebrigens muss die Destillation bei gelindem Feuer vorgenommen werden, besonders gegen das Ende, weil sonst die Reaction zwischen Salpetersäure und Alkohol, zumal wenn beide sehr concentrirt sind, so heftig werden kann, dass das Ganze mit einer Art Explosion übergeschleudert wird. Anfangs geht fast nur Weingeist über, später ist derselbe mehr und mehr mit Salpeteräther gemischt. Bei der Rectification des rohen Destillats geht umgekehrt zuerst vorzugsweise Aether über, als der flüchtigere Bestandtheil des Gemisches, und da diesem doch die arzneiliche Wirksamkeit des Präparats hauptsächlich zuzuschreiben ist, so sieht man keinen Grund ein, warum die Preussische Pharmakopöe die erste Unze des Destillats verwirft, wenn es nicht etwa der ist, dass dieser Antheil besonders leicht sauer wird.

Marsson¹⁾ erhielt, bei Anwendung eines Alkohols von 0,810 specif. Gewicht und übrigens nach Anweisung der Preussischen Pharmakopöe arbeitend, das Product immer etwas leichter, als von dem vorgeschriebenen specif. Gewicht = 0,820 bis 0,825. Weil nun die später übergehenden Antheile specifisch schwerer werden, so schlägt er vor, nicht gerade 20 Unzen zu destilliren, sondern etwas darüber hinaus zu gehen. Aehnliche Erfahrungen haben auch Sandrock²⁾ und Mohr gemacht. Letzterer fand, dass der Siedepunkt bei der Rectification des Salpetergeistes fortwährend stieg und dass die ersten Portionen den meisten Aether enthielten. Da eine reine rauchende Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht schwer zu haben und in den pharmaceutischen Laboratorien ohne besondere Umstände nicht herzustellen ist, so empfiehlt Mohr eine schwächere von 1,40 bis 1,44, von welcher man natürlich eine entsprechende grössere Menge nehmen müsste. Dass man nach Vorschrift der Hannoverschen Pharmakopöe die Magnesia bei der Rectification mit in die Retorte bringt, ist unzweckmässig, da sie ein unangenehmes, ja für die Retorte gefährliches Stossen und Spritzen der Flüssigkeit verursacht.

Der versüsste Salpetergeist ist eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Reinetteäpfeln und entsprechendem, etwas gewürzhafte süsslichem Geschmack. Das specifische Gewicht variirt, wie schon oben bei den verschiedenen Bereitungsarten angegeben, je nach der Vorschrift. Die Flüssigkeit ist entweder farblos oder gelblich. Man weiss nicht mit Gewissheit, worin diese Verschiedenheit der Farbe begründet ist, vielleicht enthält der gelbliche vorzugsweise salpetrigsaures (? oder eine Nitroverbindung), der farblose salpetersaures Aethyloxyd, wenigstens zeigt sich bei dem nach Reich's Vorschlage unter Beihülfe von Harnstoff bereiteten Salpetergeist, welcher keine salpetrige Säure enthalten kann, kaum Farbe: Nach Couërbe soll man die Farbe durch Rectification über Zucker entfernen können, dem widerspricht aber Mohr, doch könne man durch blosse Rectification einen gewissen Antheil farblos erhalten.

Beim Aufbewahren nimmt der Salpetergeist, auch wenn er vollkommen neutral war, früher oder später eine saure Reaction an. Bei dem nach der preussischen Pharmakopöe bereiteten soll er, kaum rectificirt, schon wieder sauer sein. Luftzutritt befördert die Säuerung, weshalb es immer vorgeschrieben wird, das rectificirte Product in

¹⁾ Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 278 ff. — ²⁾ Arch. d. Pharm. Bd. CXXIV, S. 152 ff.

kleinen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren, von denen zur Zeit immer nur eins in Gebrauch genommen wird. Das Sauerwerden ist zum Theil wohl durch den Gehalt an Aldehyd bedingt, das bekanntlich durch Oxydation in Essigsäure übergeht. Sandrock behandelte einen sauer gewordenen Salpetergeist mit gebrannter Magnesia, goss von dem grössten Theil derselben ab und rectificirte. Der Rückstand in der Retorte bestand aus Magnesia, etwas Aldehydharz, essigsaurer, ameisensaurer, salpétrigsaurer und salpetersaurer Magnesia. Reich fand in sauer gewordenem Salpetergeist immer Zuckersäure, mitunter auch Aepfelsäure, ferner Essigsäure und einmal Ameisensäure in beträchtlicher Menge. Das Sauerwerden kann nach demselben Schriftsteller verhütet werden, wenn man den Salpetergeist mit weinsteinsau-rem Kali statt mit Magnesia entsäuert, mit Chlorcalcium entwässert und nach der Rectification in wohlverschlossenen, kleinen Gläsern aufbewahrt. Darnach würde also auch das Wasser an der Säuerung seinen Antheil haben. Schmidt empfiehlt die Entwässerung durch Rectification über weissen Bolus. Hin und wieder bewahrt man den Salpetergeist über Magnesia auf; dadurch wird zwar die saure Reaction gehindert, es findet aber zugleich eine partielle Zersetzung statt, das Präparat wird talkerdehaltig und verflüchtigt sich nicht mehr ohne Rückstand. Uebri- gens darf man auf die Neutralität des Salpetergeistes kein zu grosses Gewicht legen; das Sauerwerden liegt einmal in der Natur des Körpers, hindert man dasselbe, so treten oft andere Uebelstände ein; freilich muss die Säure nicht so überhand nehmen, dass das Product mit kohlen-saurem Kali aufbraust.

Harms¹⁾ hat die interessante Erfahrung gemacht, dass der Salpetergeist in Berührung mit Goldschwefel oder Kermes unter Entwick- lung von Stickstoffoxydgas lebhaft aufschäumt und dass der ätherartig riechende, neutrale Rückstand salpetersaures Aethyloxyd zu enthalten scheint. Die Antimonpräparate bleiben unverändert. Ein Decoct von Caragheenmoos, Isländischmoosyrup, Wachholder- und Hollunder- mus, sollen eine gleiche Wirkung haben. Die Reaction geht unter Mit- wirkung von Wasser vor sich, mit dem das salpétrigsaurer Aethyloxyd in salpetersaures Aethyloxyd, Alkohol und Stickstoffoxyd zerfällt.

Eine Verunreinigung des Salpetergeistes mit Salzsäure verräth sich, wenn man ihn mit Wasser mischt, anzündet und die rückständige Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber versetzt, wo sich Chlorsilber in käsigen Flocken niederschlägt. Hierbei ist jedoch auf einen mögliche Blausäure- oder Cyangehalt des Präparats Rücksicht zu nehmen, in Folge dessen Cyansilber statt des Chlorsilbers oder neben demselben entstehen müsste; es könnte selbst während der Verbrennung eine Cyanbildung stattfinden. Krauthausen hat bei grösseren Mengen die Entstehung von Knallsilber wahrgenommen. Als Mohr ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, Wasser und Salpetersäure destillirte, erhielt er ein cyanhaltiges Product, worin je- doch das Cyan sich in einer Verbindung befand, die erst durch Ammo- niak aufgehoben werden musste, ehe die Reaction mit Silberlösung ein- trat. Durch Rectification mit ein wenig Kali wurde es frei von Cyan. Hiernach würde also auch ein über Magnesia rectificirter Salpeter- geist wohl keine Blausäure oder Cyan mehr enthalten. Nach Kraut-

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 164.

hausen¹⁾ kann man einen Gehalt von Salzsäure im Salpetergeist nicht allein mit Sicherheit entdecken, sondern selbst quantitativ bestimmen, wenn man denselben mit Ammoniak vermischt, alles überschüssige Ammoniak und allen Alkohol verdunsten lässt und die rückständige Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es schlägt sich Quecksilberchlorür nieder, aus dessen Gewicht die Menge des Chloräthers berechnet wird. Statt des Quecksilbersalzes wird man besser salpetersaures Silber anwenden. Will man den Gehalt des Salpetergeistes an salpetersaurem Aethyloxyd bestimmen, so versetzt man eine abgewogene Menge desselben so lange mit Chlorwasser, bis der Chlorgeruch nicht mehr verschwindet, digerirt dann mit überschüssigem Silberoxyd, filtrirt und präcipitirt mit Salzsäure. Aus dem Gewichte des gefällten Chlorsilbers berechnet man die Menge des salpetersauren Aethyloxyds (durch Multiplication mit $\frac{75}{143,5}$) nach der Gleichung $\text{Ag Cl} = \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{N O}_3$.

Der Salpetergeist unterscheidet sich von dem sehr ähnlichen versüssten Salzgeist dadurch, und dass er Guajakinctur blau, ein Decoct von Chinarinde und Nelkenwurz schmutzig grün färbt.

Der saure Rückstand von der Destillation des Salpetergeistes lässt sich mit chromsaurem Kali zu einer schwarzen Dinte benutzen (s. d. Art. Dinte). Reich fand darin Oxalsäure, Zuckersäure und Aepfelsäure, Débus hingegen²⁾ hat als Oxydationsproducte des Alkohols durch Salpetersäure einen aldehydartigen Körper, das sogenannte Glyoxal und zwei neue Säuren nachgewiesen, Glycolsäure und Glyoxalsäure. Alle drei gehen durch fortgesetzte Oxydation zuletzt in Oxalsäure über.

Wp.

Salpetergeist, versüsster, s. Salpetergeist.

Salpeterluft, syn. für Stickstoff.

Salpeternaphta s. salpetersaures Aethyloxyd.

Salpeterplantagen s. unter Salpeter s. 111.

Salpeter, prismatischer; syn. Kalisalpeter, zum Unterschiede von dem (fälschlich als eubisch bezeichneten) rhomboëdrischen Natronsalpeter.

Salpetersäuren. Die sauerstoffreichsten Oxyde des Stickstoffs bilden Säuren; es sind: Salpetersäure NO_3 ; Untersalpetersäure NO_2 ; salpetrige Säure NO .

Die Salpetersäure ist von diesen dreien die bekannteste und wichtigste; nur durch Zersetzung derselben werden die beiden anderen Säuren erhalten.

Salpetersäure.

Vollkommene Salpetersäure, Stickstoffsäure, *Acidum nitricum*, *Acide nitrique*, *Acide azotique*, *nitric acid*. Im verdünnten Zustande: Scheidewasser, *aqua fortis*. Formel NO_3 , oder als Monohydrat $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$.

¹⁾ Arch. d. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 44. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 20.

Die Salpetersäure, die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, ist Jahrhunderte lang bekannt. Schon im 8. Jahrhundert wird dieselbe in den Geber'schen Schriften erwähnt, später, im 13. Jahrhundert lehrte Raymund Lullius sie durch Zersetzung des Salpeters mit Eisenvitriol darstellen, und Glauber gewann die Säure auf dem noch jetzt gebräuchlichen Wege durch Zerlegung des Salpeters mit Schwefelsäure. Ihre Zusammensetzung jedoch wurde erst im Jahre 1776 durch Lavoisier ermittelt, und Cavendish beobachtete zuerst im Jahre 1785 ihre Bildung aus den sie constituirenden Elementen, Stickstoff und Sauerstoff. Im wasserfreien Zustande jedoch kommt sie in der Natur ebensowenig wie als Hydrat frei vor, sondern sie findet sich stets nur an Basen gebunden in den salpetersauren Salzen. Von diesen Salzen sind es namentlich die Verbindungen mit Kali, Natron, Kalk und Bittererde, welche allgemein verbreitet, wenn auch nur in geringer Menge, angetroffen werden. Vorzugsweise in der obersten Erdschicht (der sogenannten Ackerkrume) kommen diese Verbindungen allgemein vor, und in heissen und feuchten Klimaten sogar in einigermaassen beträchtlichen Quantitäten. Das salpetersaure Kali, der gewöhnliche Salpeter z. B., kommt in einigen Theilen Indiens in grösserer Anhäufung vor, und von dem salpetersauren Natron, dem sogenannten Chilisalpeter, hat man ein beträchtliches Lager an der Westküste von Südamerika nördlich von Chili angetroffen (vergl. Salpeter und salpetersaures Natron).

Alle diese Salze entstehen da, wo stickstoffhaltige organische Körper, bei Gegenwart von starken Basen, wie Kali oder Kalk, an der Luft verwesen; aus dieser Quelle stammen auch die salpetersauren Verbindungen, welche wir im Mauerwerk der Ställe und in manchen Brunnenwassern vorfinden. Auch das Regen- und Schneewasser, sowie der Hagel, der Nebel und Thau, überhaupt die atmosphärischen Niederschläge, enthalten Spuren von Salpetersäure (nach Liebig an Ammoniak gebunden) welche wahrscheinlich durch directe Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter Vermittelung der Lufterlektricität entsteht. Bous-singault ¹⁾ fand in 1 Liter Regenwasser 0,3 bis 2,0 zuweilen 3,4 bis 6,2 Milligrm. Salpetersäure. Nach Bence Jones ²⁾ findet sich Salpetersäure nicht in normalem Harn aber nach dem Einnehmen von kohlen-saurem Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit, weinsaurem Ammoniak, Chlorammonium oder Harnstoff, welches Sachverhältniss Neubauer durch eine neue Untersuchung ³⁾ jedoch wieder zweifelhaft macht.

Die Salpetersäure bildet sich durch directe Oxydation des Stickstoffs, jedoch nur in bestimmten Fällen. Lässt man z. B. durch ein über Wasser oder wässrigem Kali stehendes Gemenge von 1 Vol. Stickstoffgas und 2½ Vol. Sauerstoffgas wochenlang elektrische Funken durchschlagen, so verdichten sich die beiden Körper zu Salpetersäure. Diese Verbrennung des Stickstoffs zu Salpetersäure findet aber nur in der unmittelbarsten Nähe des Funkens statt, deshalb bedarf es sehr vieler elektrischer Funken, um eine nur nachweisbare Spur von Salpetersäure zu erzeugen (Cavendish). Zur Anstellung des Versuchs kann man sich

¹⁾ Compt. rend. T. XLVI, p. 1123 et 1175; Chem. Centralbl. 1858, S. 646. — ²⁾ Compt. rend. T. XXXI, p. 898; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 251; Bd. LXXXII, S. 368; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 582, 1851 S. 322, 1854 S. 313; London. R. Soc. Proceed. T. VII, p. 94; siehe auch Jaffé im Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 238, 512; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1853, S. 333. — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 177.

entweder des Eudiometers mit eingeschmolzenen Platindrähten bedienen, oder aber man kann die Gase und etwas Kalilösung in eine gekrümmte Glasröhre einführen, die mit Quecksilber gefüllt und mit ihren beiden offenen Enden in zwei Quecksilber enthaltende Gefässe getaucht ist, das eine Gefäss mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine und das andere mit dem Boden in leitende Verbindung bringen, und durch fortgesetztes Drehen der elektrischen Scheibe die Bildung von Salpetersäure (welche sich sofort mit dem Kali verbindet) veranlassen. Das oben erwähnte Vorkommen von Salpetersäure im Gewitterregen ist auf diese Weise durch die elektrische Wirkung des Blitzes erklärt. Ferner wird, nach H. Davy, Salpetersäure gebildet, wenn Platindraht durch den galvanischen Strom in einem Gemenge von Sauerstoff, Stickgas und Wasserdampf bis zum Schmelzen erhitzt wird. Verbrennt man ein Gemenge von 1 Maass Stickgas und 14 Maass Wasserstoffgas in hinreichend Sauerstoff, so erzeugt sich, nach Berzelius, etwas Salpetersäure. Aus diesem Grunde besitzt auch das durch Verbrennen von Wasserstoffgas in atmosphärischer Luft gebildete Wasser meistens eine saure Reaction, indem da, wo der verbrennende Wasserstoff mit dem Stickstoff der Luft in unmittelbarer Berührung ist, gleichzeitig die Oxydation desselben zu Salpetersäure stattfindet.

In neuerer Zeit hat Schönbein nachgewiesen, dass das Ozon bei Gegenwart kräftiger Salzbasen den Stickstoff der Luft zu Salpetersäure oxydirt, welche Beobachtung Luca¹⁾ durch zwei Untersuchungen vollkommen bestätigt. Er erhielt nämlich durch Ueberleiten von 7000 bis 8000 Liter mittelst Phosphor ozonisirter Luft über Kalium und Kali so viel Salpeter, dass er aus der wässerigen Lösung auskrystallisirte. Später²⁾ beobachtete er, dass die Kalilösung nur dann Salpetersäure enthielt, wenn die atmosphärische Luft aus der Umgebung einer reichen Vegetation herrührte und selbst dann, wenn zuvor der Luft jede Spur von Ammoniak entzogen war, dessen Abwesenheit er noch später sogar für das Vorhandensein der Salpetersäure für nöthig fand. Luca schliesst daraus, dass der durch die Einwirkung des Sonnenlichts von den Pflanzen ausgehauchte Sauerstoff ozonisirt sei.

Auch durch höhere Oxydation der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs bildet sich Salpetersäure. So entsteht z. B. bei der Verpuffung von gleichen Volumen Wasserstoff und Stickoxydul nur Wasser und Stickgas, findet sich aber weniger Wasserstoff vor, so bildet sich etwas Salpetersäure (Priestley, H. Davy). Ebenso bildet sie sich, wenn Stickoxyd bei Gegenwart von Wasser fortgesetzt elektrisirt wird, oder wenn man ein Gemenge des Gases mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre, die Platindraht enthält, leitet (Gay-Lussac, Priestley). Ferner entsteht Salpetersäure bei der Zersetzung der salpetrigen Säure oder Untersalpetersäure (s. d. A.) durch Wasser.

Leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff mancher Stickstoffverbindungen, namentlich der Verbindung mit Wasserstoff, durch Sauerstoff zu Salpetersäure oxydirt. So erzeugt z. B., nach Fourcroy, Ammoniakgas mit einem Ueberschuss von Sauerstoff durch eine glühende Röhre geleitet unter Verpuffung Salpetersäure; hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Salpetersäure in höherer Temperatur nicht bestehen kann, sondern dass sie stets in die niederen Oxydationsstufen

¹⁾ Annal. de chem. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 360. — ²⁾ Compt. rend. T. XLIII, p. 865.

Untersalpetersäure oder Stickoxyd zerfällt, welche sich jedoch, wenn sie Sauerstoff und Wasser vorfinden, bei niederer Temperatur wieder in Salpetersäure umwandeln. Leitet man z. B. Ammoniakgas durch eine bis zu 300° C. erhitze, Platinschwamm enthaltende Porcellan- oder Glasröhre, so entsteht durch Oxydation des Stickstoffs im Ammoniak eine geringe Menge von Salpetersäure und Untersalpetersäure, und wenn man stärker erhitzt, so bildet sich nur letztere. War ein Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, so findet sich unter den Producten salpetersaures Ammoniak vor. Dieses Salz bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Ammoniak mit ozonreicher Luft zusammenkommt (Houzeau).

Die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure wird in vielen Fällen durch die Gegenwart einer starken Base — durch das prädisponirende Vereinigungsstreben — veranlasst. Giebt man z. B. Kalkmilch in eine Ammoniak und Luft haltende Flasche, verschliesst und stellt dieselbe unter öfterem Umschütteln mehrere Wochen lang während des Sommers hin, so entsteht salpetersaurer Kalk (Collard de Martigny). Ebenso bildet sich, nach den Beobachtungen von Dumas, eine nicht unbedeutende Menge von salpetersaurem Kali, wenn man eine mit Ammoniak geschwängerte Luft bei 100° C. auf Kreide leitet, die mit Kalilauge befeuchtet ist.

Ebenso erfolgt die Oxydation des Ammoniaks, wenn man dasselbe mit Körpern zusammenbringt, die in höherer Temperatur ihren Sauerstoff leicht abgeben. So bildet sich z. B. salpetersaures Ammoniak, wenn man durch eine glühende Porcellanröhre, die mit Braunstein gefüllt ist, Ammoniakgas streichen lässt oder wenn das Ammoniak durch eine mit glühendem Eisenoxyd gefüllte Röhre geleitet wird. Auch entsteht dieselbe, wenn man zweifach-chromsaures Kali mit concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurem Ammoniak destillirt, oder wenn man chloresaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erhitzt etc. (Kuhlmann). Wie schon früher erwähnt, bildet die Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Blut, Harn, Pflanzen etc.) eine vorzügliche Quelle der Entstehung salpetersaurer Salze. Bei Gegenwart von starken Basen (Kali, Kalk, Ammoniak) bestimmt nämlich die prädisponirende Verwandtschaft dieser Basen zur Salpetersäure den Stickstoff, der bei der Fäulniss dieser organischen Substanzen frei wird im *status nascens* sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Salpetersäure zu vereinigen. Der Umstand, dass in der rohen Salpeterlauge sich stets Ammoniak theils in Verbindung mit Kohlensäure, theils an fixere Säuren gebunden findet, in Verbindung mit der früher angegebene Beobachtung von Collard de Martigny, brachte Kuhlmann zu der Ansicht, dass bei der Salpetersäurebildung, wenn nur kohlen-saurer Kalk oder kohlen-saure Magnesia, nicht aber kohlen-saures Kali vorhanden ist, sich aus dem Stickstoff der verwesenden organischen Materie zunächst Ammoniak bilde, dass dieses mit dem Sauerstoff der Luft salpetersaures Ammoniak erzeuge und aus diesem erst durch Doppelzersetzung kohlen-saures Ammoniak und salpetersaurer Kalk oder Magnesia entstehe, so dass also das Ammoniak zugleich die Salpetersäure erzeugt und sie auch an fixere Basen überträgt. Gewisse poröse Körper, wie Kreide etc., die viel Wasser enthalten, scheinen auch wesentlich zur Bildung von salpetersauren Verbindungen aus dem Sauerstoff und Stickstoff der Luft beizutragen, so dass Longchamp die Behauptung aufstellte, dass die stickstoffhaltigen organischen Ver-

bindungen nichts zur Salpeterbildung beitragen, welche Behauptung durch die Erfahrung von Gaultier de Claubry, dass Kreidegebirge, die nur wenig organische Materie enthalten, sehr viel salpetersaure Salze erzeugen, eine Stütze findet. Cloëz¹⁾ hat bestätigt, dass verschiedene poröse Körper, als Kreide, Mergel, ein Gemenge von Kaolin mit Kalk, namentlich aber Ziegelsteine und Bimsstein, wenn solche mit einer Lösung von kohlen saurem Kali befeuchtet sind, nach sechs Monate langem Ueberleiten von vollständig ammoniakfreier Luft deutliche Mengen Salpetersäure enthalten. Wahrscheinlich ist es, dass beide Ursachen: die Zersetzung der stickstoffhaltenden organischen Materien und die Oxydation des Stickstoffs und Ammoniaks, sowie die bei elektrischen Vorgängen in der Atmosphäre gebildete Salpetersäure, zur Salpeterbildung beitragen, dass jedoch die Zersetzung der organischen Materien die Hauptquelle bildet.

Durch alle bisher angeführten Oxydationen und Zersetzungen wird niemals wasserfreie Salpetersäure erzeugt, sondern immer nur ein Hydrat derselben oder ein salpetersaures Salz.

Salpetersäureanhydrid, Wasserfreie Salpetersäure, NO_5
 $= \text{N}_2\text{O}_{10}$ oder $\begin{matrix} \text{NO}_4 \\ \text{NO}_4 \end{matrix} \text{O}_2$. Die wasserfreie Salpetersäure ist erst vor wenigen Jahren entdeckt worden, früher war man immer der Meinung, dass sie nicht für sich, sondern nur als Hydrat oder in Verbindung mit Basen bestehen könne. Erst im Jahre 1849 gelang es Deville, die wasserfreie Säure darzustellen. Er erhielt dieselbe, indem er vollkommen trockenes Chlorgas auf salpetersaures Silberoxyd einwirken liess. Das Chlorgas wurde langsam aus einem Glasballon durch Schwefelsäure ausgetrieben, erst durch eine Chlorcalciumröhre und dann über Schwefelsäure geleitet, und so vollkommen getrocknet, liess man es in eine U-förmige Röhre eintreten, welche eine grössere Menge (400 bis 500 Grm.) wohlgetrocknetes salpetersaures Silberoxyd enthielt, das constant auf der Temperatur von 58° bis 60° C. erhalten wurde. Die Zersetzungsproducte wurden in eine U-förmige, unten bis auf -20° bis 21° C. erkältete Röhre geleitet.

Die Theile des Apparates, welche der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt sind, dürfen nicht durch Kautschukröhren verbunden sein, sondern müssen vor der Lampe durch Löthen des Glases zusammengefügt werden.

Bei dem Prozesse selbst wird das salpetersaure Silberoxyd durch das Chlor in Chlorsilber, Salpetersäure und Sauerstoff zerlegt (Cl und $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5$ geben $\text{AgCl} + \text{NO}_5$ und O), ein Theil der wasserfreien Salpetersäure zerlegt sich jedoch in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Die unzersetzte wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in dem abgekühlten Theile der U-förmigen Röhre, während ein die Hälfte vom Volumen des Chlors betragendes Volumen Sauerstoff entweicht und aufgefangen werden kann.

Die so erhaltene wasserfreie Salpetersäure bildet farblose, stark glänzende, durchsichtige Krystalle (rhombische Prismen mit Winkeln von etwa 60° und 120° , nebst den daraus sich ableitenden sechsseitigen Säulen), schmilzt bei ungefähr 29° bis 30° C. und kocht bei 45° bis 50° C. (wobei zugleich theilweise Zersetzung eintritt). Mit Wasser zusammengebracht, erhitzen sich die Krystalle stark und lösen sich ohne Färbung oder Gasentwicklung zu wässriger Salpetersäure auf.

¹⁾ Compt. rend. T. XXI, p. 935.

Die geschmolzenen Krystalle können durch Erkalten in einem Frostgemische wieder erhalten werden. Dumas beobachtete, dass die in einer Glasröhre eingeschlossenen Krystalle selbst bei gewöhnlicher Temperatur mit der Zeit schmelzen, und als er versuchte, die zerflossene Masse durch Eintauchen in eine Kältemischung wieder zum Krystallisiren zu bringen, wurde die Röhre unter Explosion zerschmettert.

Salpetersäurehydrate. Da die gewöhnliche Salpetersäure, das Scheidewasser des Handels, den Ausgangspunkt zur Darstellung des Einfach-Hydrates $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$ bildet, so wird es am angemessensten erscheinen, zunächst von der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure zu reden.

Die Salze der Salpetersäure, deren man sich jetzt ausschliesslich zur Darstellung der Säure selbst bedient, sind das Kali- und Natronsalz. Aus dem salpetersauren Kali (dem gewöhnlichen Salpeter) oder dem salpetersauren Natron (dem sogenannten Chilisalpeter) wird die Säure einfach dadurch abgeschieden, dass man dieselben mit einer andern stärkeren Säure zusammenbringt, d. h. mit einer Säure, welche, da sie grössere Verwandtschaft zu den betreffenden Basen hat, die Salpetersäure austreibt und an ihre Stelle mit der Base zu einem neuen Salz zusammentritt. Da jedoch, wie schon früher erwähnt, die wasserfreie Salpetersäure beim Erwärmen sogleich in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerfällt, so ist es durchaus nothwendig, dass die Salpetersäure bei ihrer Freiwerdung wenigstens Wasser genug vorfindet, um das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$ zu bilden; da jedoch auch dieses Hydrat bei höherer Temperatur in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerfällt, so ist es ferner unerlässlich nothwendig, dass die Zersetzung des Kali- oder Natronsalzes bei einer Temperatur erfolge, bei welcher die erwähnte Zersetzung des Salpetersäurehydrates noch nicht stattfindet.

In früheren Zeiten bediente man sich zur Zerlegung von Salpeter des calcinirten Eisenvitriols oder des Thons. Wenn man Salpeter mit calcinirtem Eisenvitriol (ein Gemenge aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd) erhitzt, so giebt die Salpetersäure Sauerstoff an das Eisenoxydul ab und erzeugt Eisenoxyd, dieses bildet mit der Salpetersäure zunächst salpetersaures Eisenoxyd, während die Schwefelsäure des Eisenvitriols sich mit dem Kali zu schwefelsaurem Kali vereinigt. Wird nun das salpetersaure Eisenoxyd weiter erhitzt, so giebt es seine Salpetersäure, jedoch grösstentheils in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt, ab. Wenn nun diese Producte, Untersalpetersäure und Sauerstoff, in die wasserenthaltenden vorliegenden Flaschen gelangen, so oxydirt sich die Untersalpetersäure zum Theil wieder zu Salpetersäure. Der Rückstand in der Retorte besteht aus schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd.

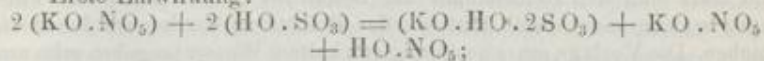
Der Thon (freie Kieselsäure mit kieselsaurer Thonerde) zerlegt den Salpeter ebenfalls erst bei Glühhitze, so dass auch bei dieser Darstellungsweise die Salpetersäure zunächst zerlegt und dann wieder aus der entstandenen Untersalpetersäure gebildet wird.

Jetzt bedient man sich zur Zerlegung des Salpeters oder Chilisalpeters allgemein der englischen Schwefelsäure.

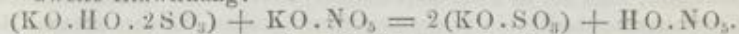
Wir wollen zunächst die Darstellung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Kali (Salpeter) ins Auge fassen und die aus salpetersaurem Natron hieran anreihen.

Um 1 Aeq. Salpeter $\text{KO} \cdot \text{NO}_5$ in $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ umzuwandeln, scheint zunächst nur 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat nöthig zu sein. Wenn man nun, wie es früher geschah, 1 Aeq. (101 Grm.) Salpeter mit 1 Aeq. (49 Grm.) Schwefelsäurehydrat, also 100 Thln. Salpeter mit ungefähr 50 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure destillirt, so geht allerdings Salpetersäure über, allein dieselbe ist stark durch Untersalpetersäure gefärbt. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Salpeter wird nämlich, da die Schwefelsäure grosse Neigung hat, mit dem Kali ein saures Salz, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, zu bilden, zunächst nur die Hälfte der Salpetersäure des Salpeters frei, während die andere Hälfte Salpeter unverändert neben dem gebildeten sauren schwefelsauren Kali fortbesteht; erst bei viel höherer Temperatur wirkt die Schwefelsäure des sauren schwefelsauren Kalis zersetzend auf die noch übrige Hälfte des Salpeters ein, es wird jetzt neutrales schwefelsaures Kali gebildet und das andere halbe Aequivalent Salpetersäure ebenfalls als Hydrat abgetrieben. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

Erste Einwirkung:

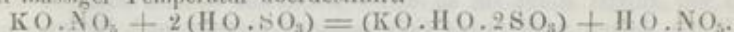


zweite Einwirkung:



Da nun aber die zweite Einwirkung, die Zersetzung des Salpeters durch das saure schwefelsaure Kali, erst bei verhältnissmässig sehr hoher Temperatur eintritt, so wird die gebildete zweite Hälfte Salpetersäurehydrat sofort in Untersalpetersäure und Sauerstoffgas zerlegt, und es füllen sich also Retorte und Vorlage mit den rothen Dämpfen der Untersalpetersäure, die nun theilweise von dem in der ersten Periode übergegangenen Hydrate verschluckt werden und demselben eine intensive Färbung ertheilen, wenn man die Vorlage nicht wechselt hat.

Da also bei dieser Darstellungsweise ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure verloren geht, so wendet man jetzt gewöhnlich auf 1 Aeq. Salpeter 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat an. Es wird dann sogleich alles Kali des Salpeters von der Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Kali gebunden und alle Salpetersäure wird frei, die dann als Hydrat bei mässiger Temperatur überdestillirt.



Da nun 1 Aeq. Salpeter (101 Thln.) 1 Aeq. Salpetersäure (54 Thln.) enthält, und dieses noch 1 Aeq. Wasser aufnimmt, so würde man der Rechnung nach von 100 Thln. Salpeter 62,25 Thln. Säure $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ erhalten. Dem ist jedoch nicht so. Selbst wenn man vollkommen trockenen Salpeter und eine Schwefelsäure, welche genau den Wassergehalt des Hydrats $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ besitzt, anwendet, so erhält man eine grössere als die berechnete Menge Salpetersäure, welche jedoch etwas mehr Wasser, als dem Hydrate $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ entspricht, enthält. Nach Hess erklärt sich dies dadurch, dass nur im Anfange das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ übergeht und dass sich später zweifach gewässerte Salpetersäure, $2 \text{HO} \cdot \text{NO}_5$, bildet, indem das saure schwefelsaure Kali beim stärkeren Erhitzen einen Theil seines Wassergehaltes an die Salpetersäure abgibt. Man erhält daher aus 100 Thln. Salpeter statt 62,25 Thln. des Hydrates $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ ungefähr 65 Thln. einer etwas schwächeren Säure.

Wendet man die gewöhnliche englische Schwefelsäure des Handels

an, die einen etwas grösseren Wassergehalt als das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ besitzt, so erhält man immer eine etwas verdünntere Salpetersäure.

Die Materialien, gleiche Gewichtstheile reinen ausgetrockneten Salpeter und englische Schwefelsäure, werden in eine geräumige Retorte eingetragen, welche davon nur bis zur Hälfte angefüllt werden darf, da sonst ein Uebersteigen der Masse stattfinden könnte. Enthält die Retorte einen Tubulus, so wird die Schwefelsäure durch denselben eingegossen; ist sie dagegen nicht tubulirt, so muss man erst ein geräumiges Glasrohr in die Retorte einsenken und dann durch dieses mittelst eines Trichters die Schwefelsäure dem Salpeter zufügen; nach dem Einfüllen muss der Retortenhals sorgfältig von dem vielleicht hängen gebliebenen Salpeter gereinigt werden, und ebenso muss eine Benetzung des Retortenhalses durch Schwefelsäure beim Herausziehen der vorhin erwähnten Glasröhre sorgfältig vermieden werden. Nachdem die Retorte beschickt ist, bringt man sie in eine Sandcapelle oder über ein schwaches Kohlenfeuer. Die Vorlage muss geräumig sein, und lässt man den Retortenhals am besten bis in den Bauch der Vorlage, welche nicht durch Kitt mit der Retorte verbunden werden darf, reichen. Die Vorlage muss beständig von kaltem Wasser umgeben sein, am besten hüllt man sie in Fliesspapier oder bedeckt sie mit einem Netz, auf welches beständig ein schwacher Strahl kalten Wassers fliesst. Bei der Flüchtigkeit der Salpetersäure ist es noch rathsamer zwischen Retorte und Vorlage einen Liebig'schen Kühlapparat einzuschalten, wodurch ausserdem noch der Vortheil erreicht wird, die Vorlage leichter wechseln zu können. Man beginnt nun die Retorte anfangs gelinde dann stärker zu erhitzen. Der Inhalt wird während der Destillation breiartig und nur im Anfange hat man ein Uebersteigen zu befürchten. Der gereinigte Salpeter enthält immer noch einige Chlorverbindungen, wodurch im Anfange des Processes das Auftreten eines gelbrothen Gemenges aus Untersalpetersäure und Chlorgas veranlasst wird. Da jedoch alles Chlor im Anfange weggeht, so wird man gut thun, die Vorlage zu wechseln, sobald die übergehende Säure eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr trübt. Man erhält dann eine chlorfreie Säure, die bis $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ des Ganzen beträgt. Die Temperatur erhält sich während der Destillation ziemlich constant auf 130°C . und nur zuletzt steigt sie an den Wänden der Retorte etwas höher; in Folge dessen wird etwas Salpetersäure zersetzt und Retorte und Vorlage werden wie zu Anfang der Destillation von den rothen Dämpfen der Untersalpetersäure erfüllt. Der Process kann dann als beendet angesehen werden. Steigert man gegen das Ende der Operation hin die Temperatur, um das doppelt-schwefelsaure Kali zum Fluss zu bringen, so erhält man eine etwas höhere Ausbeute an Säure; man darf aber dann das in der Retorte befindliche fließende Salz nicht darin erkalten lassen, indem es beim Erkalten und Krystallisiren dieselbe unfehlbar sprengen würde, sondern man giesst dasselbe durch den Retortenhals auf eine Steinplatte oder auf ein Metallblech aus.

In der neueren Zeit bedient man sich behufs der Salpetersäurebereitung mit grossem Vortheil des salpetersauren Natrons (vergl. dieses), welches bei gleichem Gewicht mehr Salpetersäure enthält, und überdies bedeutend wohlfeiler ist als Kalisalpeter. Zur leichten Zersetzung von salpetersaurem Natron erfordert 1 Aeq. desselben 1,5 bis 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat, es muss aber zugleich etwas Wasser zugesetzt

werden, weil sonst ein Schäumen und Uebersteigen der Salzmasse kaum zu vermeiden ist. Man wendet vortheilhaft auf 100 Thle. gereinigten Chilisalpeter 87,5 Thle. englische Schwefelsäure und 21 Thle. Wasser an, was den Aequivalentenverhältnissen $2(\text{NaO} \cdot \text{NO}_3) + 3(\text{HO} \cdot \text{SO}_3) + 4\text{HO}$ entspricht. Die Destillation geht leicht von statten, und man erhält Salpetersäure von 1,42 bis 1,45 specif. Gewicht. Das im Natronsalpeter enthaltene Chlornatrium kann zuerst durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt werden, um sogleich reine Salpetersäure zu erhalten.

Der Rückstand in der Retorte besteht, wenn man Natronsalpeter anwendet, aus saurem schwefelsaurem Natron, welches aus kochendem Wasser krystallisirt hauptsächlich Glaubersalz liefert.

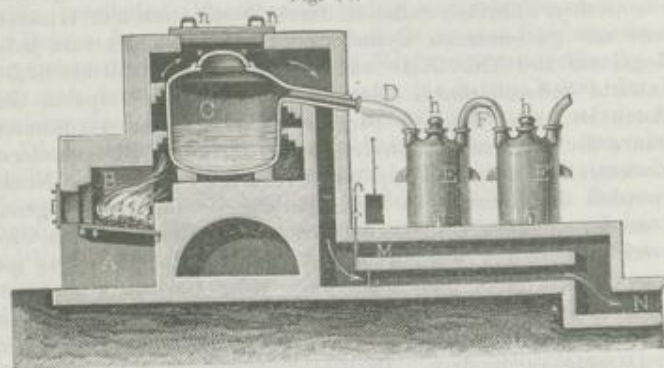
Die Darstellung der rohen Salpetersäure des Handels geschieht in den chemischen Fabriken seltener durch Destillation aus Glasretorten, meistens aus gusseisernen Cylindern. Hierbei wendet man jedoch in der Regel auf 100 Thle. Kali- oder Natron-Salpeter 60 bis 62,5 Thle. concentrirte Schwefelsäure, oder 80 Thle. von 1,66 specif. Gewicht an. Auch ist es vortheilhaft für die Erzeugung von verdünnter Salpetersäure die verdünnte Schwefelsäure wie sie die Bleikammern oder die Concentration mittelst Bleipfannen liefert, zu benutzen. Noch vielfach werden die Retorten in Sandcapellen, die in einem sogenannten Galeerenofen eingelassen sind, eingebracht. In einem solchen Ofen liegen zwei Reihen und werden diese durch dieselbe Feuerung geheizt. In neuerer Zeit giebt man wohl auch jeder Capelle eine besondere Feuerung. Die Vorlagen sind sehr geräumig und werden, da anfangs eine sehr unreine Salpetersäure übergeht, gewechselt, sobald sich die rothen Dämpfe vermindern. In dieser zweiten Vorlage schlägt man zuweilen bis zu 40 Proc. des Gewichtes vom Salpeter Wasser vor, wobei man eine Salpetersäure von ungefähr 1,33 bis 1,4 specif. Gewicht erhält, welche die gewöhnliche Salpetersäure, oder das doppelte Scheidewasser des Handels, darstellt. Die Destillation ist als vollendet anzusehen, sobald wieder rothe Dämpfe auftreten, d. h. sobald die Temperatur so hoch geworden ist, dass die zuletzt übergehenden Antheile Salpetersäure sich in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzen.

Die Cylinder, die man jetzt häufig zur Darstellung der Salpetersäure in den Fabriken anwendet, sind von Gusseisen und zu beiden Enden offen. Beide Enden können durch gutschliessende gusseiserne Scheiben, die mit Thon wohl zu verkitten sind, verschlossen werden. Die hintere Scheibe enthält eine mit einem Stöpsel zu verschliessende Oeffnung, durch welche man mittelst eines bleiernen Trichterrohres die Schwefelsäure eingiesst. Die vordere Scheibe ist mit einem Ansatz, der das Rohr zum Ableiten der Salpetersäure aufnimmt, versehen. Als Vorlage benutzt man eine Reihe von grossen dreihalsigen Flaschen aus Steingut, die man in Gefässe mit Wasser stellt, um sie kalt zu erhalten. Die Cylinder ruhen mit ihren beiden Enden auf dem Mauerwerk auf und liegen immer zwei über derselben Feuerung und gewöhnlich drei solcher Paare in einem Ofen. Man beschickt die Cylinder zunächst mit dem Salpeter (Kali- oder Natronsalz), den man durch die hintere Scheibe einträgt, kittet diese dann durch Thonbrei fest auf, giebt durch die oben erwähnte Oeffnung mittelst eines Bleitrichters die entsprechende Menge englischer Schwefelsäure (verdünnte Schwefelsäure greift die eisernen Destillationsgefässe zu stark an), schliesst diese Oeff-

nung durch den darauf passenden Stöpsel, den man auch noch mit Thonbrei verschmieren muss, und fängt nun langsam zu heizen an. Man setzt die Operation so lange fort, bis nichts mehr übergeht, was man leicht an der Farbe der übergehenden Dämpfe in den gläsernen Gasleitungsrohren erkennt. Die ersten Flaschen enthalten die stärkste, aber auch die unreinste, die letzten eine schwächere, aber auch viel reinere Säure. Diese schwächere Säure wird bei einer folgenden Destillation in die den Cylindern zunächst stehenden Flaschen vorgeschlagen, während man zur vollständigen Verdichtung der Dämpfe in die letzten Vorlagen reines Wasser aufgiebt.

Auch den durch Fig. 10 veranschaulichten Apparat von Gusseisen wendet man jetzt vielfach zur Darstellung der Säure an.

Fig. 10.



Ein gusseiserner Kessel *C* ist in einen gut ziehenden Ofen dergestalt eingemauert, dass derselbe in seiner ganzen Ausdehnung von der Flamme bestrichen wird. Dieser Kessel besitzt zwei Oeffnungen: eine mit einem Deckel wohl verschliessbare obere und eine seitliche, in welche ein Seitenrohr von Gusseisen luftdicht einmündet. In dieses gusseiserne Rohr ist ein zweites von Steingut mit Thon dergestalt eingekittet, dass das eiserne nirgends von den Salpetersäuredämpfen getroffen werden kann. Die Steingutröhre ist etwas länger als die eiserne und ist durch einen gebogenen gläsernen Vorstoss *D* mit der ersten Vorlage verbunden.

Die ziemlich geräumigen Vorlagen *EE* sind auch von Steingut, besitzen die Form von Woulff'schen Flaschen und sind ausserdem unten noch mit einem Hahn von Steingut zum Ablassen der Säure und an der Seite mit Handhaben versehen. Die mittlere Oeffnung *h* wird zum Einfüllen des vorzuschlagenden Wassers benutzt, die beiden übrigen zur Verbindung der Vorlagen unter sich und mit dem Destillationsapparat. Im Ganzen werden die Säuredämpfe gewöhnlich in zehn bis zwölf solcher Flaschen verdichtet.

Nachdem der Kessel auf die eben beschriebene Weise mit einem System von Vorlagen verbunden ist, giebt man den Salpeter und gleichzeitig die entsprechende Menge Schwefelsäure durch die obere Oeffnung ein, verschliesst sofort mit dem Deckel und lutirt denselben fest auf. Die Flamme schlägt rings um den ganzen Kessel theils zur Beschleunigung der Operation, theils zur besseren Beschützung des Eisens vor den Salpetersäuredämpfen.

Die Verbrennungsproducte ziehen abwärts und können durch zwei

Canäle je nach der Stellung des Schiebers in ein verticales Kamin geleitet werden. Im Anfange der Operation lässt man die Verbrennungsproducte durch den ersten Canal gehen, über welchem unmittelbar die Vorlagen stehen, welche also durch dieses Vorwärmen vor Zerspringen durch die heissen Säuredämpfe geschützt werden. Im weiteren Verlauf wird der Rauch durch eine andere Schieberstellung von diesem Canal abgeschlossen und streicht dann durch den zweiten in den verticalen Rauchfang.

Sobald die Destillation vollendet ist, was man an dem Wiederauftreten von rothen Dämpfen in dem gläsernen Vorstoss erkennen kann, wird der Deckel des Kessels abgenommen und die darin befindliche noch weiche Masse mit Hülfe einer eisernen Stange in vier Theile getheilt. Beim Erkalten zieht sich jeder Theil stark zusammen und kann mittelst eiserner Haken leicht herausgeschafft werden. Die in den letzten Vorlagen erhaltene schwache Säure wird bei einer folgenden Destillation statt reinen Wassers in die ersten Vorlagen vorgeschlagen.

Die so gewonnene rohe Salpetersäure des Handels ist nun auf mannigfache Weise verunreinigt. Sie enthält, namentlich ausser der Untersalpetersäure, oft beträchtliche Mengen Chlor, das von den Chlorverbindungen des gewöhnlichen Salpeters herrührt; ausserdem kann durch Verunreinigung des Retortenhalses, durch Ueberspritzen der Masse oder durch zu hohe Temperatur etwas Schwefelsäure, auch Kali- oder Natronsalz, Eisenoxyd etc., in die Salpetersäure gelangt sein. Wenn man sich des Chilisalpeters bedient, so findet sich gewöhnlich in der aus demselben gewonnenen Säure ausserdem Jod oder Jodsäure, da der Chili salpeter meistens Jod enthält. Für viele technische Zwecke kann die unreine Säure sogleich verwandt werden, für einzelne hingegen bedarf dieselbe noch einer weiteren Reinigung. Von der Mehrzahl der angeführten Beimengungen kann die nicht zu verdünnte Salpetersäure durch abermalige vorsichtige und fractionirte Destillation befreit werden, indem Chlor und Untersalpetersäure fast vollständig mit den ersten Antheilen Salpetersäure überdestilliren, während Schwefelsäure, schwefelsaure und salpetersaure Salze im Rückstand bleiben. Fängt man daher das Destillat in den verschiedenen Perioden getrennt auf, so ist das der mittleren fast vollkommen rein. Vollständiger erreicht man, in Hinsicht auf die Salzsäure und Schwefelsäure, die Reinigung, wenn man vor der Rectification eine kleine Menge salpetersaures Bleioxyd zusetzt, wodurch genannte Säuren als Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd zurückgehalten werden. Absolut chlorfrei erhält man die Salpetersäure aber nur durch Fällung derselben mit salpetersaurem Silberoxyd, Abscheiden¹⁾ des ausgefällten Chlorsilbers und nochmalige Destillation. (Die Reinigung von Untersalpetersäure S. 144.)

Ausser dieser durch salpetersaures Silberoxyd zu ermittelnden Verunreinigung mit Chlor erkennt man einen geringen Schwefelsäuregehalt in der verdünnten Säure mittelst einiger Tropfen von salpetersaurem Baryt, durch welchen bekanntlich eine Fällung von ganz unlöslichem schwefelsauren Baryt entsteht. Ist Eisen in der Salpetersäure enthalten, so giebt sie, mit Wasser verdünnt, mit Cyaneisenkalium einen blauen Niederschlag oder mit Schwefelcyankalium eine blutrothe

¹⁾ Es ist nothwendig die Salpetersäure von dem Chlorsilber abzugiessen und für sich zu rectificiren, weil sonst beim Kochen ein kleiner Theil des Chlorsilbers durch die siedende Salpetersäure zersetzt, und das Destillat daher wieder chlorhaltig wird.

Färbung. Einen etwaigen Jod- oder Jodsäuregehalt findet man, nach Pettenkofer ¹⁾, am besten so, dass man zur fraglichen Säure behufs der Reduction der Jodsäure einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser oder eine Spur unterschwefligsaures Natron, und hierauf sofort Stärkekleister zufügt, welcher bei Anwesenheit dieses Elementes die Säure dunkel violett färbt. Nach Stein ²⁾ bringt man in die auf Jod zu prüfende Säure eine Stange Zinn, bis rothe Dämpfe sich zu entwickeln anfangen; man entfernt die Zinnstange und schüttelt die Säure mit Schwefelkohlenstoff, der sich durch Aufnahme von Jod roth, oder bei sehr wenig Jod wenigstens dunkelgelb färbt.

Aus der aus reinem Salpeter dargestellten Säure kann nun das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$ erhalten werden. Es ist schon früher bemerkt worden, dass man selbst bei Anwendung von vollkommen trockenem Salpeter und reinem Schwefelsäurehydrat, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, nicht unmittelbar das entsprechende Salpetersäurehydrat, $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$, erhalte, sondern stets eine, etwas mehr Wasser enthaltende Säure (s. S. 135.) Aus dieser Säure ist es nun leicht das reine Hydrat darzustellen. Zu diesem Zwecke hat man die Salpetersäure mit einem Körper zu destilliren, der, vermöge seiner grösseren Affinität alles Wasser, was die Salpetersäure mehr als ein Aequivalent enthält, zurückhält. Am geeignetsten hierzu ist das Schwefelsäurehydrat. Destillirt man daher ein solches Gemenge von concentrirter Salpetersäure und concentrirtem Schwefelsäurehydrat, so geht Einfach-Salpetersäurehydrat, $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$, über. Durch Destillation eines Gemenges aus 1 Thl. sehr concentrirter Salpetersäure und 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 150°C . erhielt Pelouze 88 Proc. einer Säure, welche ohne concentrirter zu werden nochmals mit Schwefelsäure desillirt werden konnte, also das reine Hydrat $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$ darstellte. Millon wandte zur Darstellung desselben gleiche Volume concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure an. Smith stellte fast reines Hydrat dar, indem er starke rauchende Salpetersäure, nachdem sie durch Hindurchleiten von trockener Luft entfärbt war, destillirte, das bei 88° bis 93°C . Uebergende nach der Entfärbung nochmals destillirte und endlich diese Säure abermals der Destillation unterwarf; das Destillat hatte ein specif. Gewicht von 1,517, und enthielt 99 Proc. $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$.

Das Salpetersäurehydrat, $\text{HO} \cdot \text{NO}_3$, ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst sauren ätzenden Eigenschaften, ihr specif. Gewicht nach Mitscherlich und Kirwan = 1,554, nach Millon 1,552 bei 20°C ., nach H. Davy 1,55; nach Pelouze 1,52. Der Siedepunkt desselben liegt bei 80°C ., er steigt jedoch nach Millon, wenn die Säure etwas mehr als 1 Aeq. Wasser enthält, allmählig bis auf 123°C ., und bei dieser Temperatur geht eine Säure von 1,484 specif. Gewicht über, welche 2 Aeq. Wasser enthält.

Das Salpetersäurehydrat raucht an der Luft, indem sein Dampf mit dem Wasserdampf der Luft ein wasserreicheres Hydrat bildet, was, da es weniger flüchtig ist, sich in kleinen Bläschen als Nebel ausscheidet, es gefriert erst bei -40°C .; wird es aber mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt, so wird es schon bei -17°C . starr; mehr Wasser macht den Gefrierpunkt wieder unter -40°C . sinken.

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVII. S. 47. — ²⁾ Polytechn. Centralbl. 1858, S. 146; Chem. Centralbl. 1858, S. 577.

Das Monohydrat wird sehr leicht zersetzt. Schon im gewöhnlichen Sonnenlicht wird es unter Entwicklung von Sauerstoffgas durch Bildung von Untersalpetersäure gelb gefärbt; ein Theil der Salpetersäure ist dann in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfallen, welche erstere der übrigen Flüssigkeit die gelbe Färbung ertheilt; nach Milon färbt sich die einfach gewässerte Salpetersäure nur dann im Sonnenlicht, wenn die Temperatur auf 30° bis 40° C. steigt. Man bewahrt daher die Säure am besten im Dunkeln auf.

Leitet man den Dampf des Hydrates durch eine schwach glühende Porcellanröhre, so zersetzt es sich in Sauerstoff, Untersalpetersäure und Wasser; wird die Temperatur so gesteigert, dass das Rohr weiss glüht, so wird nur Sauerstoff, Stickgas und Wasser gebildet.

Versucht man dem Hydrate das Wasser zu entziehen, also die wasserfreie Säure darzustellen, so findet dieselbe Zerlegung in Sauerstoff und Untersalpetersäure statt. Wenn man es z. B. mit einem grossen Ueberschuss an Schwefelsäure stark erhitzt, so wird ihm das Hydratwasser entzogen und es zersetzt sich in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Aus diesem Grunde ist das mittelst Destillation von concentrirter Salpetersäure mit Schwefelsäure erhaltene Hydrat meistens etwas gelb gefärbt.

Dieselbe Wirkung wie die Schwefelsäure kann auch die wasserfreie Phosphorsäure hervorbringen.

Das einfache Hydrat zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an; mit Wasser, Schnee oder Weingeist zusammengebracht erhitzt es sich und bildet damit unter Abnahme des specifischen Gewichts wasserreichere Säuren.

T a b e l l e

über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten (nach Ure):

Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent	Specifisches Gewicht	Säureprocent
1,508	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,098	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,305	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,4	1,146	20,7	1,005	0,8

Aus dieser Tabelle hat Schrön eine andere berechnet, in welcher die specifischen Gewichte der verdünnten Salpetersäure angegeben werden, wenn sie 1, 2, 3 etc. Aeq. Wasser enthält.

Specifi- sches Gewicht	Acqui- valent Wasser	100 Thle. enthalten	
		Wasser	Wasser- freie Säure
1,522	1	14,2	85,8
1,486	2	24,9	75,1
1,452	3	33,3	66,7
1,420	4	39,9	60,1
1,390	5	45,5	54,5
1,361	6	49,9	50,1
1,315	7	54,8	45,2
1,297	8	57,1	42,9

Bei der Destillation der verschiedenen Hydrate der Salpetersäure treten folgende Erscheinungen auf:

Wird eine Säure, deren specifisches Gewicht höher als 1,420 ist, der Destillation unterworfen, so wird dieselbe bei einer Temperatur, die niedriger ist als 120° C., anfangen zu sieden, und man wird zuerst eine stärkere Säure als Destillat erhalten. Die Temperatur steigt während der Destillation beständig, bis dieselbe 120° bis 125° C. erreicht hat. Von nun an bleibt der Siedepunkt constant und es destillirt eine Säure von 1,42 specif. Gewicht unverändert über. Wurde eine schwächere Säure der Destillation unterworfen, so wird auch sie bei einer Temperatur, die niedriger ist als 120° C., anfangen zu destilliren, zuerst aber nur schwächere Säuren unter beständigem Steigen des Siedepunktes abgeben, und zuletzt ebenfalls eine Säure von 1,420 specif. Gewicht liefern, sobald die Temperatur von 120° bis 125° C. erreicht ist. Es liegt also der Siedepunkt sowohl einer schwächeren als auch einer stärkeren Säure unter 120° C., und beide Säuren liefern unter Steigerung des Siedepunktes bis zu 120° C. zuletzt eine Säure von 1,42 specif. Gewicht, erstere indem sie zunächst schwächere, letztere indem sie zuerst stärkere Säuren abgibt. Die Säure von 1,420 specif. Gewicht entspricht nun nach der Tabelle einem Gehalt von 4 Aeq. Wasser, und da ein constanter Siedepunkt einer Flüssigkeit stets eine chemische Verbindung anzeigt, so hat man diese Verbindung als ein Hydrat von der Formel $4\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ oder $\text{HO} \cdot \text{NO}_5 + 3\text{HO}$ angesehen. Der Siedepunkt dieser Säure wird von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben. Nach Dalton liegt derselbe bei 123° C., nach Millon bei 125° bis 128° C., nach Smith bei 121° C. Millon zeigte, dass der Siedepunkt derselben durch sehr verschiedene Bedingungen modificirt wird, er ist z. B. theilweise abhängig von der Form und Beschaffenheit der Gefässe, der Menge der Säure etc. Zieht man ausserdem noch den Umstand in Betracht, dass bei der Destillation der stärkeren Salpetersäure oder des Hydrats $\text{HO} \cdot \text{NO}_5$ stets Untersalpetersäure in geringerer oder grösserer Menge auftritt, wodurch der Siedepunkt mehr oder weniger verändert wird, so wird man die obigen schwankenden Siedepunktangaben erklärlich finden.

Millon konnte stärkere Säuren durch Kochen immer auf das specif. Gewicht 1,419 bringen, eine verdünnte Säure jedoch steigt, nach

seinen Beobachtungen, höchstens bis zum specif. Gewicht 1,405, selbst wenn die Entweichung der verdünnteren Säure durch das Einbringen von Platindraht in die Retorte erleichtert wurde. Diese Säure vom specif. Gewicht 1,405 bei 20° C., betrachtete Millon ebenfalls als ein besonderes Hydrat; das specif. Gewicht 1,405 entspricht nun einem Wassergehalt von $4\frac{1}{2}$ Aeq., deshalb gab Millon ihm die Formel $9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_5$.

Millon erhielt auch kleine Mengen des Hydrats $2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_5$ bei der Destillation grosser Mengen concentrirter Säure; dasselbe geht, nach ihm, bei 125° C. über und hat das specif. Gewicht 1,484. Smith versuchte dasselbe Hydrat durch Verdünnen einer starken Säure mit der entsprechenden Menge Wasser zu erhalten, es hatte ein specif. Gewicht von 1,486 bei 15° C., besass jedoch keinen constanten Siedepunkt. Mitscherlich glaubte früher, dass die constanteste Verbindung diejenige sei, in welcher Säure und Wasser dieselbe Sauerstoffmenge enthalten, es war diess die Säure $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5$ vom specif. Gewicht 1,38.

Es ist oben (S. 135) bemerkt worden, dass, wenn die Zersetzung des Salpeters anstatt durch 2 Aeq. Schwefelsäure nur durch 1 Aeq. derselben bewirkt wird, man zunächst nur die Hälfte der Salpetersäure als Hydrat übergehend erhält, und dass die andere Hälfte erst bei viel höherer Temperatur frei wird, so dass sie meistens in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt. Wenn nun diese Untersalpetersäuredämpfe von dem Hydrat absorbiert werden, so erhält man eine tief gelbrothe Säure, die unter dem Namen rothe rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) bekannt ist und vielfache Anwendung findet, weil sie kräftiger oxydirend wirkt als das Hydrat. Die rothe Säure kann auf verschiedene Weise, ausser der eben angeführten, erhalten werden. So entsteht sie z. B. wenn man sich statt der englischen Schwefelsäure des sogenannten Nordhäuser Vitriolöls (der rauchenden Schwefelsäure) zur Zerlegung des Salpeters bedient. Das Vitriolöl, von dem man am besten 2 Aeq. auf 1 Aeq. Salpeter anwendet, enthält nicht Wasser genug, um das saure schwefelsaure Kali, $\text{KaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$, zu bilden und ausserdem noch 1 Aeq. Wasser an die frei werdende Salpetersäure abzugeben, demgemäss zerfällt ein Theil der Salpetersäure sofort in Untersalpetersäure und Sauerstoff. C. Brunner¹⁾ empfiehlt folgendes Gemenge zur Darstellung der rauchenden Säure: 100 Thle. krystallisirten Salpeter und 5 Thle. Schwefelblumen auf 100 Thle. englische Schwefelsäure. Wenn ungefähr 50 Theile der Mischung überdestillirt sind und der Schwefel auf der flüssigen Mischung mit gelber Farbe schwimmt, ist die Vorlage zu wechseln, da dann keine rauchende Säure mehr übergeht. Die schwefelsäurehaltige Säure ist durch nochmalige Destillation zu reinigen, das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren obere Untersalpetersäure ist.

Die rauchende Salpetersäure stellt eine gelbrothe Flüssigkeit von ungefähr 1,5 bis 1,536 specif. Gewicht dar, die bei — 49° C. unter dunkelrother Färbung gefriert. Schon bei gelindem Erwärmen giebt sie braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure aus und kann auf diese Weise fast ganz von der Untersalpetersäure befreit werden, so dass man besonders beim Anwenden einer wenig gefärbten Säure, wie

¹⁾ Aus den Mittheilungen der naturforsch. Gesellschaft in Bern, im Journ. für prakt. Chemie Bd. LXII, S. 384.

z. B. der aus dem Chilisalpeter gewonnenen, eine fast farblose Säure erhält. Wird Luft bei erhöhter Temperatur (etwa bei 77°C.) mit Hilfe eines Aspirators durch dieselbe geleitet, so wird durch den Sauerstoff der Luft die Untersalpetersäure oxydirt und man erhält farbloses Salpetersäurehydrat (Smith). Wird sie einer theilweisen Destillation unterworfen, so bilden sich zwei Schichten, die obere ist Untersalpetersäure, die untere wiederum rauchende Salpetersäure; durch Schütteln können diese beide Schichten nicht gemischt werden (Mitscherlich). Wird nach und nach Wasser der rauchenden Salpetersäure zugefügt, so entwickelt die Flüssigkeit rothe Dämpfe, wird erst grün, dann blau und endlich entsteht farblose verdünnte Salpetersäure. Die Ursache dieser Farbenerscheinung liegt in der Zerlegung der Untersalpetersäure durch wenig Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrige Säure (welche blau ist), diese salpetrige Säure wird durch Wasser dann wieder in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas zerlegt, und dieses entweichende Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt, welche das Entweichen der rothen Dämpfe bedingt. So lange sich daher neben der blauen salpetrigen Säure noch gelbe Untersalpetersäure in der Flüssigkeit vorfindet, muss die Farbe grün sein; so bald alle Untersalpetersäure in Salpetersäure und blaue salpetrige Säure zerlegt ist, wird die Flüssigkeit blau erscheinen, und endlich wird dieselbe durch Zerlegung der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxydgas ganz farblos erscheinen, während das entweichende Stickstoffoxyd durch Oxydation an der Luft die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Nach Gay-Lussac wird durch Zusatz von Vitriolöl zu der farblosen Säure die Farbenerscheinung in umgekehrter Reihenfolge reproducirt.

Fast alle Salpetersäurehydrate enthalten nun etwas Untersalpetersäure beigemischt, indem bei der Darstellung immer etwas Salpetersäure zerlegt wird, und können dieselben, wenn dies erforderlich, auf verschiedene Weisen je nach ihrer Stärke davon befreit werden. Bei schwachen Säuren genügt ein längeres mässiges Erhitzen, stärkere Säuren (unter 1,48 specif. Gewicht) können durch Destillation über chromsaures Kali, Braunstein etc. davon gereinigt werden, bei den concentrirtesten Säuren endlich muss, nach Millon, unter Erhitzen ein Strom Kohlensäuregas hindurchgeleitet werden, nach Smith wird ein Strom atmosphärische Luft noch zweckmässiger erscheinen.

Die Eigenschaften der wasserhaltenden Salpetersäuren sind um so mehr die des Hydrats H.O.N.O_5 , als sie sich in ihrem Wassergehalt demselben nähern. Sie besitzen alle einen schwachen eigenthümlichen Geruch, einen sehr sauren Geschmack, färben Lackmus roth, wirken sehr ätzend und zersetzen die organischen Substanzen; stickstoffhaltige, wie Oberhaut, Nägel, Federn, Wolle, etc., werden davon dauernd gelb gefärbt. Die Salpetersäure, die am meisten angewandt wird, die sogenannte officinelle Säure, welche in der Pharmacie und in den chemischen Laboratorien am meisten zur Anwendung kommt, besitzt ungefähr das specif. Gewicht 1,2. Die concentrirten Säuren werden vor der Verwendung fast immer noch mit Wasser verdünnt, und nur in wenigen Fällen wird die concentrirte Säure unmittelbar verwendet. Es könnte demnach zweckmässig erscheinen, gleich eine solche Mischung zur Darstellung der Salpetersäure anzuwenden, dass diese verdünntere Säure resultirt. Verschiedene Gründe sind indess diesem Verfahren zuwider, so besitzt

namentlich die concentrirte Säure einen niederen Siedepunkt als die verdünnte, und dann besitzt der Wasserdampf einen so grossen Gehalt an latenter Wärme, dass das Abkühlen beträchtlich dadurch erschwert wird.

Die Salpetersäure giebt ungemein leicht einen Theil ihres Sauerstoffs an oxydirbare Körper ab, und ist sie deshalb zur Oxydation auf nassem Wege sehr viel angewandt. Gewöhnlich sind es bei derartigen Operationen 3 Aeq. ihres Sauerstoffs, die sie abgiebt, so dass also Stickstoffoxydgas, NO_2 , gebildet wird, welches beim Entweichen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff Untersalpetersäure bildet; aus diesem Grunde ist eine Oxydation durch Salpetersäure gewöhnlich durch das Auftreten von rothen Untersalpetersäuredämpfen erkennbar.

Sehr leicht oxydirbare Körper, wie Holzkohle, zerlegen bei hoher Temperatur die Salpetersäure ganz vollständig, so dass Kohlensäure und Stickgas resultiren; unter 0°C. bewirkt fein vertheilte Kohle eine Zersetzung des Salpetersäurehydrats ohne sich zu oxydiren, es entwickelt sich Untersalpetersäure und freier Sauerstoff ohne Bildung von Kohlensäure (Schönbein). Den Schwefel verwandelt Salpetersäure nach und nach in Schwefelsäure sowie Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze. Aus Schwefelwasserstoff scheidet sie durch Oxydation des Wasserstoffs Schwefel aus unter gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure und Ammoniak; nach Kemper¹⁾ wird ganz reine Salpetersäure von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, aber leicht wenn sie Untersalpetersäure oder überhaupt ein niedrigeres Oxyd von Stickstoff enthält; die Zersetzung der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Salpetersäure tritt aber ein, wenn die Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird.

Chlorwasserstoff giebt mit Salpetersäure freies Chlor oder Chlorsalpetersäure (s. Königswasser Bd. IV, S. 428); Phosphorperchlorid²⁾ giebt damit Salzsäure und Phosphoroxychlorid und eine blutrothe Flüssigkeit, wahrscheinlich Chlorsalpetersäure enthaltend.

Die Salpetersäure wirkt also hauptsächlich oxydirend, und ihre meisten und wichtigsten Anwendungen beruhen darauf. So namentlich bildet sie das vorzüglichste Auflösungsmittel für die Metalle und deren Oxyde; von den Kupferstechern wird sie zum Aetzen der Kupferplatten und ebenso wird sie zum Aetzen in Stahl und Stein angewandt. Gegenstände von Bronze und Messing werden durch dieselbe vom Oxyd befreit, d. h. gelbgebrannt, und Gold wird durch Salpetersäure durch Auflösen der beigemengten Metalle gefärbt.

In den Hospitälern wird sie zuweilen zu Räucherungen, zur Zerstörung organischer Ansteckungsstoffe benutzt. Zu diesem Zwecke werden gewöhnlich Schalen mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure erwärmt; die Salpetersäure ist zu derartigen Ausräucherungen dem Chlor vorzuziehen, da ihr Dampf nicht so nachtheilig auf die Respirationswerkzeuge einwirkt als das Chlorgas.

In der Färberei dient sie sowohl zum Hervorbringen von gelben Mustern auf Wolle als auch zur Darstellung der salpetersauren Eisenbeize. Die Hutmacher benutzen dieselbe zum Filzen der Haare, und ebenso wird Seide, Horn, Holz u. s. w. durch sie gelb gebeizt. Vielfache Anwendungen erleidet sie zur Darstellung salpetersaurer Salze,

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 342. — ²⁾ Ebend. S. 111.

der Oxalsäure, des Knallquecksilbers für Zündhütchen, der Schiessbaumwolle etc.

Salpetersaure Salze. Die Salpetersäure bildet mit den salzfähigen Grundlagen, mit den Basen, eine sehr wichtige Classe von Verbindungen, die salpetersauren Salze, früher allgemein als „Salpeter“ bezeichnet. Dieselben entstehen theils durch Aussetzen einer Mischung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit einer stärkeren Base an die Luft (Kali, Magnesia, Kalk), theils durch unmittelbare Verbindung der Salpetersäure mit dem Oxyde oder kohlenurem Oxyde, theils durch Behandlung des Metalls selbst mit überschüssiger Salpetersäure.

Die Salpetersäure bildet keine sauren Salze, wohl aber basische. Die neutralen Salze $RO \cdot NO_3$, oder $\left. \begin{matrix} NO_3 \\ R \end{matrix} \right\} O_3$ sind alle in Wasser löslich und besitzen meistens einen kühlenden Geschmack; der Sauerstoffgehalt der Base beträgt $\frac{1}{5}$ von dem der Säure, und sind dieselben entweder wasserfrei (wie die Salze von Kali, Natron, Baryt, Blei, Silber etc.), oder aber sie enthalten chemisch gebundenes Wasser (Salze der Magnesiagruppe), und oft ist hier 1 Aeq. Wasser von der Salpetersäure unzertrennbar. In der salpetersauren Magnesia, $MgO \cdot NO_3 + 6HO$, z. B. kann das Wasser durch Erhitzen bis auf 1 Aeq. ausgetrieben werden, versucht man aber, durch stärkeres Erhitzen das Salz $MgO \cdot NO_3 + HO$ von seinem letzten Aequivalent Wasser zu befreien, so wird Salpetersäure und Wasser zu gleicher Zeit ausgetrieben und Magnesia bleibt zurück. Ein ähnliches Verhalten zeigen die übrigen Salze der Magnesiagruppe. Die basischen Salze können als Analoga der wasserhaltigen Salze betrachtet werden, in denen das Constitutionswasser durch Base vertreten ist, so ist z. B. das basisch salpetersaure Quecksilberoxyd, $HgO \cdot NO_3 + HgO$, in der Zusammensetzung dem stark getrockneten Magnesiasalze, $MgO \cdot NO_3 + HO$ ähnlich. Die basischen Salze sind meistens in Wasser unlöslich.

Alle salpetersauren Salze sind in der Glühhitze unbeständig, in einer geglühten Masse können sich deshalb höchstens geringe Mengen salpetersaurer Salze vorfinden. Welche Producte bei der Zersetzung durch Hitze entstehen, hängt theils von der Temperatur, theils von der Base ab. Einige salpetersauren Metalloxyde geben anfänglich nur Sauerstoffgas ab und verwandeln sich in salpetrigsaure Salze, und geben hierauf Stickgas und Sauerstoff gemengt (Kali); andere, in denen die Salpetersäure nicht so fest gebunden ist, geben Sauerstoff und Untersalpetersäure (Bleioxyd); andere verlieren die Säure mit dem Wasser in unzersetzer Gestalt (Thonerde). Die Base bleibt bei diesem Prozesse entweder unverändert (Bleioxyd) oder höher oxydirt (Manganoxydul), oder zu Metall reducirt (Silber) zurück. Das salpetersaure Ammoniumoxyd (s. d.) zeigt ein eigenthümliches Verhalten.

Wird ein brennbarer Körper einem Salpetersäuresalz beigemischt und das Gemisch der Glühhitze ausgesetzt, so findet Zersetzung unter lebhafter, oft bis zur Explosion sich steigernder Feuerentwicklung, statt, indem der aus dem Salpetersäuresalz freiwerdende Stickstoff durch die hohe Temperatur einen hohen Grad von Elasticität erhält (Schiesspulver, Phosphor, Schwefel, Eisen, Zink etc.) Von überschüssiger Salzsäure werden die salpetersauren Salze in der Weise zersetzt, dass sich Chlormetall bildet, während Untersalpetersäure und

Chlor frei werden; so z. B. $\text{KaO} \cdot \text{N O}_5 + 2 \text{H Cl} = \text{Ka Cl} + 2 \text{H O} + \text{N O}_4 + \text{Cl}$. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung eines Gemisches aus Salzsäure und salpetersaurem Salze zur Auflösung von Blattgold. In der Kälte werden die salpetersauren Verbindungen schon durch Schwefelsäure, bei wenig erhöhter Temperatur durch die Phosphorsäure, Arsensäure und Flußsäure, in der Glühhitze endlich auch durch die Borsäure und oft durch die Kieselsäure in der Weise zersetzt, dass die ebengenannten Säuren sich der Base bemächtigen und die Salpetersäure abgeschieden wird, welche alsdann bei Gegenwart von Wasser je nach der Temperatur unverändert bleibt, oder in Untersalpetersäure und Sauerstoff weiter zersetzt wird.

In Berührung mit faulenden organischen Substanzen zerfallen die salpetersauren Salze unter Bildung von Ammoniak (Pelouze).

Salpetersaures Aethyloxyd: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}_5$. Von Millon (1843) entdeckt; früher kannte man nur das salpetrigsaure Aethyloxyd, welches seit älteren Zeiten den Namen »Salpeteräther« hatte.

Wird Salpetersäure mit Alkohol behandelt, so erhält man höchstens geringe Mengen salpetersaures Aethyloxyd, indem beim Erhitzen der Mischung, der Alkohol stets auf Kosten der Salpetersäure oxydirt wird, es entsteht salpetrige Säure und unter den vielen auftretenden Producten findet sich hauptsächlich salpetrigsaures Aethyloxyd (s. Salpetergeist S. 125).

Da die salpetrige Säure auf amidhaltige Körper in der Weise einwirkt, dass sich 2 Aeq. Sauerstoff der Säure mit den beiden Wasserstoffäquivalenten des Amids zu Wasser, das dritte Sauerstoffatom aber mit dem in der Amidbase enthaltenen organischen Radical verbindet und aller Stickstoff, sowohl der der salpetrigen Säure als der der organischen Base, entweicht, so lassen sich diese Körper dazu gebrauchen, um bei der Zersetzung des Alkohols durch Salpetersäure die Bildung von salpetriger Säure zu verhindern, und man erhält daher durch Destillation von reiner Salpetersäure und Alkohol bei Zusatz einer kleinen Menge Harnstoff reines salpetersaures Aethyloxyd.

Millon empfiehlt zu seiner Darstellung gleiche Gewichttheile Alkohol und farblose reine Salpetersäure von 1,401 specif. Gewicht mit wenig Harnstoff aus einer Retorte bei gelinder Wärme zu destilliren. Mehr als etwa 150 Grm. der Mischung, die ungefähr 2 Gramm Harnstoff enthalten, sollten nicht auf einmal destillirt werden.

Sobald das salpetersaure Aethyloxyd anfängt überzugehen (was man am Geruch erkennt), wechsele man die Vorlage und setze die Destillation fort bis ungefähr noch $\frac{1}{8}$ der Mischung in der Retorte vorhanden ist. Anfangs erhält man eine Lösung von salpetersaurem Aethyloxyd in Alkohol, später jedoch eine so reichliche Menge des Aethers, dass sich derselbe unter der gesättigten alkoholischen Lösung als schwere, ölarartige Schicht ansammelt. Würde die Destillation noch weiter als angegeben fortgesetzt werden, so würde die Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd durch den Harnstoff nicht mehr verhindert werden.

Die so gewonnene Verbindung schüttele man zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann wiederholt mit Wasser, lasse dieselbe noch einige Tage lang mit festem Chlorcalcium in Berührung und destillire nochmals.

Der reine Aether bildet eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 1,112 specif. Gewicht bei 17°C ., deren Siedepunkt 85°C . (nach Kopp $86^\circ,3$ bei $728^{\text{mm}},4$) ist, sie hat einen süßen, hintennach bitteren Geschmack,

mischt sich mit Alkohol leicht, wird aus der Lösung jedoch durch wenig Wasser unzersetzt herausgefällt, und verbrennt mit weisser Flamme.

Wird Schwefelwasserstoff in eine ammoniakhaltige alkoholische Lösung von salpetersaurem Aethyloxyd geleitet, so erwärmt sich, nach E. Kopp ¹⁾, die Flüssigkeit auf 35° bis 40°C., nimmt eine dunklere Farbe an und setzt Schwefel ab. Bei der Destillation findet man im Rückstande nur Spuren von salpetersaurem Ammoniak, das Destillat enthält Ammoniak und Aethylsulhydrat (Mercaptan), letzteres auch wenn kein Alkohol zugesetzt war.



Durch eine alkoholische Lösung von Kali wird der salpetersaure Aether schon in der Kälte in Alkohol und salpetersaures Kali zerlegt eine wässrige Lösung dagegen wirkt selbst beim Kochen darauf nicht ein. In concentrirter Schwefelsäure ist der Aether in der vierfachen Gewichtsmenge derselben löslich, aus der Lösung entweicht alsbald salpetrige Säure, die Flüssigkeit erhitzt sich und die Schwefelsäure wird unter vollständiger Zerstörung des Aethers geschwärzt.

Salpetersaures Ammoniumoxyd *Nitrum flammans*: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_5$; nach Dumas $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$. Wird ein neutrales Gemisch von reinem oder kohlen-saurem Ammoniak mit wässriger Salpetersäure bis zur Krystallisation abgedampft, so bilden sich beim Erkalten sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide oder dünne Nadeln; nach Marignac ²⁾ ist das Salz wasserfrei und bildet rhombische Combinationen, Prismen ∞P von 95° 40', selten an den Enden deutlich begrenzt durch $\bar{\text{P}} \infty$ ($\bar{\text{P}} \infty : \text{P} \infty$ an der Hauptachse = 86° 51') oder $\text{P} (\text{P} : \text{P}$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 110° 59', im makrodiagonalen = 102° 33', im basischen = 115° 8'). Aus stark concentrirten Lösungen wird das Salz in faserigen oder dichten Massen erhalten. Dieselben besitzen, nach Kopp, ein specif. Gewicht von 1,707 und einen scharfen bittern, unangenehmen Geschmack, zerfliessen an der Luft und sind in Wasser leicht löslich. Ein Theil Salz löst sich in 0,502 Thln. Wasser von 18°C. unter starker Kälteerzeugung auf (Karsten), weshalb es als Kältemischung benutzt wird, wobei man 9 Thle. dieses Salzes mit 1 Thl. Salmiak und 10 Thln. Wasser mengt; in warmem Wasser ist es noch reichlicher löslich. An der Luft erhält es, nach Emmet, eine saure Reaction, indem sich Ammoniak verflüchtigt.

Wird das Salz einer sich allmählig steigernnden Temperatur ausgesetzt, so zeigt es folgendes Verhalten. Bei 56°C. beginnt eine unvollkommene Schmelzung, bis 108°C. ist dieselbe vollständig geworden, bei 150°C. werden weisse Nebel gebildet, die sich zu Tropfen verdichten, bei 175°C. kommt es in ein schwaches, bei 225°C. in ein stärkeres Aufwallen, bei 238°C. fängt es an sich in Stickoxydul und Wasser zu zerlegen, bei 250°C. ist die Zerlegung vollständig: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_5$ giebt $2\text{NO} + 4\text{HO}$. Wird die Operation weit genug fortgesetzt, so bleibt kein Rückstand. Wird es so stark und rasch erhitzt, dass sich das Gefäss mit weissen Nebeln füllt, so entwickelt sich ausser Stickoxydul noch Stickoxyd, salpetersaures Ammoniak und freies Ammoniak (Berzelius). Bei raschem heftigen Erhitzen, wenn es z. B. auf eine glühende Porcellanplatte ge-

¹⁾ Quesneville Revue scientifique T. XXVII, p. 273; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 320; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 689.

²⁾ Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie, Leipzig 1837.

worfen wird, verbrennt es mit blassem gelben Lichte und sehr schwachem Geräusch unter Bildung von Wasser, salpetriger Säure und Stickgas. Auf glühenden Kohlen verpufft es. Wird Phosphor in das geschmolzene Salz eingebracht, so verbrennt dieser mit glänzendem Lichte zu Phosphorsäure, bei einem Ueberschuss an Phosphor vorzüglich zu Phosphoroxyd (Marchand).

Nach Townsend Harris ¹⁾, der das bei gewöhnlicher Temperatur und das beim Abdampfen einer Lösung bei 100° C. krystallisierende Salz untersuchte, sind beide = $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3$; es schien ihm, dass beide Salze verschiedene Krystallform haben. Frankenheim ²⁾ beobachtete, dass ein unter dem Mikroskop verdunstender Tropfen einer Lösung dieses Salzes Dendriten zeigte, in welchen sich nach dem Umrühren die prismatische Form des salpetersauren Kalis erkennen liess. Beim Erwärmen bis nahe zu 100° C. werden die Krystalle, wie sich namentlich bei Anwendung von polarisirtem Lichte zeigte, umgewandelt, doch liess sich die Krystallform des Salzes für höhere Temperatur nicht bestimmen.

Salpetersaures Amyloxyd: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NO}_3$. Diese Verbindung entsteht unter denselben Umständen wie das salpetersaure Aethyloxyd. Man stellt es, nach W. Hofmann, am besten dar, indem man in einer Retorte ungefähr 30 Gramm concentrirte Salpetersäure mit 10 Gramm gewöhnlicher Salpetersäure mischt, hierauf 10 Gramm salpetersauren Harnstoff zusetzt, mehrere Male umschüttelt und endlich nach 10 Minuten 40-Gramm Amyloxydhydrat zufügt. Die Erhitzung muss sehr allmählig statthaben und ist die Anwendung grösserer Quantitäten der Mischungen wegen der sehr lebhaften Reaction, in Folge deren man nur wenig oder gar kein salpetersaures Amyloxyd erhalten würde, nicht anzurathen.

Die in einer gut abgekühlten Vorlage verdichteten Producte trennen sich in zwei verschiedene Schichten. Man schüttelt dieselben (ohne sie zu trennen) mit reinem kaltem Wasser, lässt die Schichten hierauf sich wieder absondern, hebt die obere, wasserhaltiges salpetersaures Amyloxyd, mit einer Pipette ab und reinigt es durch fractionirte Destillation. Der Siedepunkt steigt hierbei allmählig von 100° bis auf 148° C.; das bei letzterer Temperatur übergelende wird besonders aufgefangen.

Das so erhaltene salpetersaure Amyloxyd stellt eine farblose, ölarartige Flüssigkeit von einem eigenthümlichen wanzenartigen Geruch und süsslichem, brennendem, hintennach sehr unangenehmen Geschmack dar, welche mit Alkohol und Aether sich leicht mischt, durch Wasser dagegen nicht aufgelöst wird. Es verbrennt mit weisser Flamme, mit schwach grünem Saum. Das specif. Gewicht desselben beträgt nach Hofmann 0,994 bei 10° C., sein Siedepunkt = 148° C.; Rieckher ³⁾ fand das specif. Gewicht 0,902 bei 22° C und den Siedepunkt bei 137° C.

Salpetersaures Antimonoxyd. Concentrirte Salpetersäure greift das Metall in der Kälte an, verdünnte erst bei Siedhitze, es bildet sich hierbei neben Antimonoxysalz durch gleichzeitige Zerlegung von Wasser auch salpetersaures Ammoniak. Der grössere Theil

¹⁾ Compt. rend. T. XXIV, p. 816; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 345.

²⁾ Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 14. — ³⁾ Jahresber. pr. Pharm. Bd. XIV, S. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 698.

des Antimonoxyds schlägt sich als ein basisches Salz nieder, nur ein geringer Theil des Oxyds bleibt mit Salpetersäure in Lösung und krystallisirt hieraus in kleinen Kryställchen. Das basische Salz wird durch wiederholte Digestion mit Wasser oder wässrigem kohlsauren Alkali zersetzt, die Säure wird ihm entzogen und es bleibt reines Oxyd zurück. Bei gelindem Erhitzen wird das Salz zu antimoniger, bei stärkerem zu Antimonsäure.

Péligot¹⁾ erhielt durch Auflösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure in der Kälte und Zusatz von Wasser perlmutterglänzende Krystalle, welche die Zusammensetzung $2\text{SbO}_3 \cdot \text{NO}_3$ besaßen.

Salpetersaurer Baryt, Barytsalpeter: $\text{BaO} \cdot \text{NO}_3$. Dieses Salz kann aus verschiedenen anderen Barytsalzen gewonnen werden. Hauptsächlich dienen das Schwefelbarium und der kohlsaure Baryt zu seiner Darstellung. Man versetzt die Lösung des Schwefelbariums so lange mit verdünnter Salpetersäure, bis Lackmus stark geröthet wird, erwärmt hierauf in einer Porcellanschale einige Zeit lang, theils um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, theils damit der abgeschiedene Schwefel sich etwas zusammenballe, weil er sonst durchs Filter gehen würde, filtrirt und bringt die Lösung zur Krystallisation. Wenn die angewandte Salpetersäure hinlänglich verdünnt, und allmählig unter Umrühren zugesetzt wurde, so wird sie durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff und das wässrige Schwefelbarium nicht zersetzt.

Mohr empfiehlt die heiss filtrirte Lösung des Schwefelbariums mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Natron zu versetzen, beim Erkalten soll fast aller salpetersaurer Baryt anschliessen, der durch Waschen mit kaltem Wasser und durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Schwefelnatrium befreiet werden muss.

Wenn man sich des kohlsauren Baryts zur Darstellung des salpetersauren Salzes bedienen will, so muss man stark verdünnte Salpetersäure anwenden. Salpetersaurer Baryt ist nämlich unlöslich in concentrirter Salpetersäure, so dass der kohlsaure Baryt, sowie er mit concentrirter Salpetersäure übergossen wird, augenblicklich mit einer Schicht salpetersauren Baryts sich bedeckt, die dann den übrigen kohlsauren Baryt vor Zersetzung schützt. Verdünnte Säure dagegen zersetzt den kohlsauren Baryt vollständig; die Säure wird so lange zugesetzt, als noch ein Aufbrausen stattfindet und bis ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist; die Lösung wird noch eine Zeitlang erhitzt, filtrirt und bis zur Krystallisationsconsistenz abgedampft. Die Krystalle können durch nochmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden.

Duflos stellte das salpetersaure Salz aus dem Chlorbarium dar, indem er dasselbe mit einer Lösung von Chlorsalpeter erhitzte, unter beständigem Umrühren erkalten liess und die erhaltenen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigte.

Der reine salpetersaure Baryt bildet luftbeständige, weisse, durchsichtige bis durchscheinende, wasserfreie, reguläre Octaëder und dessen Abänderungen (vorzüglich kommt die Combination mit dem Würfel vor), besitzt ein specif. Gewicht von 3,1848 (Karsten) und einen scharf salzigen bitteren Geschmack. Beim Erhitzen zerknistert er und schmilzt bei niedriger Temperatur. Bis zur Glühhitze erhitzt,

¹⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 426.

entwickelt er Sauerstoff, Stickgas und Untersalpetersäure, und hinterlässt reinen Baryt. Mit brennbaren Körpern verpufft er nur schwach, auf glühende Kohlen geworfen zersetzt er sich unter gelbweissem Lichte. In Wasser löst er sich unter schwacher Kälteerzeugung. Zur Lösung von 1 Thl. Salz bedarf er bei 0°C. 20, bei 15°C. 12,5, bei 49°C. 5,9, bei 86°C. 3,4 und bei 101,6°C. nur 2,8 Thle. Wasser (Gay-Lussac). Bei 20°C. löst er sich, nach Karsten, in 11,66 Thln. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0678 specif. Gewicht. Salpetersäure haltendes Wasser löst ihn viel weniger, weshalb eine neutrale Lösung, aus welcher nichts mehr krystallisiren will, bei Zusatz von Salpetersäure aufs neue Krystalle absetzt. In reiner Salpetersäure wie auch in Alkohol löst er sich gar nicht.

Hirzel ¹⁾ erhielt ein Mal bei einer Temperatur von 0° bis 12° C. Würfel von salpetersaurem Baryt mit 2 Aeq. Krystallwasser, $\text{BaO} \cdot \text{NO}_3 + 2 \text{HO}$.

Ein Doppelsalz von salpetersaurem mit essigsäurem Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{NO}_3 + \text{BaO} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 + 8 \text{aq.}$, wird durch Auflösen von essigsäurem Baryt in überschüssigem salpetersaurem Baryt erhalten; es krystallisirt zuerst salpetersaures Salz, und aus der Mutterlauge krystallisirt das Doppelsalz in grossen geraden rhombischen Prismen (Lucius ²⁾).

Salpetersaure Beryllerde. Ein sehr schwierig krystallisirendes Salz, wird beim Abdampfen der Lösung als zäher Teig oder als weisses Pulver erhalten. Ist an der Luft leicht zerfliesslich, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt zunächst süss, dann herbe, schmilzt leicht, indem sich zuerst ein basisches Salz bildet; bei höherer Temperatur verliert es alle Säure.

Salpetersaures Bleioxyd. 1) Neutrales Salz. Bleisalpeter: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_3$. Wenn man metallisches Blei oder dessen Oxyd mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Lösung bis zur Krystallisation abdampft, so schießen beim Erkalten wasserfreie Krystalle von neutralem salpetersaurem Bleioxyd an. Die Krystalle gehören dem regelmässigen System an und zeigen die Formen des Octaëders, Tetraëders und deren Combinationen, auch sollen Zwillingkrystalle vorkommen. Nach A. Knop erhält man durchsichtige Krystalle, wenn sich dieselben durch Verdunsten der kalten Lösung bilden, dagegen sind dieselben undurchsichtig porcellanartig, wenn sie aus der warm gesättigten Lösung oder aus einer in der Wärme abdampfenden Lösung anschiessen. Sie besitzen einen muschligen Bruch, und zeigen Fettglanz. An der Luft verändern sich die Krystalle nicht, bis zur Glühhitze erhitzt entwickeln sie unter Verknistern Sauerstoff und Untersalpetersäure und lassen Bleioxyd zurück. Auf glühende Kohlen geworfen verpuffen dieselben mit glänzenden Funken, ebenso verpuffen sie schwach, wenn man sie mit Schwefel zusammenreibt. In Wasser lösen sich dieselben, nach Rose, unter starker Erkältung. 1 Thl. dieses Salzes löst sich bei 17°,5 C. in 1,989 Thln. (Karsten), bei 22°,3 C. in 1,077 Thln. und bei 24°,7 C. in 1,585 Thln. Wasser.

Nach Mitscherlich bedarf 1 Thl. Salz $7\frac{1}{2}$ Thle. kalten Wassers (ohne genauere Angabe der Temperatur) zur Lösung. Nach Kremers braucht ein Theil Salz zur Auflösung

¹⁾ Zeitschr. f. Pharm. 1854. 49. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 113.

bei	0° C.	2,58	Theile	Wasser
„	10	2,07	„	„
„	25	1,65	„	„
„	45	1,25	„	„
„	65	0,99	„	„
„	85	0,83	„	„
„	100	0,72	„	„

Die bei 8°C gesättigte Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,372. In Salpetersäure haltendem Wasser ist es weniger löslich als in reinem, weshalb eine neutrale Lösung desselben bei Zusatz von Salpetersäure gefällt wird.

2) Zweifach-basisches Salz: $2\text{PbO} \cdot \text{NO}_5$ (Berzelius), $2\text{PbO} \cdot \text{NO}_5 \cdot \text{HO}$ (Pelouze). Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise aus dem neutralen Salz erhalten werden. Chevreul erhielt dieselbe, indem er 1 Thl. neutrales Salz mit 1 Thl. Bleioxyd und Wasser kochte, filtrirte und krystallisiren liess. Pelouze erhitzt das einfache Salz mit Bleiweiss und Wasser, filtrirt die kochende Flüssigkeit und lässt erkalten. Bei diesem Prozesse entwickelt sich eine reichliche Menge von Kohlensäure; ein Ueberschuss von Bleiweiss schadet nicht, indem das gebildete zweifach-basische Salz nicht mehr zersetzend auf Bleiweiss einwirkt. Nach Persoz schießt das Salz aus dem Filtrat an, welches entsteht, wenn man das neutrale Salz mit Zinkoxyd kocht. Endlich bildet es sich noch, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit nur so viel Ammoniak versetzt, dass nicht alles Bleioxyd niederfällt.

Beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung schießt das Salz in weissen Körnern, oder perlgänzenden Blättchen und Nadeln an, die einen schwach süssen, zusammenziehenden Geschmack besitzen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, heisses Wasser nimmt mehr davon auf. Nach J. J. Pohl bedarf es bei 19°,2 C. zur Auflösung von ein Theil Salz 5,15 Thle. Wasser. Die Wasser haltenden Krystalle verlieren es erst zwischen 160° und 190°C., bei 200°C. wird das Salz gelb, entwickelt rothe Dämpfe und hinterlässt reines Oxyd (Pelouze). Nach Chevreul kann dem Salz durch Kohlensäure die Hälfte des Oxyds entzogen werden.

3) Dreifach-basisch-salpetersaures Bleioxyd, $2(3\text{PbO} \cdot \text{NO}_5) + 3\text{HO}$, entsteht, wenn das neutrale Salz durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak gefällt wird, wenn man also nach dem Fälen mit einem Ueberschuss von Ammoniak wieder etwas neutrales Salz zutröpfelt, digerirt, falls noch ein durch den Geruch erkenntlicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden, dann abermals neutrales Salz zufügt, und das so lange fortsetzt, bis sich der geringe Ueberschuss an Ammoniak nur noch durch die Bildung von weissen Nebeln mit einem mit nicht rauchender Salzsäure befeuchteten Glasstabe zu erkennen giebt. Der Niederschlag wird dann bei abgehaltener Luft gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung stellt ein weisses Pulver dar, das von reinem Wasser in geringem Grade aufgelöst wird, durch verschiedene auf dasselbe nicht weiter zersetzend einwirkende Salze wird es aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Wird es schwach erhitzt, so nimmt es eine gelbe Farbe an und verliert Wasser, beim Er-

kalten wird es wieder weiss, beim stärkern Erhitzen hinterlässt es 83 Proc. seines Gewichts an reinem Bleioxyd (Berzelius).

4) Dreifach-basisch-salpetersaures Bleioxyd, $3\text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ist nach A. Vogel d. J. der durch salpetersaures Kali oder salpetersaures Natron in der Lösung von basisch-essigsauerm Bleioxyd entstehende Niederschlag. Er ist in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in warzenförmig vereinigten Krystallnadeln aus. Bei 205°C . im leeren Raum getrocknet, wird dieses Salz wasserfrei; das wasserhaltige Salz löst sich in 119,2 Thln. kalten und in 10,5 Thln. siedenden Wassers. Dieses Salz unterscheidet sich durch seinen grösseren Wassergehalt wesentlich von dem vorstehenden dreifach-basischen salpetersauren Bleioxyd.

5) Sechsfach-basisch-salpetersaures Bleioxyd, $6\text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Wird das salpetersaure Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Ammoniak gefällt und der gewaschene Niederschlag nochmals mit Ammoniak digerirt, so erhält man ein weisses Pulver von zusammenziehendem Geschmack und fast vollständiger Unlöslichkeit in Wasser. Bei schwachem Erhitzen entwickelt es Wasser und nimmt eine gelbe Farbe an, die jedoch beim Erkalten wieder weiss wird; beim Glühen hinterlässt es gelbes Bleioxyd.

Salpetersaures und ameisensaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + 3(\text{PbO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$. Man löst ameisensaures Blei in einer heissen, fast gesättigten Lösung von salpetersaurem Blei; das Doppelsalz krystallisirt beim langsamen Erkalten in luftbeständigen grossen rhombischen, in Wasser schwerlöslichen Tafeln (Lucius¹⁾).

Salpetersaures und phosphorsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + 3\text{PbO} \cdot \text{PO}_5$. Wird Phosphorsäure einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzugefügt, oder dampft man die Lösung des phosphorsauren Bleioxyds in Salpetersäure ab, so fallen Krystallkörner nieder, welche, nach Berzelius, 2 Aeq. phosphorsaures Bleioxyd auf 1 Aeq. salpetersaures Salz enthalten und welche ihr salpetersaures Salz wenig an kaltes, fast vollständig an heisses Wassers abtreten (Berzelius).

Nach Gerhardt²⁾ erzeugt phosphorsaures Alkali, zu überschüssigem salpetersaurem Bleioxyd zugefügt, einen krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von der Formel $3\text{PbO} \cdot \text{PO}_5 + \text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche Verbindung in sechseitigen Tafeln, die sich von einem schiefen rhombischen Prisma ableiten, krystallisirt. Durch kochendes Wasser soll das Salz in zurückbleibendes $5\text{PbO} \cdot \text{PO}_5$ und in gelöstes $\text{PbO} \cdot \text{NO}_3$ zersetzt werden, und geglüht ohne Aenderung der Form in $4\text{PbO} \cdot \text{PO}_5$ übergehen.

Salpetersaures Ceriumoxydul, $\text{CeO} \cdot \text{NO}_3$, schießt aus der zur Syrupdicke eingedampften Lösung in farblosen tafelförmigen Krystallen an. Beringer konnte keine Krystalle erhalten, Vauquelin erhielt dieselben nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure. Beim Glühen hinterlassen die Krystalle Ceroxyd; dieselben sind leicht in Wasser und in 2 Thln. Weingeist löslich.

Salpetersaures Ceriumoxyd: $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_3$. Das Cerium-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 115.

²⁾ Annal. de chim. et de phys. [8.] T. XXII, p. 505; Pharm. Centr. 1848, S. 332; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 286; Journ. de pharm. T. XII, p. 58.

oxyd löst sich in Salpetersäure schwierig und langsam zu einer röthlichgelben Flüssigkeit auf, die Farbe verschwindet beim Verdünnen der Lösung. Dampft man dieselbe ab, so erhält man eine rothgelbe, honigähnliche Masse, welche deutliche Zeichen von Krystallisation zeigt. Aus der Luft zieht dieselbe Wasser an und hinterlässt beim Glühen ein Oxyduloxyd, welches, nach Marignac, ungefähr die Zusammensetzung $3\text{CeO} \cdot 2\text{Ce}_2\text{O}_3$ hat.

Salpetersaures Chromoxyd: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 18\text{HO}$. Entsteht durch Auflösen des Hydrats in Salpetersäure. Die Lösung ist bei auffallendem Licht blau, bei durchfallendem roth, und besitzt einen süßlichen Geschmack. Beim Verdunsten liefert sie keine Krystalle, sondern trocknet zu einer gummiartigen, rissigen Masse ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5$) ein, die sowohl bei auf- als bei durchfallendem Lichte dunkelgrün erscheint und, nachdem sie mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt worden, sich nur noch theilweise in Wasser mit brauner Farbe löst (Hages). Nach Ordway¹⁾ krystallisirt das salpetersaure Chromoxyd aus warmem Wasser nur schwierig, es bildet purpurfarbene schiefe rhombische Säulen ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 18\text{aq.}$), welche schon bei 36°C . zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, sich in kaltem Wasser purpurfarben lösen, welche Lösung beim Erhitzen grün wird.

Wird das grüne salpetersaure Chromoxyd bis zur Trockne abgedampft und gelinde calcinirt, so nimmt es unter Aufblähen und Entwicklung von salpetersauren Dämpfen eine braune Farbe an und löst sich in Wasser mit braunrother Färbung (Berzelius). Ebenso hinterlässt, nach Brandenburg, die gelbe Lösung des braunen Oxydhydrats in Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, bei gelinder Wärme verdunstet, eine schwarzbraune, aus der Luft Wasser aufnehmende, völlig in Wasser lösliche Masse.

Salpetersaures Didymoxyd. Das salpetersaure Didymoxyd ist leicht in Wasser löslich, eine verdünnte Lösung erscheint rosenroth, eine concentrirtere mehr violett; die syrupdicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer zerfließlichen Masse von wasserhaltigem Salz, welches erst alles Wasser unter Schmelzen abgibt, wenn es bis über 300°C . erhitzt wird. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in 96procentigem Alkohol und in einer Mischung desselben mit Aether, nicht aber in reinem Aether. Wird es höher erhitzt, so giebt es salpetrige Dämpfe aus und wird zu einer teigigen Masse, dann zu einer weissen porösen Masse, endlich zu braunem Didymhyperoxyd. Wenn das Salz nur wenig zersetzt ist, so hinterlässt es beim Behandeln mit Wasser einen röthlich weissen Rückstand, der frei von salpetriger Säure ist und bei 100°C . getrocknet, der Formel $4\text{DiO} \cdot \text{NO}_5 + 5\text{HO}$ nahezu entsprach, vielleicht jedoch nur eine Gemenge eines basischen Salzes mit Oxydhydrat ist (Marignac²⁾).

Salpetersaures Eisenoxyd: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 18\text{HO}$. Zur Darstellung des neutralen Salzes empfiehlt Ordway³⁾ folgendes Verfahren. Man löst metallisches Eisen in Salpetersäure von 1,29 specif. Gewicht, bis die Flüssigkeit ungefähr 10 Proc. aufgenommen hat und ver-

¹⁾ Sillim. Amer. Journ. [2.] IX, p. 80; Chem. Gaz. 1850, p. 61; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 248. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 148; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 380; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 344. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 247; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 327.

mischt dann mit einem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in Form von schiefen rhombischen Prismen aus, die farblos oder schwach lavendelblau sind, sich in Wasser sehr leicht mit gelbbrauner Farbe lösen, an der Luft etwas zerfließen, in kalter Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich sind. Bei 47° bis 48° C. zergehen dieselben zu einer tiefrothen Flüssigkeit und verlieren ihren Säuregehalt schon theilweise bei 100° C., vollständig aber erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur. Sollten die zuerst erhaltenen Krystalle braun sein, so sind sie durch Auflösen in Salpetersäure bei gelinder Wärme und Krystallisiren zu reinigen. Mit der halben Menge kohlen-saurem Ammoniak gemengt, geben sie eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Ordway konnte die Krystalle auch durch Abdampfen der grünlichen Lösung erhalten.

Hausmann¹⁾ dampfte die rothbraune Lösung des Eisens in Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz ein, setzte das halbe Volumen Salpetersäure zu und liess dann krystallisiren. Er erhielt so prismatische Krystalle, $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{N O}_5 + 12 \text{H O}$, die bei 35° C. schmolzen.

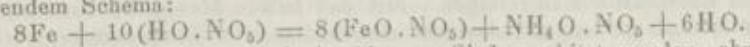
Basische Salze erhielt Ordway in den verschiedensten Verhältnissen von 2, 3, 6, 8, 12 und 24 At. Eisenoxyd auf 3 At. Säure. Diese Salze wurden alle durch Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat zu dem neutralen Salze erhalten, sie sind alle im Wasser löslich und liefern beim Verdunsten rothe, meist zerfliessliche Pulver. Ihre Lösungen sind tiefroth und wurden nicht zersetzt durch Kochen oder Verdünnen, wohl aber (bei Gehalt von möglichst viel Eisenoxyd) unter Abscheidung von Eisenoxyd durch Zusatz von Chlornatrium, schwefelsaurem Kali, Chlorammonium, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kupferoxyd etc., während Bleizucker, essigsäures Kupferoxyd, Alkohol etc. keine Fällung bewirken.

Hausmann hat auch verschiedene basische Salze untersucht. Er erhielt durch Vermischen der sehr concentrirten salpetersauren Eisenoxydlösung mit Wasser bis eine rothgelbe Farbe erzielt war, Erhitzen zum Kochen und Versetzen der erkalteten blutroth gewordenen Lösung mit Salpetersäure einen ockerfarbigen, in kalter Salpetersäure schwer, in Wasser mit tief rother Färbung leicht löslichen Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $8 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 2 \text{N O}_5 + 3 \text{H O}$ besass. Die sehr concentrirte, wenig Säureüberschuss enthaltende salpetersaure Oxydlösung gab, mit sehr viel Wasser verdünnt und dann längere Zeit bis beinahe zum Sieden erhitzt, oft einen ockerfarbigen Niederschlag, der dem vorhergehenden ähnliche Eigenschaften besass, aber auf $36 \text{Fe}_2 \text{O}_3$ 1 At. N O_5 und 48H O enthielt. Bei Behandlung von überschüssigem Eisen mit Salpetersäure erhielt derselbe einen rostfarbenen, in Salpetersäure schwierig, in Wasser etwas löslichen Niederschlag $8 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{N O}_5 + 12 \text{H O}$.

Wenn eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd mit überschüssigem kohlen-saurem Kali niedergeschlagen wird, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag allmählig in dem überschüssigen Alkali wieder auf und man erhält eine rothe Auflösung, die unter dem Namen Stahl's Eisentinctur bekannt ist.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXIX, S. 109; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 371.

Salpetersaures Eisenoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{NO}_2$, entsteht, wenn salpetersaurer Baryt durch die entsprechende Menge Eisenvitriol gefällt und das Filtrat im Vacuum über Vitriolöl verdunstet wird; oder wenn man Schwefeleisen in kalte verdünnte Salpetersäure einträgt und die grüne Lösung im Vacuum verdunstet. Man muss bei dieser Darstellung sorgfältig alle Wärme vermeiden, indem sonst Oxydsalz sich bildet. Man erhält das Oxydsalz auch, wenn Eisenfeilspäne mit verdünnter kalter Salpetersäure behandelt werden; dieselben lösen sich ohne Gasentwicklung auf, indem gleichzeitig Wasser und Salpetersäure in dem Verhältniss zersetzt werden, dass Ammoniak entsteht nach folgendem Schema:



Die Lösung kann beinahe bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich Eisenoxyd und Stickstoffoxyd bildet.

Das Salz krystallisirt nach einiger Zeit in grünlichen, fast farblosen, rechtwinklig vierseitigen zugespitzten Säulen von scharfem Geschmack, die an der Luft zerfliessen und sich sehr leicht in Wasser lösen.

Die Auflösung von Eisenfeilspänen in verdünnter kalter Salpetersäure wird in der Färberei benutzt, das Salz selbst wird in der Medicin in neuerer Zeit als äusserliches Mittel gegen Brandschäden angewandt.

Salpetersaures Erbiumoxyd. Ein luftbeständiges, meistens farbloses, bisweilen etwas röthliches Salz, die Auflösung ist farblos.

Salpetersaures Goldoxyd. Nach Bergmann und Brandt löst sich durch Eisenvitriol frisch gefälltes Gold in concentrirter Salpetersäure auf, aus der Lösung fällt aber schon das Goldoxyd oft durch Schütteln mit Wasser nieder.

Auch feine Goldblättchen lösen sich, nach Tennant, in rauchender Salpetersäure mit Pomeranzenfarbe. Beim Schütteln mit Wasser fällt Goldoxyd nieder, war die Lösung aber mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure versetzt, oder enthielt das Wasser etwas salpetrigsaures Kali, so schlägt sich das Gold metallisch nieder (indem es Sauerstoff an die salpetrige Säure abgibt).

Frischgefälltes Goldoxyd oder Hydrat löst sich in rauchender Salpetersäure mit gelbbrauner Färbung etwas auf. Beim Abdampfen der Lösung wird Goldoxyd abgesetzt und es bleibt ein schwarzes Gemenge von Goldoxyd und Gold wenn man zur Trockne dampft; Wasser schlägt aus der Lösung alles Goldoxyd als Hydrat nieder (Vauquelin, Pelletier).

Salpetersaures Iridiumoxyd-Ammoniak ¹⁾. Die Verbindungen, welche von Skoblikoff und Claus dargestellt sind, enthalten wohl Basen, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks durch Iridium substituirt ist. Diese noch nicht vollständig untersuchten Verbindungen müssen daher als Iridium-Basen beschrieben werden.

Salpetersaures Kadmiumoxyd: $\text{CdO} \cdot \text{NO}_2 + 4\text{HO}$. Kadmium in Salpetersäure gelöst, setzt büschelförmig vereinigte Nadeln und Säulen ab, welche, nach Meissner, an der Luft zerfliessen, sich

¹⁾ Bull. de l'Acad. Petersb. T. XI, p. 25; T. XIII, p. 27; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 428; 1854, S. 369. — Claus, Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854.

in Weingeist lösen, dessen Flamme jedoch keine andere Färbung ertheilen.

Salpetersaures Kali, $\text{KO} \cdot \text{NO}_5$. Dieses Salz bildet den gewöhnlichen Salpeter, und ist unter diesem Namen vollständig beschrieben (s. S. 108).

Salpetersaurer Kalk, Kalksalpeter, Mauersalpeter: $\text{CaO} \cdot \text{NO}_5 + 4\text{HO}$. Der salpetersaure Kalk kommt an vielen Stellen der Erdoberfläche, da wo die Bedingungen zur Bildung von Salpetersäure erfüllt sind und sich ausserdem Kalksalze (namentlich kohlenaurer Kalk) vorfinden, natürlich als sogenannter Mauersalpeter vor. So findet sich das Salz z. B. in der Ackerkrume, an Mauern, Ställen etc., wo organische Substanzen, wie Harn oder Blut, sich zersetzen. Aus dem Boden gelangt es häufig in das Brunnenwasser. In der Rohlauge der Salpeterplantagen ist es in Menge enthalten. Man stellt es am besten durch Neutralisation von Salpetersäure mit Kalk oder kohlensaurem Kalk dar. Die abgedampfte Lösung hinterlässt weisses wasserfreies Salz, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Das wasserfreie Salz hat ein specif. Gewicht von 2,472 (Kremers), es besitzt einen warmen bitteren Geschmack und kann ohne Zersetzung bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt werden, das partiell zerlegte Salz phosphorescirt (Balduin'scher Phosphor).

Stärker erhitzt, liefert es Untersalpetersäure und Sauerstoff; mit brennbaren Körpern gemengt, verpufft es schwach. Aus einer sehr concentrirten Lösung in Wasser krystallisirt es nur schwierig in sechsseitigen Säulen mit spitzer Pyramide, nach Marignac sind es monoklinometrische Combinationen; die Krystalle enthalten, nach Millon und Hess, 4 Aeq. Wasser und zerfliessen leicht an der Luft, sind leicht in Wasser und Weingeist löslich, aus der wässerigen Lösung, nach Mitscherlich, durch concentrirte Salpetersäure als Krystallpulver fällbar.

Basisch salpetersaurer Kalk. Wird eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kalk mit Kalkhydrat gekocht und dann mit Weingeist von 40°B . ausgewaschen, so löst derselbe das überschüssige einfachsaure Salz, ohne das unlösliche basische zu zersetzen. Durch Wasser wird es in Kalkhydrat und einfach-saures Salz zerlegt (Millon).

Salpetersaures Kobaltoxydul, 1) neutrales Salz, $\text{CoO} \cdot \text{NO}_5 + 6\text{HO}$, wird durch Auflösen des Metalls, Oxyduls, Oxydulhydrats oder kohlensauren Oxyduls in verdünnter Salpetersäure und Verdunsten der karmoisinrothen Lösung bis zur Bildung von Krystallen erhalten.

Die an der Luft zerfliesslichen, nach Millon 5 Aeq. Wasser enthaltenden Krystalle bilden rothe prismatische Säulen (nach Marignac monoklinometrisch), welche schon unter 100°C . schmelzen, stärker erhitzt Wasser abgeben, während die zuerst violettrothe Flüssigkeit sich grün färbt, und hinterlassen endlich unter lebhaftem Aufwallen und Bildung von Untersalpetersäuredämpfen schwarzes Oxyd. Schriftzüge, die mit der Lösung auf Papier gemacht werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur unsichtbar, beim gelinden Erwärmen erscheinen sie pfläthroth, bei stärkerem Erhitzen färben sie sich dauernd braun (sympathetische Dinte).

2) Basisches Salz, $6\text{CoO} \cdot \text{NO}_5 + 5\text{HO}$, entsteht als blauer Niederschlag, wenn eine ausgekochte Lösung von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul bei völlig abgehaltener Luft mit überschüssigen Am-

moniak gefällt wird. Beim geringsten Luftzutritt wird der Niederschlag schnell grasgrün und löst sich allmählig wieder in der Flüssigkeit; der bei abgehaltener Luft entstandene Niederschlag, mehrere Male durch Schütteln mit ausgekochtem Wasser gewaschen und schnell zwischen Fließpapier ausgepresst, trocknet zu einem grasgrünen Pulver ein. Dieses Pulver färbt sich beim Erwärmen dunkler und giebt Wasser aus, hinterlässt beim Behandeln mit kalter Salpetersäure braune Flocken, welche sich erst beim Erwärmen lösen, und bräunt sich mit kochendem Kali, indem Salpetersäure entzogen wird. Wird der grüne Niederschlag frisch gefällt unter Wasser der Luft ausgesetzt, so entsteht gelbes Kobaltoxydoxydulhydrat, während das Wasser sich durch die Aufnahme von einfach-salpetersaurem Kobaltoxydul röthet (Winkelblech).

Der blaue Niederschlag ist als das reine basische Salz zu betrachten, der grüne enthält wohl etwas Kobaltoxydoxydulhydrat beigemengt.

Salpetersaures Kobaltoxydul-Ammoniak entsteht durch Versetzen des einfach-salpetersauren Kobaltoxyduls (überschüssige Säure enthaltend?) mit Ammoniak. Bildet luftbeständige rosenrothe Würfel und den Krystallen des Kochsalzes ähnliche trichterförmige Gestalten von urinösem Geschmack, welche sich im glühenden Tiegel wie salpetersaures Ammoniak entzünden (Thénard).

Salpetersaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot \text{NO}_5$. Man löst metallisches Kupfer, Kupferoxyd oder kohlen-saures Salz in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung ist anfangs grün (wohl durch einen Gehalt von salpetrigsaurem Kupferoxyd) und bläut sich erst nach längerem Stehen. Aus der blauen Lösung schießt das Salz bei einer Temperatur, die nicht unter 20°C . liegen darf, in dunkelblauen säulenförmigen Krystallen an, welche nach Graham und Gladstone 3 Aeq., nach Gerhardt 4 Aeq. Wasser enthalten, bei niedriger Temperatur bilden sich hellblaue Säulen mit 6 Aeq. Krystallwasser, welche im Vacuum über Schwefelsäure verwitern, bis sie 3 Aeq. Wasser verloren haben; sie schmecken ätzend metallisch und wirken auf die Haut zerstörend ein. Dieselben schmelzen schon bei 18°C . und gehen in das Salz mit 3 Aeq. Wasser über. Die prismatischen Krystalle zerfallen schon bei 65°C . in freie Säure und ein basisches Salz:

$3(\text{CuO} \cdot \text{NO}_5 + 3\text{HO})$ geben $3\text{CuO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO} + 2(\text{NO}_5 \cdot 4\text{HO})$ (Graham).

Auf glühender Kohle verpuffen die Krystalle schwach, stärker mit Phosphor unter dem Hammer; ihr Pulver wird mit einer zuweilen bis zum Funkensprühen sich steigernden Erhitzung zersetzt, wenn es mit Stanniol umwickelt wird; wird Papier mit einer Lösung des Salzes getränkt, so entzündet es sich nach dem Trocknen weit unter der Glühhitze; wird die Lösung mit salpetersaurem Ammoniak versetzt und abgedampft, so zersetzt sie sich bei einer gewissen Concentration mit heftiger Verpuffung. Die Krystalle werden an der Luft leicht feucht, sind in Wasser und Weingeist leicht löslich; auch mässig starke Salpetersäure löst sie, doch wird aus einer sehr concentrirten wässerigen Lösung das Salz durch Salpetersäure von 1,522 als Krystallpulver abgeschieden.

Basisches Salz, $4\text{CuO} \cdot \text{NO}_5 + 3\text{HO}$ (Gerhardt); $3\text{CuO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ (Graham), bildet sich aus dem neutralen Salz, wenn dasselbe gelinde erhitzt wird (innerhalb der Temperaturen von 66° bis

300° C.), oder durch Kochen einer Lösung desselben mit Kupfer, Kupferoxydhydrat, oder nach Zusatz von wenig Alkali (Kali oder Ammoniakflüssigkeit). Es entsteht auch, wenn Kupferoxyd mit der concentrirten Salpetersäure übergossen wird, selbst bei einem Ueberschuss an Säure. Es stellt ein grünes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver dar, welches in der Hitze zu schwarzem Oxyd wird, jedoch die Hitze des schmelzenden Bleies fast ohne Zersetzung ertragen kann; mit Kalilauge gekocht, liefert es, nach Proust, schwarzes Oxyd.

Salpetersaures Kupferoxyd - Ammoniak, $\text{CuO} \cdot \text{NO}_3 + 2\text{H}_3\text{N}$, als Cupraminsalz ist die Formel $= \text{N Cu H}_3\text{O} \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_3\text{N}$, wird erhalten, indem man salpetersaures Kupferoxyd mit Ammoniak übersättigt (Newman), oder indem man durch die heisse gesättigte Lösung des salpetersauren Kupferoxyds Ammoniakgas bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlags leitet und zum Krystallisiren erkalten lässt (Kane), oder endlich, indem man unter eine Glocke eine Schale mit Ammoniakflüssigkeit und eine andere mit einer concentrirten salpetersauren Kupferoxydlösung stellt, in letzterer bildet sich das Krystallpulver, was durch Umkrystallisiren in deutlichen Krystallen zu erhalten ist (Berzelius).

Es bildet nach Newman blaue Krystalle, nach Kane durcheinandergewachsene Nadeln, nach Marignac rhombische Krystalle mit den vorherrschenden Flächen $\infty \text{P} \cdot \infty \bar{\text{P}} \cdot \bar{\text{P}} \infty$, und den Winkeln $\infty \text{P} : \infty \text{P} = 122^\circ 35'$; $\bar{\text{P}} \infty : \bar{\text{P}} \infty$ an der Hauptachse $= 115^\circ 10'$; häufig findet Zwillingsbildung statt mit $\infty \bar{\text{P}} \infty$ als Zusammensetzungsflächen. Es ist in Wasser leicht löslich, durch wenig Säure wird daraus basisch-salpetersaures Kupferoxyd gefällt. Beim Erhitzen entwickelt es Spuren von Ammoniak, aber wenn es gut getrocknet war, kein Wasser, allmählig zeigt die Masse kleine Punkte von schwarzem Kupferoxyd, geräth in Fluss und verzischt bei stärkerm Erhitzen heftig, indem sich eine Wolke von gasigen Materien bildet.

Salpetersaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{CuO} \cdot \text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3$, bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallisirendes Salz. Wird eine Lösung desselben zuweit eingedampft, so erfolgt eine lebhafte Zersetzung unter Explosion (selbst wenn es mit anderen Salzen gemengt ist) wobei das Gefäss zertrümmert wird ¹⁾.

Salpetersaure Lanthanerde, bildet, nach Mosander, aus einer syrnpdicken Lösung anschiessend, grosse prismatische Krystalle, welche an der Luft zerfliessen und in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Wird das Wasser äusserst vorsichtig durch Trocknen aus den Krystallen entfernt, so kann man das zurückbleibende wasserfreie Salz ohne dass es Zersetzung erleidet schmelzen; steigert man aber die Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus, so geht etwas Salpetersäure weg und das zurückbleibende basische Salz zerfällt nach dem Erstarren unter Decrepitation in ein voluminöses Pulver. Wird die Temperatur bis zur Glühhitze gesteigert, so wird das Salz vollständig zerlegt, alle Säure wird ausgetrieben und es bleibt Oxyd zurück.

Salpetersaures Lithion: $\text{LiO} \cdot \text{NO}_3$ oder $\text{LiO} \cdot \text{NO}_3 + 5\text{HO}$ (Troost). Das Salz krystallisirt bei 15° C. wasserfrei in rhombischen, dem Kalisalpeter ähnlichen Prismen von 2,334 specif. Gewicht nach

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch Bd. IV, S. 565.

Kremers ¹⁾; nach Troost ²⁾ in rhomboëdrischen Krystallen von 2,442 specif. Gewicht. Unter 10° C. krystallisirt das wasserhaltende Salz $\text{LiO} \cdot \text{NO}_5 + 5 \text{ aq.}$ in zerfliesslichen dünnen Prismen. Das Salz ist leicht in Wasser wie in Weingeist löslich, die Lösung schmeckt salpeterähnlich, jedoch sehr stechend; das wasserhaltende Salz ist sehr zerfliesslich. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen; bei + 1° C. erstarren solche Lösungen und es bilden sich oft feine Nadeln, wobei die Temperatur der Salzlösung auf 27° C. stieg (Kremers).

Salpetersaure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + 6 \text{HO}$, findet sich in der Mutterlauge der Salpeterplantagen; Berzelius hat dieselbe auch in dem Stockholmer Brunnenwasser nachgewiesen.

Zur Darstellung derselben neutralisirt man Salpetersäure mit *Magnesia alba* und verdampft die Lösung bis zur Krytallisation. Aus der concentrirten Lösung schiessen rhombische Säulen und Nadeln (nach Marignac monoklinometrisch) von scharf bitterem Geschmack an, die die Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + 6 \text{HO}$ besitzen. Sie zerfliessen rasch an der Luft, lösen sich in $\frac{1}{2}$ Thl. kaltem Wasser und in 9 Thln. kaltem Alkohol von 0,840 specif. Gewicht, schwieriger lösen sie sich in absolutem Alkohol. Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle 4 Aeq. Wasser; beim Erhitzen schmelzen sie und bei der Schmelzhitze des Bleies gehen 34,02 bis 34,26 Proc. oder 5 Aeq. Wasser weg (Graham, Chodnew). Das zurückbleibende Salz $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ kann, nach den Beobachtungen von Graham, geschmolzen werden, ohne dass es sich zersetzt. Dieses eine Wasseräquivalent ist, nach ihm, zur Existenz des Salzes nothwendig. Das letzte Aequivalent Wasser wird erst bei höherer Temperatur entlassen, mit ihm geht aber auch etwas Salpetersäure weg und der Rückstand enthält dann nach dessen Versuchen neben neutralem wasserfreiem Magnesiasalz, noch ein unlösliches basisches Salz von der Zusammensetzung $3 \text{MgO} \cdot \text{NO}_5$. Einbrodt bezweifelt dagegen die Existenz des einfach gewässerten Salzes $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$, da er fand, dass bei dem Erhitzen des krystallisirten Salzes $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + 6 \text{HO}$ schon vor dem Entweichen des fünften Aequivalents Wassers Salpetersäure weggeht.

Nach Graham giebt die salpetersaure Magnesia mit Alkohol ein Alkoholat, Chodnew ³⁾ erhielt dasselbe, indem er entwässerte salpetersaure Magnesia in Alkohol von 0,795 specif. Gewicht bei 20° C. löste, die Lösung bis zum Sieden erhitzte, heiss filtrirte und in einem verschlossenen Gefässe erkalten liess. Nach ihm bildet es eine weisse margarinähnliche, in der Wärme schmelzbare Masse, welche zwischen Fliesspapier möglichst ausgepresst die Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{NO}_5 + 3 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ besass. Einbrodt ⁴⁾ konnte dieses Alkoholat indessen nicht erhalten, er erhielt stets aus der Lösung in Alkohol wieder das wasserhaltige Salz.

Salpetersaures Magnesia-Ammoniumoxyd. Die Lösungen der salpetersauren Magnesia und des salpetersauren Ammoniumoxyds setzen nach dem Mischen bald feine Nadeln von schwach bitterem Geschmack ab. Dieselben werden an der Luft feucht, lösen sich in 10 Thln. Wasser von 120,5 C. in weniger heissem; wird die Lösung mit Bitter-

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 520; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 251.

²⁾ Annal. de chim. et phys. [3.] T. II, p. 134. — ³⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 409. — ⁴⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 684.

erde gekocht, so entwickelt sich Ammoniak (Fourcroy). Bei raschem Erhitzen entzündet sich die Krystalle, bei langsamem schmelzen sie unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Stickgas, Untersalpetersäure und Wasser, indem Bittererde zurückbleibt. Nach Pfaff scheinen dieselben auf 1 Aeq. salpetersaures Ammoniak 2 Aeq. salpetersaure Bittererde zu enthalten. Die Verbindung konnte weder von Graham noch von Chodnew erhalten werden, indem aus der Lösung jedes der beiden einfachen Salze für sich anschoss.

Salpetersaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{NO}_2 + 6 \text{HO}$. Das Salz krystallisirt schwierig aus der durch Auflösen von kohlensaurem Salz in Salpetersäure erhaltenen Lösung. Die so erhaltenen Krystalle stellen weisse, der Länge nach gestreifte Nadeln dar, welche, nach Millon, 6 Aeq. Wasser enthalten, in der Luft leicht zerfliessen und auch in Weingeist löslich sind. Wird die wässerige Lösung zur Trockne eingedampft, so färbt sie sich schwarz, indem sich Superoxyd ausscheidet; wird der Rückstand weiter erhitzt, so bläht er sich stark auf, stösst rothe Dämpfe aus und hinterlässt je nach der Temperatur Superoxyd, Oxyd oder Oxyduloxyd.

Salpetersaures Methyloxyd: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NO}_2$. Das salpetersaure Methyloxyd kann nicht durch Behandlung von Methyloxydhydrat mit Salpetersäure dargestellt werden, da diese zu heftig einwirkt und sich vorzugsweise Ameisensäure bildet. Am besten stellt man es durch Behandlung von Salpeter mit einer Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist dar. Zu diesem Zweck kütte man den Hals einer grossen Retorte luftdicht in eine tubulirte Vorlage, die wieder in Verbindung steht mit einem, Salzwasser enthaltenden, gut abgekühlten Glase, aus welchem die nicht condensirten Gase weiter, am besten in einen gut ziehenden Schornstein, abgeleitet werden können. Man bringe nun in die Retorte etwa 50 Grm. gepulverten Salpeter und hierauf eine unmittelbar vorher gemachte noch warme Mischung von 100 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Holzgeist. Die Reaction ist so lebhaft, dass ein weiteres Erwärmen nicht nöthig ist. Man erhält unter beständigem Sieden der Mischung eine von nur wenig rothen Dämpfen begleitete schwere ätherartige Flüssigkeit, welche sich theils in der Vorlage, theils in dem kalt gehaltenen Gefässe ansammelt. Nachdem die Einwirkung aufgehört, giesse man den Inhalt der Vorlage in das Salzwasser enthaltende Gefäss, in welchem sich dann auf dem Boden eine dicke ölarartige Schicht von salpetersaurem Methyloxyd ansammelt. Man entfernt die darüber stehende wässerige Schicht durch Abgiessen und destillire die Aetherart zur weiteren Reinigung von Wasser und Säure wiederholt über einem Gemisch aus Chlorcalcium und Bleioxyd aus dem Wasserbade. Was bei 66°C . übergeht, ist das reine salpetersaure Methyloxyd. Es bildet eine farblose, schwach ätherisch riechende, mit Wasser wenig mischbare, in Alkohol und Holzgeist leicht lösliche, mit gelber Farbe brennende, beim Entzünden schwach detonirende Flüssigkeit von 1,182 specif. Gewicht bei 20°C ., das seines Dampfes 2,64 (Dumas, Péligot). Sein Siedepunkt liegt bei 60°C . und es destillirt dann unverändert über, wird sein Dampf bis zu 150°C . erhitzt, so erfolgt eine heftige Explosion. Mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es beim Erwärmen in salpetersaures Kali und Holzgeist.

Salpetersaures Molybdänoxyd, bildet sich sowohl wenn Salpetersäure mit dem Hydrate des Oxyds gesättigt wird, als auch wenn

Molybdän mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird. Die so erhaltene rothbraune Auflösung lässt sich nur bis zu einem gewissen Punkte eindampfen, versucht man das Salz in fester Gestalt daraus zu gewinnen, so fängt die Lösung an sich zu bläuen, dann beim Eintrocknen farblos zu werden, indem Stickoxydgas weggeht und auf Kosten der Salpetersäure zurückbleibende Molybdänsäure entsteht.

Salpetersaures Molybdänoxydul. Durch Auflösen des feuchten oder im luftleeren Raume getrockneten Molybdänoxydulhydrats in verdünnter Salpetersäure wird eine dunkle Lösung erhalten, die bald ins Purpurfarbene übergeht. Wird die Säure mit feuchtem Hydrat im Ueberschuss gesättigt, so bildet sich ein basisches Salz. Beide Salze sind jedoch nicht beständig, sie entfärben sich bald, indem das Oxydul durch die Säure zu Molybdänsäure oxydirt wird (Berzelius).

Salpetersaures Natron, kubischer Salpeter, Chilusalpeter: $\text{NaO} \cdot \text{NO}_5$. Dieses, jetzt im Handel unter dem Namen Chilusalpeter bekannte Salz findet sich unrein in einer 2 bis 3 Fuss dicken Schicht in dem Districte Atacama in Peru (nahe der Grenze von Chili), einer unfruchtbaren Gegend, in der höchst selten Regenschauer auftreten. Es wird hier gewonnen und durch Umkrystallisiren ¹⁾ etwas gereinigt, wonach es als roher Chilusalpeter über Lima nach Europa gebracht wird.

Der käufliche rohe Natronsalpeter ist eine bräunliche, schmutzig aussehende, aus abgerundeten Krystallkörnern bestehende oft feuchte Salzmasse, welche verschiedene Mengen salpetersaures Natron enthält, wie nachstehende Analysen zeigen.

	Hoffstetter	Lecanu	Wittstein	O. Schmidt
Salpeters. Natron . . .	94,29	96,70	99,63	91,4
Salpeters. Kali . . .	0,43	—	—	—
Salpeters. Magnesia . .	0,86	—	—	0,8
Salpeters. Kalk . . .	—	Spur	Spur	Spuren
Chlornatrium	0,99	1,30	0,37	2,6
Schwefels. Kali od. Natron	0,24	Spur	—	1,1
Wasser	1,99	2,00	—	4,1
Unlösliche Theile . . .	0,20	—	—	

In neuerer Zeit enthält der im Handel vorkommende Chilusalpeter wohl nicht mehr als 90 bis 92 Proc. salpetersaures Natron. Ausser den angegebenen Salzen enthält er immer kleine Mengen Jodnatrium und jodsaures Natron. Da das salpetersaure Natron sehr leicht löslich ist, so kann aus dem Chilusalpeter durch Umkrystallisiren nicht leicht ein chlorfreies Salz dargestellt werden. Daher kommt es, dass der gegenwärtig durch den Handel bezogene Chilusalpeter, ungeachtet er bereits an Ort und Stelle eine erste, so wie in Europa eine zweite Reinigung erfahren hat, fast immer ungefähr noch 2 Proc. Chlornatrium enthält. Nach der Methode, die Grote zur Reinigung des Salpeters anwendet, kann man auch hier ein reines Salz erzielen. Der pulverisirte Chilusalpeter wird in einer Porcellanschale mit etwas Salpetersäure besprengt und unter Umrühren einige Zeit damit erwärmt. Alle Chloride

¹⁾ Die hier abfallende Mutterlauge von 1,386 specif. Gewicht enthält nach Reichardt in 100 Thln. (Arch. d. Pharm. Bd. CXLVI, S. 134; Chem. Centralbl. 1858. S. 888) 23,8 salpetersaures Natron; 2,2 schwefelsaure Magnesia; 1,1 Chlornatrium, 8,6 Chlornatrium, 0,44 jodsaures Natron und 63,8 Wasser.

werden hierdurch vollständig zersetzt und man erhält durch Auflösen und Krystallisiren ein vollkommen gereinigtes Salz. Soll es als Medicament benutzt werden, so stellt man sich das reine Salz am besten durch Neutralisation von Salpetersäure mit reinem kohlen-sauren Natron dar.

Das salpetersaure Natron krystallisirt im drei- und dreigliedrigen System, gewöhnlich bildet es stumpfe Rhomboëder, die bei flüchtigem Anblick würfelförmlich sind (daher sein Name cubischer Salpeter), sein specifisches Gewicht beträgt 2,20 (Kopp) bis 2,2256 (Karsten). Aus feuchter Luft zieht es Wasser an und wird feucht, in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre zerfliesst es vollständig (Brandes); in Wasser ist es unter starker Kälteerzeugung löslich. 1 Thl. Salz bedarf zu seiner Auflösung bei 0° nur 1,25 Thl. Wasser (Marx), bei 18°,75 C. löst sich 1 Thl. in 1,136 Thln. (Karsten), bei 18°,5 C. in 1,14 Thln. Wasser (Kopp), die gesättigte Lösung siedet, nach Kremers, bei 122° C. Mässig erhitzt, schmilzt es (nach Person bei 310° C.) und gesteht beim Erkalten (nach Schafgotsch bei 313° C.) zu einer weissen Masse, in der Glühhitze verhält es sich wie Salpeter. Mit brennbaren Substanzen, z. B. Kohle, gemengt, verpufft es langsamer als das Kalisalz; deshalb und weil es hygroskopisch, kann es nicht statt des Kalisalpeters zur Schiesspulverbereitung angewandt werden (vergl. Salpeter).

Man bedient sich des Natronsalpeters zur Darstellung von Salpetersäure und in neuerer Zeit wohl zur Fabrication von Kalisalpeter (s. S. 119).

Salpetersaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{NO}_3 + 6 \text{HO}$. Aus der Auflösung des Nickels oder Nickeloxyduls in Salpetersäure wird dieses Salz durch Abdampfen in smaragdgrünen, achtseitigen Säulen erhalten (Tupputi), die nach Maignac monoklinometrisch sind, in trockener Luft verwittern und bei feuchter Witterung zerfliessen. Dieselben sind in 2 Thln. kaltem Wasser löslich, werden auch von Alkohol aufgenommen; beim Erhitzen liefern sie zuerst ein gelbliches basisches Salz und bei erhöhter Temperatur Oxyd und zuletzt wieder Oxydul.

Das basische Salz, durch Erhitzen des neutralen dargestellt, ist ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak: $\text{NiO} \cdot \text{NO}_3 + 2\text{H}_3\text{N} + \text{HO}$ (+ 2 HO nach Laurent). Bereitet man eine warme, concentrirte Auflösung von salpetersaurem Nickeloxydul in Ammoniakflüssigkeit, so giebt dieselbe beim Erkalten grosse blaue Octaëder oder Octaëder mit abgestumpften Ecken. Dieselben zerfallen allmählig an der Luft, indem sie Ammoniak entlassen, zu einem blauweissen Pulver, welches an feuchter Luft zum Theil zerfliesst, sie sind in Wasser leicht löslich, die Auflösung wird aber beim Kochen unter Ausgabe von Ammoniak zersetzt, beim Erhitzen schmelzen dieselben und werden dann zersetzt, an der Luft auf Platinblech schnell erhitzt, verbrennen sie unter ziemlich starkem Verpuffen.

Das salpetersaure Nickeloxydul-Ammoniak giebt mit Nickelchlorür-Ammoniak eine in ziemlich grossen, azurblauen Octaëdern krystallisirende Doppelverbindung, nach Schwarz ¹⁾ $2(\text{NiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{HO} \cdot 2\text{NH}_3) + (\text{NiCl} \cdot \text{NH}_3) + 3 \text{HO}$.

Salpetersaures Osmiumoxydul: $\text{OsO} \cdot \text{NO}_3$. Das Oxydulhydrat

¹⁾ Pharm. Centralbl. 1851, S. 95.

ist mit grüner Farbe in kalter Salpetersäure auflöslich, die gesättigte Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem grünen durchsichtigen Firnis ein (Berzelius).

Salpetersaures Palladiumoxydul: $\text{PdO} \cdot \text{NO}_5$. Das Palladium wird von Salpetersäure in der Kälte langsam ohne Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst, indem die Flüssigkeit sich mit salpetriger Säure beladet, in der Wärme erfolgt die Lösung schneller unter Entwicklung von Stickoxydgas. Wird die zur Syrupdicke abgedampfte braune Lösung im Exsiccator weiter abgedunstet, so bilden sich lange, schmale, rhombische Prismen von braungelber Farbe, die so zerfließlich sind, dass sich ihr Wassergehalt nicht bestimmen lässt (Kane). Aus der verdünnten Lösung fällt nach und nach alles Palladium als basisches Salz heraus. Dampft man die Lösung bei 100° bis 120° C. ein, so ist fast alles in basisches Salz verwandelt. Wird dieselbe bei einer niederen Temperatur abgedampft und das zurückbleibende Salz mit Wasser behandelt, so erhält man eine trübe Lösung und einen basischen Rückstand. Dieses basische Salz geht, nach Fischer, bei 120° bis 130° C. fast ganz in Oxydul über. Kane giebt für die durch Wasser oder durch eine geringe Menge Kali aus dem neutralen Salz gefüllte basische Verbindung die Zusammensetzung $4 \text{PdO} \cdot \text{NO}_5 + 4 \text{HO}$.

Die Verbindungen von Salpetersäure mit Palladiumoxydul und Ammoniak s. unter Palladiumbasen Bd. VI, S. 10.

Salpetersaures Platinoxid: $\text{PtO}_2 \cdot 2 \text{NO}_5$. Kann durch Auflösen des Oxydhydrates in Salpetersäure erhalten werden; am besten stellt man es jedoch dadurch dar, dass man schwefelsaures Platinoxid durch die genau entsprechende Menge salpetersauren Baryts zersetzt und filtrirt, oder indem man Platinchlorid so lange mit Salpeter versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildet, wobei ein Drittel des Platins als Oxyd mit der Salpetersäure sich verbindet. Die abgegossene dunkelbraune Flüssigkeit liefert beim Abdampfen zuerst eine honigdicke Masse, die zur Trockne verdampft, sich nur theilweise in Wasser unter Zurücklassung eines basischen Salzes löst (Berzelius).

Salpetersaures Platinoxid-Ammoniak. Verschiedene Platinbasen können der empirischen Zusammensetzung nach als die Elemente von Platinoxid oder Platinoxidul mit Salpetersäure und Ammoniak enthaltend angesehen werden (s. Bd. VI, S. 548).

Salpetersaures Platinoxid-Kali. Beim Zusatz von kaustischem Kali zu einer Lösung von salpetersaurem Platinoxid scheidet sich zuerst die Hälfte der Base als Hydrat, und hierauf die zweite Hälfte als ein basisches Doppelsalz ab, welches eine viel hellere Farbe besitzt als das Hydrat (Berzelius).

Salpetersaures Platinoxid-Natron ist nicht in fester Form bekannt; eine Lösung desselben erhält man, nach Döbereiner, dadurch, dass man das entsprechende Doppelchlorür bei einer unter dem Glühpunkt liegenden Temperatur mit Natronhydrat zersetzt, das Kochsalz durch Wasser auszieht und das zurückbleibende Platinoxid-Natron mit Salpetersäure behandelt. Die Auflösung geht gut von Statten und man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die salpetersaures Silberoxyd mit gelber Farbe fällt; der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich. Die Zusammensetzung ist nicht bekannt (Berzelius Lehrbuch Bd. IV, S. 675).

Salpetersaures Platinoxidul. Das Platinoxidulhydrat löst sich in verdünnter farbloser Salpetersäure mit grünbrauner Farbe auf.

Die Lösung trocknet zu einer honigdicken, grünlich dunkelbraunen Masse ein, in welcher sich allmählig auf Kosten der Säure Oxyd bildet, wenn ein kleiner Ueberschuss desselben vorhanden war (Berzelius).

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{HO}$. Wird Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung nach einigen Monaten constant ist. Dieses syrupartige Salz, über Schwefelsäure weiter abgedunstet, liefert voluminöse Krystalle eines zweiten neutralen Salzes $= 2 (\text{HgO} \cdot \text{NO}_5) + \text{HO}$. Dieselben zerfliessen und geben auch leicht etwas Säure ab, weshalb sie nur schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Das Salz wird in Form einer krystallinisch breiartigen Masse erhalten, wenn man das syrupartige Salz mit rauchender Salpetersäure versetzt (Millon).

Ditten¹⁾ erhielt aus einer möglichst neutralen concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Abkühlung bis zu -15°C . grosse farblose rhombische Tafeln mit Winkeln von etwa 67° , welche bei $+6^\circ,6 \text{C}$. schmolzen und die Zusammensetzung $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + 8 \text{HO}$ besaßen. Aus der durch Schmelzen dieser Verbindung erhaltenen klaren Flüssigkeit scheidet sich das basische Salz $2 \text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + 3 \text{HO}$ in kurzen farblosen Krystallnadeln ab, die an der Luft undurchsichtig und auf Zusatz von Wasser weiss gefärbt wurden; sie sind, nach Marignac, rhombische Tafeln. Ist bei dem Auflösen des Quecksilberoxyds in Salpetersäure ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, so setzt sich allmählig aus der Lösung in nadelförmigen Krystallen das basische Salz $2 \text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ ab. Bei der Anwendung von concentrirter Salpetersäure bildet sich zugleich neutrales Salz und die Krystalle werden zerfliesslich.

Alle diese Salze werden durch Wasser in der Weise zersetzt, dass sich zunächst ein weisses pulveriges Salz abscheidet, welches sich dann röthlich färbt, und zuletzt bleibt nur reines Quecksilberoxyd. Diese weisse pulverige Masse ist ein basisches Salz von der Zusammensetzung $3 \text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ und entsteht auch, wenn man die oben erwähnten Salze durch Erhitzen in eine weisse Masse verwandelt und diese dann gepulvert ungefähr 7- bis 8mal mit kaltem Wasser auswäscht. Bei ungefähr 120°C . fängt das basische Salz an Wasser abzugeben und bei 250°C . beginnt die Entwicklung salpetriger Dämpfe.

Bei der Behandlung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Ammoniak entstehen basische Verbindungen, welche zum Theil eine wenig constante Zusammensetzung zeigen; in diesen verschiedenen Niederschlägen ist die Base Mercuramin (s. Bd. VI, S. 761.)

Salpetersaures Quecksilberoxyd - Cyanid: $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HgCy} + 2 \text{HO}$. Dasselbe entsteht, nach Desfosses, wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Cyankalium vermischt und die Flüssigkeit stehen gelassen wird. Es krystallisirt in weissen, glimmerähnlichen Schuppen. Johnston erhielt durch Auflösen des Quecksilberoxydcyanids in sehr verdünnter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung farblose Säulen, Tafeln und Schuppen, die bis zu

¹⁾ Das chem. Labor. d. Unvers. Christiana und die darin ausgeführten Untersuchungen (Christiana 1854, S. 80.); Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 366.

100° C. erhitzt werden konnten ohne etwas zu verlieren, bei höherer Temperatur aber zersetzt wurden.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Jodid: $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HgI}$ (Louville, Riegel), $2(\text{HgO} \cdot \text{NO}_5) + \text{HgI}$ (Preuss). Wird Quecksilberjodid in einer kochenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gelöst und zum Krystallisiren erkalten gelassen (Preuss), oder wird Quecksilberjodür oder Jodid in heisser Salpetersäure gelöst (Louville, Riegel), so erhält man weisse perlmutterglänzende Schuppen und Nadeln, welche von Wasser und Weingeist (selbst bei der Concentration von 40° B. oder 0,82 specif. Gewicht) zersetzt werden.

Eine zweite Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Jodquecksilber, $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{HgI}$ (Riegel), erhält man, nach Liebig, in kleinen rothen Krystallen, wenn man eine kochende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit halb soviel Jodkalium, als zur vollständigen Ausscheidung von Quecksilberjodid erforderlich ist, versetzt. Aus der von diesen Krystallen abfiltrirten, mit etwas Salpetersäure versetzten und in der Wärme mit Quecksilberjodid gesättigten Lösung wurden nach mehrtägigem Stehen weisse seidenglänzende Nadeln, $2(\text{HgO} \cdot \text{NO}_5) + 3 \text{HgI}$ erhalten.

Alle diese Verbindungen werden durch Wasser so zersetzt, dass sich Quecksilberjodid ausscheidet und salpetersaures Quecksilberoxyd in Lösung geht. Beim Erhitzen schmelzen sie, geben salpetrige Säure und ein Sublimat von Jodquecksilber, während Quecksilberoxyd zurückbleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Silberjodid: $2(\text{HgO} \cdot \text{NO}_5) + 2 \text{AgI} + \text{HO}$. Dasselbe schießt aus der Lösung des Jodsilbers in einer heissen salpetersauren Quecksilberoxydlösung in feinen Nadeln an, welche durch Wasser zersetzt werden ¹⁾.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Phosphorquecksilber: $3(2 \text{HgO} \cdot \text{NO}_5) + \text{Hg}_3 \text{P}$. Die Verbindung entsteht, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine verdünnte saure salpetersaure Quecksilberoxydlösung geleitet wird. Die ersten Gasblasen bewirken einen gelblichen Niederschlag, der jedoch bald weiss wird; der Niederschlag ist auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem Wasser auszuwaschen und im Vacuum zu trocknen. Man erhält so ein gelbes Pulver, was aber an der Luft durch Aufnahme von Wasser wieder weiss wird. Es ist besonders ausgezeichnet durch seine explosiven Eigenschaften. Ein erbsengrosses Stück desselben verpufft mit der Heftigkeit eines Pistolenschusses beim gelinden Erwärmen, weniger heftig ist die Explosion durch Stoss. Auch in trockenem Chlorgas verpufft es, wohl in Folge der Wärmeentwicklung. Die in Wasser vertheilte Verbindung löst sich in zersetzter Gestalt ruhig beim Durchleiten von Chlorgas auf (H. Rose).

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber: $\text{HgO} \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{HgS}$. Schwefelwasserstoffgas in unzureichender Menge durch eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung geleitet, erzeugt einen weissen Niederschlag, der mit kaltem Wasser nicht zu lange ausgewaschen und dann getrocknet werden muss. Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so tritt durch anfangende Zersetzung gelbliche Färbung ein. In Wasser vertheilt, wird derselbe durch eingeleiteten

¹⁾ Preuss, Annal. d. Pharm. Bd. XXIX, S. 328.

Schwefelwasserstoff völlig in Schwefelquecksilber und Salpetersäure umgewandelt. Mit kaltem, wässrigem kohlensauren Kali oder Natron übergossen, wird er allmählig gelb und dann schwarz, mit einer heissen Lösung übergossen, wird er sogleich schwarz. In heisser Salpetersäure löst er sich unter Zersetzung und Bildung von Schwefelsäure (H. Rose).

Salpetersaures und phosphorsaures Quecksilberoxyd. Nach Gerhardt ¹⁾ bildet sich ein Doppelsalz von salpetersaurem und phosphorsaurem Quecksilberoxyd, wenn eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxyd gemischt wird.

Salpetersaures Quecksilberoxyd-oxydul, basisches: $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{NO}_5$. Salpetersaures Quecksilberoxydul nimmt bei längerem Aufbewahren Sauerstoff auf und es bildet sich ein basisches Oxyduloxysalz. Dasselbe wird auch stets erhalten, wenn 1 Thl. Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Thl. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis zur vollständigen Auflösung des Quecksilbers gekocht wird. Schon während des Kochens beginnt die Ablagerung unseres Salzes, zuletzt endlich fällt zugleich weisses basisches Oxydulsalz nieder (Wittstock). Nach Gerhardt ²⁾ ist auch das hellgelbe Salz, welches die heisseren Theile der Wandungen des Gefässes bedeckt, worin man salpetersaures Quecksilberoxydul abdampft, dieses Oxyduloxysalz, und derselbe erhielt es auch beim Schmelzen des einfach-salpetersauren Quecksilberoxyduls unter Entweichen von Stickoxydgas.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn überschüssiges Quecksilber längere Zeit der Einwirkung von kalter, mässig starker Salpetersäure ausgesetzt wird, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle des neutralen Salzes ab, welche, nach Mitscherlich, Marignac und Gerhardt, die Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ besitzen. Um jede Einmischung von basischem Salz zu verhindern, empfiehlt Mohr, das Ganze, sobald die Menge der Krystalle sich nicht mehr vermehrt, bis zum Wiederauflösen des gebildeten Salzes zu erwärmen, zu filtriren und dann krystallisiren zu lassen. Auch wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei gelinder Wärme stattfindet, erhält man, nach Gerhardt ³⁾ und Marignac ⁴⁾, dasselbe Salz. Man thut gut, die Lösung, sobald die erste heftige Einwirkung schwächer geworden ist, abzugliessen und die noch stark saure Flüssigkeit zur Krystallisation abkühlen zu lassen. Hierbei setzen sich manchmal, nach Gerhardt, statt des neutralen Salzes prismatische Krystalle eines basischen Salzes ab, welche aber bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen. Die so erhaltenen Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sind farblos und verwittern etwas an der Luft. Ihr Pulver wird, nach Marignac, im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure wasserfrei. In wenig Wasser sind sie ohne Zersetzung auflöslich, mit mehr Wasser behandelt, verwandeln sich dieselben aber in basisches Salz, in der Hitze liefern sie Untersalpetersäure-

¹⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 288. — ²⁾ Ebendasselbst. — ³⁾ Compt. rend. 1849, p. 225; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1849, S. 285. — ⁴⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 315; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 55; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 285.

dampf und zurückbleibendes Oxyd: $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO} = 2(\text{HgO}) + \text{NO}_4 + 2\text{HO}$.

Von basisch-salpetersauren Quecksilberoxydsalzen haben Gerhardt und Marignac die folgenden beschrieben. Die oben erwähnten prismatischen Krystalle, welche, nach Gerhardt, zuweilen aus der Lösung von überschüssigem Quecksilber in erwärmter, verdünnter Salpetersäure entstehen und welche durch Verweilen in der sauren Flüssigkeit in neutrales Salz übergehen, bilden sich, nach Marignac, besonders dann, wenn man die Krystalle des neutralen Salzes zusammen mit der Mutterlauge, aus der sie sich bildeten, und überschüssigem Quecksilber erwärmt und dann durch Abkühlen krystallisiren lässt. (Häufig bildet sich dabei das folgende basische Salz.) Die Krystalle sind prismatisch, gehören dem rhombischen Systeme an, sind farblos, glänzend und verwittern weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Obgleich die Analysen von Gerhardt und Marignac übereinstimmen, so haben sie doch verschiedene Formeln dafür berechnet, indem Gerhardt annimmt, die Analyse ergebe einen zu geringen Quecksilbergehalt. Gerhardt nimmt die Formel $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_5 + \text{HO}$ an, während Marignac sie als $4\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{NO}_5 + \text{HO}$ betrachtet.

Gerhardt¹⁾ stellte ein weiteres basisches Salz dar, nach ihm $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$, nach Marignac, der sehr vollständige Winkelmessungen der Krystalle anstellte, $5\text{Hg}_2\text{O} \cdot 3\text{NO}_5 + 2\text{HO}$. Er erhielt es, indem er das durch Einwirkung von Untersalpetersäuredämpfen auf Quecksilber erhaltene salpetersaure Quecksilberoxydul mit wenig Wasser anrührte und zum Kochen erhitzte. Dasselbe Salz bildet sich, nach ihm, wenn das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in Wasser vertheilt und damit bis zum Sieden erhitzt wird. Marignac erhielt dieselbe Verbindung, wenn die Lösung oder die Mutterlauge eines der vorhergehenden Salze mehrere Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers mit überschüssigem Quecksilber gekocht wurde, oder wenn die Krystalle der vorhergehenden Salze mehrere Stunden lang mit ihrer Mutterlauge und metallischem Quecksilber zusammen stehen gelassen wurden. Die Krystalle sind triklinometrisch, luftbeständig, farblos, hart und glänzend.

Lefort erhielt durch anhaltende Digestion von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure bei 40° bis 50° C., oder durch Behandeln des zur Trockne verdampften Products der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber mit siedendem Wasser, ein Salz, welches grosse prismatische Krystalle bildet und der Formel $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ entsprach, und wahrscheinlich mit dem oben von Gerhardt und Marignac dargestellten identisch ist.

Durch Einwirkung von kaltem Wasser auf die vorhergehenden Salze erhielten Gerhardt und Marignac ein hellgelbes Pulver und bestätigten für dasselbe die schon von Kane gegebene Formel $2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$. Gerhardt betrachtet es deshalb als das triklinometrische Salz im amorphen Zustande.

Ausser diesen Verbindungen hat Mitscherlich noch ein anderes Salz, $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_5 + 3\text{HO}$, beschrieben, welches vielleicht identisch mit dem $3\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_5 + \text{HO}$ Gerhardt's ist. Mitscherlich erhielt

¹⁾ Compt. rend. T. XXVI, p. 432; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 447.

dasselbe, indem er überschüssiges Quecksilber mit kalter verdünnter Salpetersäure längere Zeit hinstellte, bis die zuerst gebildeten Krystalle des einfach-sauren Salzes allmählig gelöst und durch andere ersetzt sind. Krystalle von verschiedener Form, aber derselben Zusammensetzung (die also dimorph sind) bilden sich, nach Mitscherlich, wenn das einfach-saure Salz mit Quecksilberoxydul und etwas Salpetersäure haltendem Wasser erwärmt wird. Man erhält so grosse wasserhelle Säulen, die in wenig Wasser unverändert sich lösen, mit mehr kaltem oder heissem Wasser behandelt, aber zersetzt werden.

Die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag von sehr wechselnder Zusammensetzung ist der sogenannte *Mercurius solubilis Hahnemanni* (s. d. Bd. V, S. 193).

Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Baryt: $2(\text{BaO} \cdot \text{NO}_5)$
 $+ 2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5$. Aus einer Mischung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Baryt erhält man, nach Städeler¹⁾, beim Krystallisiren aus saurer Lösung und Abschluss des Lichts farblose Krystalle, die sich in der sauren Mutterlauge liegend am Lichte schwach gelblich, im trockenen Zustande aber dem Lichte ausgesetzt citronengelb und dann bräunlichgrün färben.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Bleioxyd: $2(\text{PbO} \cdot \text{NO}_5)$
 $+ 2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5$ (Städeler). Wird, nach Städeler, eine mässig concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, so scheidet sich alsbald ein weisser, schwerer Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Octaëdern mit untergeordneten Würfelflächen besteht und der bei Anwendung verdünnter Lösungen auch allmählig in grösseren diamantglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Die Bildung derselben wird durch einen grossen Ueberschuss freier Salpetersäure nicht verhindert. Die Verbindung löst sich beim Kochen mit der sauren Mutterlauge oder mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus, durch reines Wasser aber wird sie schon in der Kälte in salpetersaures Bleioxyd und ein amorphes citronengelbes, beim Erhitzen grünlich werdendes basisches Quecksilbersalz zerlegt.

Die Krystalle sind wie die vorigen, wenn sie aus saurer Lösung und bei Abschluss des Lichts sich bildeten, farblos, am Lichte werden sie in der Mutterlauge liegend ebenfalls schwach gelblich und im trockenen Zustande citronengelb und bräunlichgrün gefärbt.

Salpetersaurer Quecksilberoxydul-Strontian: $2(\text{SrO} \cdot \text{NO}_5)$
 $+ 2\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_5$. Dieses Doppelsalz ist leicht löslich und kann deshalb nur aus sehr concentrirten Lösungen erhalten werden. Am besten stellt man dasselbe dar, indem man in einer gesättigten sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in der Hitze salpetersauren Strontian und krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul löst und erkalten lässt; es scheidet sich zuerst die Doppelverbindung in kleinen Krystallen und später das überschüssige Quecksilbersalz in grossen Tafeln aus, durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge kann die Strontianverbindung in grösseren Krystallen erhalten werden. Das Salz scheint unter gewissen Umständen Krystallwasser aufzunehmen und

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 377.

dann in Prismen krystallisiren zu können. Am Licht färbt sich dasselbe sehr bald fleischfarben und dann schmutzigbraun, während die bei Abschluss von Licht erhaltenen Krystalle farblos sind.

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul. Durch Auflösen des Sesquioxyduls oder des Hydrats in Salpetersäure erhält man eine dunkelrothe Lösung; das Salz selbst ist von derselben Farbe und zerfließt an der Luft (Berzelius).

Salpetersaures Rhodiumsesquioxydul - Natron: $Rh_2O_3 \cdot 3NO_3 + NaO \cdot NO_3$. Bildet dunkelrothe, im Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Salpetersaures Silberoxyd, Silbersalpeter. Im geschmolzenen Zustande: *Lapis infernalis*, Höllenstein: $AgO \cdot NO_3$. Das reine metallische Silber löst sich bei niederer Temperatur ohne Aufbrausen in Salpetersäure, indem sich die Flüssigkeit wahrscheinlich in Folge der Bildung von salpetriger Säure blau färbt. In der Wärme wird das Metall rasch unter Entwicklung von Stickoxydgas gelöst; die Lösung enthält reines salpetersaures Silberoxyd neben freier Säure.

Aus kupferhaltigem Silber kann man auf folgende Weise ein reines Salz darstellen. Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure bis zur Sättigung derselben auf, schlägt einen Theil der kupferhaltigen Lösung durch Kali nieder, und digerirt den wohlausgewaschenen Niederschlag (Silberoxyd mit Kupferoxyd gemengt) mit dem übrigen Theil der Lösung, welche allmählig ihr Kupferoxyd absetzt und dafür eine äquivalente Menge Silberoxyd auflöst. Die filtrirte farblose Auflösung ist dann kupferfrei und enthält nur reines salpetersaures Silberoxyd. (Da das gefällte Kupferoxyd etwas Silberoxyd enthält, so behandelt man es mit Salzsäure, wobei Chlorsilber zurückbleibt.)

Die kupferhaltige Silberlösung kann auch durch Krystallisation gereinigt werden. Durch Abdampfen und wiederholtes Krystallisiren kann man das leicht anschiessende salpetersaure Silberoxyd von dem zerfließlichen salpetersauren Kupferoxyd trennen. Hält die Lösung freie Säure, so schießt das reine Silbersalz vollständiger an und lässt sich, nach Guibourt, auf einem Trichter mit starker Salpetersäure, worin es fast unlöslich ist, waschen; das salpetersaure Kupferoxyd wird von der Salpetersäure leicht aufgenommen.

Am besten trennt man das Silbersalz vom Kupfersalz, indem man die kupferhaltige Lösung zur Trockne verdampft und dann behutsam und gleichförmig bis zum Schmelzen erhitzt. Die Masse wird auf dieser Temperatur erhalten, bis alles Kupfersalz zersetzt ist, was man am besten daran erkennt, dass die Masse ruhig fließt, nicht mehr grünlich, sondern rein schwarz ist, und eine Probe davon, in Wasser gelöst und filtrirt, bei Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss keine blaue oder bläuliche Färbung mehr zeigt. Beim Schmelzen des Gemenges wird nämlich, falls die Temperatur nicht zu hoch ist, nur das Kupfersalz in Kupferoxyd unter Entweichung von salpetriger Säure und Sauerstoff zerlegt, während das Silbersalz nicht verändert wird. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, vom zurückbleibenden Kupferoxyd (dem gewöhnlich etwas Silberoxyd beigemischt ist, indem sowohl durch zu starke Erhitzung als durch die Gegenwart von etwas organischer Materie eine kleine Menge Silber reducirt wird) durch Filtriren getrennt und durch Abdampfen das reine Salz in wasserfreien Krystallen erhalten.

Im Handel kommt das salpetersaure Silberoxyd in geschmolze-

nem Zustande gewöhnlich in Stangenform unter dem Namen Höllenstein oder *Lapis infernalis* vor. Um diese Form darzustellen, schmilzt man die Krystalle oder den Rückstand einer abgedampften reinen Silberlösung bei möglichst gelinder Hitze in einem Tiegel von Silber oder Porcellan, bis die Masse ruhig fließt, und giesst dieselbe dann in eine aus zwei Hälften bestehende meistens eiserne oder bronzene oder messingene (am besten inwendig versilberte) Form, die zuvor mit etwas Oel¹⁾, besser mit Talkpulver ausgerieben ward, zuweilen nimmt man Formen aus Serpentin. Man erhält so beim Erstarren der Masse rein weisse Cylinder, wenn man ein kupferfreies Salz anwandte und die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war; bei der Schmelzung selbst hat man sorgfältig jede Verunreinigung durch organische Substanzen zu vermeiden, indem sonst Verpuffung und Reduction erfolgen würde.

Das reine krystallisirte Salz bildet farblose Tafeln, die dem zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören; das geschmolzene Salz in Stangenform bildet farblose Cylinder mit strahlig krystallinischem Bruche. Es besitzt ein specif. Gewicht von 4,3554 (Karsten), ist in 1 Thl. kaltem und $\frac{1}{2}$ Thl. heissem Wasser löslich, auch von Alkohol und Aether wird es aufgenommen, in starker Salpetersäure dagegen ist es nicht löslich und wird daher durch diese Säure aus der wässerigen Lösung gefällt; die Lösung röthet Lackmustrinctur oder das damit bestrichene Papier nicht. Das reine Salz schwärzt sich nicht am Licht, ausser bei Gegenwart von organischen Substanzen, es schmeckt metallisch bitter und wirkt ätzend giftig, organische Stoffe werden davon zerfressen und unter Einwirkung des Lichtes geschwärzt. Bei anfangender Glühhitze wird es zerlegt, indem Sauerstoff und Untersalpetersäure weggeht und metallisches Silber zurückbleibt; auf glühenden Kohlen verpufft es; einzelne Krystalle, mit etwas Phosphor zusammen geschlagen, verpuffen heftig. Die Krystalle des Salzes in Papier gewickelt, verwandeln sich allmählig ohne Veränderung der Form in Blätter von dehnbarem Silber (Fischer).

Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd löst Jodsilber in merkbarer Menge; 100 Thle. einer bei 11° C. gesättigten Lösung von Silbersalpeter (1 Thl. Salz auf 0,783 Wasser) lösen in der Kälte 2,3, im Sieden 12,2 Thle. Jodsilber (Schnauss²⁾). Verbindungen von Silbersalpeter mit Jod- und Bromsilber lassen sich auch durch Zusammenschmelzen darstellen; eine Verbindung mit Chlorsilber liess sich weder auf trockenem noch auf nassem Wege darstellen (Kromers).

Das salpetersaure Silberoxyd erfährt mannigfache Anwendungen, die meistentheils auf seiner Wirkung auf organische Substanzen beruhen. So benutzt man es zum Zeichnen der Leinwand als sogenannte unauslöschliche Dinte. Diese besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Silber, der meistens etwas Farbe, Saftgrün, zuweilen abgeriebener Russ und etwas Gummi zugesetzt wird, um dieselbe zu färben und zähflüssig zu machen. Die zu zeichnende Stelle wird zuerst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und arabischem Gummi getränkt, nach

¹⁾ Die Form soll nach dem Ausstreichen mit Fett wieder sorgfältig abgerieben werden, weil sich sonst ein dünner Ueberzug von Fett auf dem Silbersalpeter bildet, und dessen Schwärzung im Licht veranlasst.

²⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXXII, S. 260.

dem Trocknen geglättet und nun entweder mit der Lösung beschrieben oder mittelst eines hölzernen Stempels bedruckt. Nach dem Zeichnen wird die Stelle dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch die Schriftzüge mit schwarzer oder schwarzbrauner Farbe sichtbar werden ¹⁾. Die Zeichnung kann wieder entfernt werden, indem man entweder dieselbe mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt (wodurch jedoch das Zeug leidet), oder durch Cyankaliumlösung oder eine Lösung von Jod in Cyankaliumlösung. Auch zur Färbung der Bart- und Haupthaare wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser oder Aether benutzt, man muss jedoch Sorge tragen, die Lösung nicht auf die Haut selbst gelangen zu lassen, indem dieselbe sonst auch geschwärzt wird. Von den Wundärzten wird seine ätzende Wirkung auf das Fleisch zum Aetzen, z. B. zur Zerstörung des sogenannten wilden Fleisches und anderer Auswüchse, benutzt. Als Arzneimittel wird das salpetersaure Silberoxyd innerlich besonders gegen Epilepsie angewandt.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak. a) $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{H}_3\text{N}$. Bildet sich, wenn eine concentrirte Silberlösung mit Ammoniak übersättigt wird. Die Verbindung bildet, nach Marignac, glänzende rhombische Krystalle, mit den Flächen $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty$, die sich am Lichte schwärzen, sich leicht in Wasser lösen, bei 100°C . nichts an Gewicht verlieren, bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung schmelzen, und Stickstoff und Ammoniak entwickeln.

b) $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5 + 3 \text{H}_3\text{N}$. Trockenes, salpetersaures Silberoxyd absorbiert Ammoniakgas unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentwicklung und verwandelt sich in eine weisse zusammenhängende Masse, welche in Wasser löslich ist und beim Erhitzen ihr Ammoniak verliert (H. Rose).

Salpetersaures Silberoxyd-Silberbromid: $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{AgBr}$. Beim Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente beider Körper bildet sich eine bei 182°C . krystallinisch-erstarrende Masse.

Salpetersaures Silberoxyd-Silbercyanid: $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5 + 2 \text{AgCy}$. Dieses Doppelsalz wird erhalten, wenn frisch gefälltes Cyansilber in einer kochenden concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich dasselbe in feinen, sehr glänzenden Nadeln aus. Vom Wasser werden dieselben zerlegt, beim Erhitzen schmelzen sie und detoniren dann mit Heftigkeit, cyanhaltiges Silber zurücklassend (Wöhler).

Salpetersaures Silberoxyd-Silberjodid: 1) $\text{AgO} \cdot \text{NO}_5 + \text{AgI}$. Beim Erhitzen einer überschüssige Säure enthaltenden ziemlich concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jodsilber

¹⁾ Zum Grundiren dient z. B. 6 Thle. krystallisirtes kohlen-saures Natron und 7 Thle. arabisches Gummi in 30 Thln. Wasser gelöst. Zum Schreiben 1 Thl. Silbersalpeter in 8 Thln. Wasser mit 1 Thl. Saftgrün versetzt. Nach anderen Vorschriften stellt man eine Lösung dar, die unmittelbar zum Beschreiben der ungrundirten Stellen dient. Nach Guiller löst man 82 Thle. salpetersaures Silber in 25 Thln. Wasser und 25 Thln. Ammoniakflüssigkeit, versetzt mit einer Lösung von 20 Thln. arabischem Gummi und 22 Thln. kohlen-saurem Natron in 60 Thln. Wasser und erwärmt.

Redwood fällt 31 Thle. Silbersalpeter mit 50 Thln. kohlen-saurem Natron, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn unter Zusatz von 11 Thln. Weinsäure und hinreichend Ammoniakflüssigkeit, und setzt dann 15 Thle. Sauerkeesalz, 16 Thle. Zucker und 50 Thle. arabischen Gummi mit so viel Wasser zu, dass die Lösung 200 Thle. wiegt.

scheidet sich eine gelbe öartige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt; nach längerem Kochen dieser Masse mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure, scheidet sich die angeführte Verbindung krystallinisch ab. Sie wird durch Licht kaum verändert, und schmilzt bei 94°C . (Schnauss, Kremers).

2) $2(\text{AgO} \cdot \text{NO}_2) + \text{AgI}$, erhielt Weltzien ¹⁾ beim Auflösen von Jodsilber in siedender concentrirter Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach dem Erkalten in nadelförmigen perlmutterglänzenden Krystallen.

Salpetersaures Silberoxyd-Kupfercyanid, bildet sich, nach Berzelius ²⁾, wenn das aus salpetersaurem Kupferoxyd gefällte, noch feuchte Kupfercyanid mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen wird. Die Verbindung besitzt eine schwarze Farbe, ist in Wasser unlöslich und verpufft erhitzt mit grünem Feuer.

Salpetersaures Silberoxyd-Quecksilbercyanid, $\text{AgO} \cdot \text{NO}_2 + \text{HgCy} + 4\text{HO}$, bildet grosse wasserhelle, perlmutterglänzende, dem Salpeter ähnliche Säulen, welche aus der warm gemischten Lösung beider Salze krystallisiren. Bei 100°C . verlieren dieselben ihr Wasser und werden milchweiss, ohne zu zerfallen; bei weiterem Erhitzen schmelzen dieselben und verbrennen gleich darauf mit starker purpurrother Flamme und starkem Knalle. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol sind sie schwer, in warmem Wasser und Alkohol reichlich löslich (Wöhler).

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Natron. Aus einer Lösung von salpetersaurem Natron mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd krystallisiren nach den Tafeln von reinem Silber-salpeter rhomboëdrische Krystalle von der Form des salpetersauren Natrons, welche beide Salze in wechselnden Verhältnissen enthalten: auf 1 Aeq. Silbersalz 2 bis 4 Aeq. Natronsalz (H. Rose ³⁾).

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd, $\text{HgO} \cdot \text{NO}_2 + \text{AgO} \cdot \text{NO}_2$, bildet ein in Wasser auflösliches Doppelsalz, welches in Prismen krystallisirt und vom Wasser nicht zerlegt wird (Wöhler).

Salpetersaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{NO}_2$, wird wie der salpetersaure Baryt dargestellt. Aus einer concentrirten heissen Auflösung schiesst derselbe in wasserfreien, aus einer verdünnteren kalten Lösung in wasserhaltigen Krystallen an.

Das wasserfreie Salz bildet wasserhelle Octaëder und Cubooctaëder von kühlendem, stechendem Geschmack, die sich in 5 Thln. kaltem und $\frac{1}{2}$ Thl. kochendem Wasser lösen, in der Hitze zerknistern und in der Glühhitze unter Zersetzung und Hinterlassung von Strontian schmelzen. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es nur schwach mit rother Flamme.

Das gewässerte Salz, $\text{SrO} \cdot \text{NO}_2 + 5\text{HO}$ (nach Laurent ⁴⁾, 4HO nach Souhay und Lenssen ⁵⁾, krystallisirt im zwei- und eingliedrigen Krystallsystem und verwittert leicht.

Der salpetersaure Strontian dient zur Darstellung des sogenannten

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 127. — ²⁾ Lehrbuch Bd. IV, S. 638.

³⁾ Pogg. Annal. Bd. CII, S. 436; Chem. Centralbl. 1858, S. 128.

⁴⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 361. — ⁵⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 45.

Rothfeuers, d. h. eines Gemisches, was mit intensiv rother Farbe abbrennt; zu diesem Zwecke wird das getrocknete Salz mit Schwefelblumen, chlorsaurem Kali, Schwefelantimon oder Kohle gemengt (s. Bd. VI, S. 906).

Salpetersaures Telluroxyd. Das Tellur löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der durch Versetzen mit Wasser die tellurige Säure als Hydrat in weissen Flocken sich abscheidet. Wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen oder einige Zeit lang gekocht, so setzt sich wasserfreie tellurige Säure in Krystallkörnern ab. Dampft man die Lösung zur Trockne ab, so bleibt reine wasserfreie tellurige Säure.

Salpetersaures Terbiumoxyd. Bildet eine strahlig-krystallinische Masse, die sich an der Luft nicht verändert und sich in Wasser mit blassrother Farbe löst.

Salpetersaure Thonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 18\text{HO}$. Aus der stark sauren concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure erhielt Ordway ¹⁾ farblose, schiefe rhombische, gewöhnlich sehr niedrige Säulen, welche bei 73° C. zu einer farblosen, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, an der Luft zerfliessen und in Wasser und Salpetersäure leicht löslich sind. Eine halbe Unze der gepulverten Krystalle mit dem gleichen Gewichte zweifach-kohlensauren Ammoniaks oder doppelt-kohlensauren Natrons gemengt, gab eine Temperaturerniedrigung von + 10°,5 auf — 23°,3 C. Salm Horstmar ²⁾ theilt über die Krystallisation dieses Salzes Folgendes mit: Aus einer Lösung von (etwas kalihaltendem) Thonerdehydrat in Salpetersäure von 26,3 Proc. bildeten sich bei dem Erkalten Krystalle, und zuletzt erstarrte das Ganze zu einer Masse von Krystallen (sechseckige Tafeln von mehreren Linien Durchmesser); dieselben enthielten etwas Kali, waren nur in feuchter Luft zerfliesslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Wurde eine concentrirte Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirte dasselbe in rhombischen Tafeln mit Winkeln von 106° und 74° und in sechsseitigen Tafeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren konnten keine deutlichen Krystalle mehr erhalten werden.

Beim Abdampfen einer Lösung von Thonerdehydrat in Salpetersäure erhielt Buchholz eine zähe gummiartige Masse von saurer Reaction und herbem Geschmack, die in Wasser und Weingeist leicht löslich war und 22 Proc. Thonerde auf 78 Proc. Säure enthielt.

Nach Ordway scheint bei der Einwirkung von Thonerdehydrat auf das neutrale Salz dieselbe Reihe von basischen Salzen zu entstehen wie beim Eisenoxyd. Ordway untersuchte dieselben nicht näher.

Berzelius erhielt ein basisches Salz, indem er das neutrale Salz mit Ammoniak versetzte, wodurch eine basische Verbindung als eine kleisterartige Masse gefällt wurde.

Salpetersaure Thonerde: $\text{ThO} \cdot \text{NO}_5$. Die wässrige Auflösung über Schwefelsäure abgedunstet, trocknet zu einer krystallinischen Masse ein. Beim Verdunsten an der Luft liefert sie einen dicken Syrup. Ist

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 247; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 301. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 298; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 301.

in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Auflösung wird durch Kochen nicht getrübt.

Salpetersaures Thorerde-Kali: $\text{ThO} \cdot \text{NO}_5 + \text{KaO} \cdot \text{NO}_5$. Die Lösung bildet nach dem Verdunsten an der Luft bis zur Syrupdicke nach dem Erkalten eine strahlige Masse. Ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Salpetersaures Uranoxyd: $\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 6\text{HO}$. Der Zusammensetzung nach ein basisches Salz verhält es sich wie ein neutrales (was noch nicht bekannt ist), weshalb Pélilot es als neutrales salpetersaures Uranyloxyd: $(\text{Ur}_2\text{O}_2) \text{O} \cdot \text{HO}_5$ bezeichnet. Wird durch Auflösen von Uranoxydul, Oxydoxydul oder Oxyd in verdünnter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Die erhaltenen grossen gelben, etwas grünlich schillernden Krystalle gehören dem zwei- und zweigliedrigen System an, verwittern etwas an trockener Luft und ebenso im Vacuum unter Verlust von 3 Aeq. Wasser (Pélilot). Sie sind leicht löslich in Wasser, 1 Thl. Salz bedarf $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser, die Lösung ist grüngelb, auch in Alkohol und Aether sind sie löslich. Die Auflösung wird bei mässiger Wärme zersetzt, indem sich ein noch nicht genau untersuchter citronengelber, pulverförmiger Niederschlag bildet. Beim Erwärmen schmelzen dieselben im Krystallwasser, färben sich unter Verlust von Wasser und Säure röthlichgelb und hinterlassen reines Oxyd, oder in hoher Temperatur Oxydoxydul.

Zur Darstellung des salpetersauren Uranoxyds aus Uranpecherz hat C. v. Hauer ¹⁾ folgendes Verfahren empfohlen: Das von der Gebirgsart mechanisch möglichst befreite Erz wird fein gepulvert, mit allmählig zugesetzter Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, die Masse mit heissem Wasser ausgezogen, die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung zum Krystallisiren hingestellt, die erhaltenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Salpetersaures Vanadoxyd. Vanadium, sein Suboxyd oder Oxyd sind in Salpetersäure löslich, die blaue Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Bei einem gewissen Grade der Concentration jedoch tritt eine grüne Färbung ein und beim vollständigen Eindampfen wird das Salz zersetzt, es bleibt Vanadsäure, die eine kleine Menge Salpetersäure zurückhält.

Salpetersaure Vanadsäure. Verdünnte Salpetersäure löst wenig Vanadsäure mit gelblicher Farbe auf. Beim Abdampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine rothe Masse, aus welcher durch Wasser noch etwas salpetersaure Vanadsäure ausgezogen werden kann ²⁾.

Salpetersaures Wismuthoxyd. Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 9\text{HO}$ (10 HO Gladstone ³⁾, Heintz ⁴⁾). Das gepulverte Metall löst sich leicht in mässig concentrirter Salpetersäure auf und bildet je nach seiner Reinheit eine vollkommen klare, oder von etwas ausgeschiedener Kohle getrübbte Lösung, welche,

¹⁾ Jahrbuch d. k. k. geol. Reichsanstalt 1853, Nr. 3, S. 567; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 740. Anmerk. 2. — ²⁾ Berzelius' Lehrbuch Bd. IV, S. 738. — ³⁾ Chem. Soc. Mem. T. III, p. 480; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 102; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432.

da sie im concentrirten Zustande Papier zerfrisst, decantirt oder durch Asbest oder grobes Glaspulver filtrirt werden muss und beim Abdampfen grosse Krystalle des neutralen Salzes liefert. Dasselbe entsteht auch, wenn metallisches Wismuth, Wismuthoxyd oder das kohlen-saure Salz von heisser Salpetersäure gelöst wird. Die Krystalle sind sehr zerfliesslich, höchst ätzend und schmelzen schon bei gelindem Erwärmen in ihrem Krystallwasser. Nach Graham entlässt das Salz schon bei 80° C. Salpetersäure und Wasser, ein basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ zurücklassend, nach Gladstone bedarf es einer mehrstündigen Erhitzung von 150° C. um diese Zersetzung zu bewirken. Die Verbindung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ verträgt eine Hitze von 260° C. ohne Zersetzung zu erleiden.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd. *Magisterium Bismuthi*. Alle neutralen auflöselichen Wismuthoxydsalze werden bekanntlich durch Wasser zerlegt, so auch das salpetersaure, indem das Wasser Säure auszieht und ein unlösliches basisches Salz abscheidet. Es entstehen hierbei aber je nach der Anwendung von heissem oder kaltem Wasser, je nachdem das ausgeschiedene Salz längere oder kürzere Zeit mit der sauren Flüssigkeit stehen gelassen und je nachdem das Auswaschen längere oder kürzere Zeit fortgesetzt wurde, sowohl in Bezug auf Beschaffenheit als Zusammensetzung ganz verschiedene Präparate und hat daher dieser Gegenstand viele Pharmaceuten beschäftigt und sind viele Methoden zur Bereitung des wahren *Magisterium Bismuthi* (einer officinellen Verbindung) gegeben worden. So haben in neuerer Zeit Schenkel und Rieckher¹⁾, H. Becker²⁾, Janssen³⁾ sich mit diesem Gegenstand beschäftigt.

H. Becker hat beobachtet, dass sich bei der Zersetzung des neutralen Salzes, mag es nun im trockenen Zustand oder in der sauersten Lösung angewandt werden, durch kaltes Wasser zunächst das drittelsaure Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ abscheidet, welches zuerst einen käsigen Niederschlag bildet, jedoch bald in zarte perlmutterglänzende, unter dem Mikroskop als längliche Tafeln erscheinende Schüppchen übergeht. Dieselben sind durch Decantiren schnell von der Mutterlauge zu trennen, auf einem Filter zu sammeln und zwischen Papier zu trocknen; sie stellen dann ein weisses lockeres Präparat dar, welches schon bei gelinder Wärme einen Theil seines Wassers und bei 100° C. (nach Heintz 110° C.) die Hälfte desselben verliert, so dass es dann die Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ besitzt.

Frisch gefällt und noch feucht, löst es sich ziemlich reichlich in Wasser, namentlich in salpetersäurehaltigem, ein gewisser Gehalt des Wassers an neutralem salpetersauren Wismuthoxyd aber hebt diese Löslichkeit auf. Es hält sich jedoch nicht lange unverändert in der Auflösung, sondern zerfällt je nach dem Gehalt an Säure oder der Temperatur mehr oder weniger schnell in neutrales Salz, Salpetersäure und basischere Verbindungen.

Janssen, welcher nur die Existenz eines einzigen basisch-salpetersauren Wismuthoxyds, nämlich des fünffach-basischen Salzes

¹⁾ Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XXII, S. 284; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 355. — ²⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 31. 129; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 282; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 432. — ³⁾ Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXVIII, S. 129; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 354. u. 1854, S. 358.

$5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 6\text{HO}$ annimmt und alle anderen basischen Salze als Verbindungen desselben mit neutralem Salz betrachtet, giebt dem drittelsauren Salze die Formel $(5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 6\text{HO}) + [\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5] + 6\text{HO}$. Laurent¹⁾ bestätigt die von Becker gefundene Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$.

Bleibt das drittelsaure Salz längere Zeit mit kaltem sauren Auflösungswasser zusammen, so setzen sich bald kleine, glänzende Prismen des $\frac{4}{15}$ sauren Salzes $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NO}_5 + 4\text{HO}$ ab; diese Verbindung kann auch bei dem Auswaschen des mit Wismuthlösung und kaltem Wasser gebildeten Niederschlags entstehen und sich diesem beimischen. Zur Darstellung desselben ist es, nach Becker, rathsam, den mit Wismuthlösung und Wasser gebildeten Niederschlag nicht auf dem Filter zu waschen, sondern denselben in dem Präcipitirgefäss nach Entfernung der sauren Flüssigkeit mit Wasser zu übergießen und die Umsetzung abzuwarten. Dieses ist, nach Becker, das eigentliche *Magisterium Bismuthi* der älteren Chemiker und Pharmaceuten. Es stellt ein lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes blendend weisses Pulver dar.

Janssen giebt demselben die Formel $11\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{NO}_5 + 21\text{HO}$, er betrachtet es nämlich als: $[2(5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 6\text{HO}) + (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5)] + 9\text{HO}$.

Nach demselben enthält es, bei der Temperatur von 60° bis 80°C . dargestellt, wahrscheinlich nur 6 Aeq. Krystallwasser, und mit siedendem Wasser nur 3 Aeq. Nach Becker ist das Magisterium in kaltem Wasser nicht merklich löslich und zersetzt sich nur langsam darin, heisses Wasser löst, nach ihm, neutrales Salz und freie Säure daraus auf und verwandelt es, namentlich bei fortgesetztem Sieden in ein schmutzig weisses, schweres, unter dem Mikroskop amorph erscheinendes Pulver, in welchem 1 bis 2 Proc. Salpetersäure enthalten ist.

Wird das drittelsaure Salz $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ mit vielem reinen Wasser behandelt, so erhält man eine fast klare Auflösung, die sich aber schnell trübt und aus welcher sich langsam ein sehr zartes weisses Pulver, welches schwierig von der Flüssigkeit zu trennen ist und keine krystallinische Beschaffenheit zeigt, absetzt und getrocknet ein zartes weisses Pulver des fünftelsauren Salzes $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 8\text{HO}$ darstellt. Janssen, der dieses für das einzige basische Salz hält, was sich immer bilde, wenn man bei der Zersetzung des neutralen Salzes mit Wasser die frei gewordene Säure beseitige, giebt indess nur 6 Aeq. Wasser, wonach es also $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NO}_5 + 6\text{HO}$ ist.

Dieses Salz ist wahrscheinlich identisch mit dem was man erhält, wenn das neutrale Salz mit dem 24fachen Gewichte Wasser angerührt und dann so lange eine höchst verdünnte Natronlauge hinzugefügt wird, bis die Flüssigkeit kaum noch Lackmuspapier röthet.

Wird eine concentrirte Wismuthlösung bei starker Hitze verdampft, so liefert sie zuweilen, nach Becker, weisse krystallinische Rinden, die unter dem Mikroskop dicke sechsseitige Säulen zeigen und der Zusammensetzung $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NO}_5 + 12\text{HO}$ entsprechen, durch kaltes salpetersäurehaltiges Wasser nicht verändert werden, durch heisses aber in Nadeln und Prismen, wahrscheinlich in das eigentliche Magisterium über-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 353; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 389.

gehen und mit reinem Wasser ebenso wie das drittelsaure Salz zu milchiger Suspension zerfällt.

Bei der Einwirkung von heissem salpetersäurehaltigen Wasser auf drittelsaures Salz, oder beim Mischen von krystallisirtem neutralen Salz oder Wismuthlösung mit heissem Wasser, oder wenn der mit kaltem Wasser gebildete Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit erhitzt oder in erhitztes saures Wasser eingebracht wird, bilden sich, nach Becker, kleine kurze Prismen des $\frac{5}{18}$ sauren Salzes $6 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 5\text{NO}_5 + 9\text{HO}$. Janssen hält es für das dem Magisterium analoge Salz mit nur 3 Aeq. Krystallwasser = $11\text{Bi}_2\text{O}_3 + 9\text{NO}_5 + 15\text{HO}$.

Dasselbe ist in Wasser nicht löslich, wird jedoch davon viel schneller als das Magisterium zersetzt; wäscht man es auf dem Filter so lange mit Wasser, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, so hat es sich auf dem Filter in grössere Prismen des viertelsauren Salzes $4\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{NO}_5 + 9\text{HO}$ verwandelt. Janssen giebt demselben die Formel: $[3(5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{NO}_5 + 6\text{HO}) + (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{NO}_5)] + 12\text{HO}$ (vergl. d. Art. Magisterium Bismuthi Bd. V, S. 16).

Salpetersaure Yttererde. Die abgedampfte Lösung liefert nach längerer Zeit grosse farblose Krystalle (Berzelius), bei 50°C . abgedampft und dann rasch abgekühlt liefert sie farblose Blätter (Berlin). Beim Abdampfen erhielt Ekerberg eine strahlige, Klaproth eine schleimige, und Vauquelin bei stärkerem Abdampfen eine honigdicke Masse, die beim Erkalten steinhart wurde. An der Luft zerfliesst es.

Salpetersaures Zinkoxyd: $\text{ZnO} \cdot \text{NO}_5 + 6\text{HO}$ (+ 9HO nach Schindler). Metallisches Zink, Zinkoxyd oder kohlen-saures Zinkoxyd werden leicht von Salpetersäure gelöst, und aus der sehr concentrirten Lösung erhält man wasserhelle, gedrückte, gestreifte vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung. Dieselben besitzen einen scharfen Geschmack, zerfliessen an der Luft, sind leicht löslich in Weingeist und Wasser; schmelzen, nach Pierre, bei 50°C . in ihrem Krystallwasser und geben dasselbe bei 105°C . in einem trockenen Luftstrom vollständig ab. Nach Graham werden bei 100°C . 3 Aeq. Wasser abgegeben, die übrigen 3 Aeq. aber erst, wenn gleichzeitig Salpetersäure anfängt wegzugehen.

Von basischen Salzen hat Schindler zwei dargestellt. Das achtelsaure Salz $8\text{ZnO} \cdot \text{NO}_5 + 2\text{HO}$ entsteht, wenn das neutrale so lange erhitzt wird, dass es beinahe fest wird (Grouville), oder wenn eine Lösung desselben durch eine unzureichende Menge Ammoniak gefällt wird, welcher Niederschlag dann 4HO enthält (Schindler und Grouville).

Das viertelsaure Salz $4\text{ZnO} \cdot \text{NO}_5 + \text{HO}$ entsteht, nach Schindler, wenn das achtelsaure Salz mit einer Lösung des neutralen digerirt wird, wobei dasselbe aufschwillt, weiss wird und nach dem Trocknen sehr locker erscheint.

Gerhardt ¹⁾ hat ein vierfach-basisch-salpetersaures Zinkoxyd, $4\text{ZnO} \cdot \text{NO}_5 + 3\text{HO}$, dargestellt, welches prismatische Nadeln bildet.

Salpetersaures Zinnoxid. Das gewöhnliche Zinnoxidhydrat, aus Zinnchlorid dargestellt, löst sich reichlich in Salpetersäure, und bildet damit eine herb schmeckende Auflösung, welche bei 50°C . fast al-

¹⁾ Journ. d. pharm. [3.] Bd. XII, S. 61, Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 486.

les Oxyd als Hydrat in gallertartigen Klumpen fallen lässt, dasselbe trocknet zu einer wasserhellen Masse ein, und löst sich wieder reichlich in Salpetersäure, wenn es zuvor mit Ammoniak gekocht war. Wird sehr concentrirte Säure angewandt, so scheidet sich das salpetersaure Salz in seidglänzenden Schuppen ab. Enthält die Auflösung des Salzes salpetersaures Ammoniak, so zersetzt sie sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur; bei Abwesenheit des salpetersauren Ammoniaks aber lässt dieselbe, besonders bei grosser Verdünnung, Oxydhydrat fallen, welches auf Zusatz von salpetersaurem Ammoniak wieder verschwindet. Das Metazinnoxydhydrat wird von Salpetersäure nicht gelöst.

Salpetersaures Zinnoxidul entsteht durch Auflösen des Zinnoxiduls oder Zinnoxidulhydrats in sehr verdünnter kalter Salpetersäure; die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen sehr leicht, unter Ausscheidung von Oxydhydrat.

Wird metallisches Zinn in sehr verdünnte kalte Salpetersäure eingetragen, so löst sich dasselbe als Oxydul auf, und zu gleicher Zeit wird durch Zerlegung von Säure und Wasser salpetersaures Ammoniak gebildet. Die Lösung enthält dann sowohl salpetersaures Zinnoxidul als auch salpetersaures Ammoniak, besitzt eine gelbe Farbe, und ist wie die Lösung des reinen salpetersauren Zinnoxiduls durch Erhitzen zersetzbar.

Salpetersaure Zirconerde. Die Auflösung des Zirconerdehydrats in Salpetersäure giebt beim Abdampfen eine gelbe, klebrige, gummiähuliche Masse, welche herb und sauer schmeckt und in der Hitze ihre Säure abgiebt. Das nicht über 100° C. getrocknete Salz löst sich wieder vollständig in Wasser, und diese Lösung kann noch viel Zirconerdehydrat aufnehmen, indem ein in Wasser lösliches basisches Salz entsteht. Daher kann sie auch mit viel Alkali versetzt werden, ehe ein Niederschlag sich bildet. Wird die Lösung des basischen Salzes verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein noch basischeres Salz als gelatinöser Niederschlag aus.

Durch Erhitzen des neutralen Salzes bis über 100° C. wird ebenfalls das in Wasser und Weingeist lösliche basische Salz erhalten.

Untersalpetersäure.

Unvollkommene Salpetersäure, salpetrige Salpetersäure, salpetersaure Salpétrichtsäure, salpetersaures Stickstoffoxyd, früher auch als salpetrige Säure bezeichnet. Formel NO_2 .

Die Untersalpetersäure wird wegen ihres Verhaltens gegen Basen (s. unten), mit denen sie fast immer ein Gemenge von salpetersauren und salpétrigsauren Salzen bildet, sowie in Betreff ihres Verhaltens gegen Wasser vielfach als keine eigenthümliche Säure betrachtet, sondern als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpétriger Säure angesehen, $\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$ ($= 2\text{NO}_2$).

Die Untersalpetersäure entsteht durch Oxydation von Stickoxyd oder durch theilweise Desoxydation von Salpetersäure.

Wird bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffgas mit Stickoxydgas in irgend einem Verhältniss zusammengebracht, unter möglichster Abhaltung von Wasser und Salzbasen, so verbinden sich immer 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoff, um 1 Vol. Untersalpetersäuredampf zu bilden. Dieses ist die Ursache der rothen Dämpfe, die sich immer

bilden, wenn Stickoxydgas mit Luft oder Sauerstoff in Berührung kommt, diese rothen Dämpfe bestehen grösstentheils aus Untersalpetersäuredampf. Auf diesem Wege hat Dulong die flüssige und Péligot später die starre Säure dargestellt.

Dulong leitete die Gase (4 Vol. Stickoxydgas und 2 Vol. Sauerstoff) gemengt durch eine auf -20° C. abgekühlte Röhre, in welcher sich die Untersalpetersäure als eine grünliche Flüssigkeit, welche beim Umgiessen sich gelb färbte, ansammelte. Péligot leitete die Gase zuerst über Vitriolöl, hierauf durch eine mit frisch geschmolzenen Kalistücken gefüllte Röhre und dann in einen langhalsigen, sorgfältig getrockneten, auf -15° bis 20° C. abgekühlten Kolben und erhielt so farblose Krystalle. Sobald das Kali einige Zeit gedient hat, entwässert es die Gase nicht mehr vollständig und es zerfliessen deshalb im Verlauf der Operation die Krystalle zu einer grünlichen Flüssigkeit, die bei etwas überschüssigem Sauerstoffgas immer dunkler grün und flüchtiger wird.

Die Salpetersäure zerfällt bei höherer Temperatur bekanntlich in Untersalpetersäure und Sauerstoff, und diesen Umstand benutzend, stellt Gay-Lussac die Säure aus dem salpetersauren Bleioxyd dar. Dieses Salz entlässt bei anfangender Glühhitze alle Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_5 = \text{PbO} + \text{O} + \text{NO}_4$. Zur Gewinnung der Untersalpetersäure giebt man das gepulverte und wohl getrocknete Salz entweder in eine Retorte von strengflüssigem Glas oder in eine Verbrennungsröhre, verbindet damit eine U-förmige Röhre, die durch eine Kältemischung abgekühlt wird, und erhitzt nun das Salz allmählig bis zur Zerlegung. Nach Péligot erhält man eine flüssige Untersalpetersäure, wenn etwas Wasser vorhanden war, dagegen ein festes Product, wenn dieses nicht der Fall gewesen. Da gewöhnlich zuerst eine wasserhaltende grünliche Flüssigkeit übergeht, so empfiehlt Péligot die Vorlage zu wechseln, wodurch man eine reichliche Menge wasserfreier krystallisirter Säure erhält.

Die rothe rauchende Salpetersäure, welche ein Gemenge aus Untersalpetersäure und Salpetersäurehydrat ist, giebt beim gelinden Erwärmen in einer Retorte Dämpfe, welche, in einer stark erkälten Vorlage verdichtet, sich in zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten trennen. Die untere ist, nach Mitscherlich, eine Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat, während die obere eine salpetersäurehaltige Untersalpetersäure darstellt. Durch gelindes Erwärmen kann diese obere Schicht abdestillirt werden. Werden hierauf durch wiederholte fractionirte Destillation die letzten Antheile von Salpetersäure entfernt, so erhält man, nach Fritzsche, in einer auf -20° C. erkälten Röhre die krystallisirte Verbindung.

Stickoxydgas in Salpetersäure geleitet, erzeugt unter gewissen Bedingungen bald salpetrige Säure, bald Untersalpetersäure. Es wirkt nicht auf Salpetersäure von 1,15 specif. Gewicht; mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht färbt es sich blau, auf Säure von 1,35 specif. Gewicht einwirkend, wird eine grüne, auf Säure von 1,45 specif. Gewicht wirkend eine gelbe, und mit Säure von noch höherm specif. Gewicht eine braun gefärbte Flüssigkeit erzeugt. Die gelb und braun gefärbten Flüssigkeiten enthalten Untersalpetersäure $\text{NO}_2 + 2\text{NO}_5 = 3\text{NO}_4$, die blaue Säure enthält salpetrige Säure ($2\text{NO}_2 + \text{NO}_5 = 3\text{NO}_3$) und in der grünen Flüssigkeit ist sowohl Untersalpetersäure als auch salpetrige Säure vorhanden.

Die reine Untersalpetersäure krystallisirt bei -20°C . in farblosen Säulen, und schmilzt nach Péligré schon bei -9°C ., nach Fritzsche bei (+ oder -?) $13,5^{\circ}\text{C}$. Die geschmolzene Säure gefriert, nach Péligré, noch nicht bei -16°C ., sondern erst bei -30°C ., weil sich eine Spur Salpetersäure erzeugt hat, und durch diese wird, nach Fritzsche, während des Erkaltens eine Trübung der Flüssigkeit veranlasst. Die tropfbare Säure besitzt, nach Dulong, ein specif. Gewicht von 1,451, sie ist bei -20°C . farblos, bei -10°C . fast farblos, bei 0° bis 10° blassgelb, wird bei höherer Temperatur immer dunkler und siedet nach Dulong bei 28°C . bei 0,76 Meter Luftdruck, nach Gay-Lussac bei 26°C . und nach Péligré constant bei 22°C . Die Säure wirkt sehr ätzend und färbt wie die Salpetersäure stickstoffhaltige Körper gelb; sie bildet einen dunkelgelbrothen Dampf, welcher bei niedrigerer Temperatur blässer, beim Erwärmen dunkler erscheint, besitzt einen eigenthümlichen süßlich scharfen Geruch, wirkt eingeathmet sehr nachtheilig und erzeugt, nach Brewster, in dem Spectrum eines durch ihn gehenden Lichtstrahles viele dunkle Linien.

In mässiger Glühhitze soll der Dampf der Untersalpetersäure nicht zersetzt werden (Graham). Leicht oxydirbare Körper wie Phosphor, Kalium und Natrium werden in dem Dampf schnell oxydirt, die beiden ersten Körper sogar unter Feuererscheinung. Kupfer, Zinn und Quecksilber wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzend auf den Dampf ein, und wird derselbe durch eine Röhre geleitet, worin Kupfer oder Eisen glüht, so erhält man Stickgas und Metalloxyd.

Durch Wasser wird die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd oder salpetrige Säure umgewandelt. Diese Zersetzung beruht wahrscheinlich darauf, dass das Wasser nur sehr schwache Affinität gegen die Untersalpetersäure, dagegen eine sehr grosse gegen die Salpetersäure besitzt. Es entsteht hierbei um so mehr salpetrige Säure und um so weniger Stickoxyd, je niedriger die Temperatur und je weniger die Wassermenge beträgt. Allein wenn auch in der Kälte vorzugsweise salpetrige Säure erzeugt wurde, so kann diese nachher beim Erhitzen oder beim Einbringen von Körpern, welche die Bildung von Gasblasen begünstigen — wie eckige Glasstückchen etc. — in Salpetersäure und Stickoxyd zerfallen: $3\text{NO}_2 = \text{NO}_5 + 2\text{NO}$. Wird Stickoxydgas in Untersalpetersäure geleitet, so tritt eine Farbenveränderung ein, welche schon früher (S. 144) besprochen ist, die Flüssigkeit färbt sich, indem sich salpetrige Säure bildet.

Untersalpetersäure Salze. Die Untersalpetersäure scheint mit den meisten Basen keine Salze zu bilden, wenigstens erleidet sie häufig durch dieselben eine ähnliche Zersetzung wie durch Wasser. So erzeugt z. B. concentrirtes wässriges Kali mit der wässrigen Säure unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaures und salpetrigsaures Kali (Gay-Lussac, Dulong). Einige von Péligré durch Einwirkung von metallischem Blei auf salpetersaures Bleioxyd entstehende Salze können als basisch-untersalpetersäure Salze betrachtet werden, natürlich aber auch als Doppelsalze von salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz, in welche beiden Salze die Verbindungen in der That auch leicht zerfallen.

Basisch-untersalpetersaures Bleioxyd: $1) 2\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + \text{HO}$ (oder $2\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 2\text{PbO} \cdot \text{NO} + 2\text{HO}$) Péligré, Bromeis. Wird eine Auflösung von 100 Thln. neutralem salpetersauren Blei

oxyd in 15 bis 20 Thln. Wasser mit 63 Thln. sehr fein gepulverten Blei versetzt und die Mischung mehrere Stunden lang auf der Temperatur zwischen 60° bis 70° C. erhalten, so schießen beim Erkalten der gelben Lösung strohgelbe glänzende Blättchen (rectanguläre Prismen mit rhombischer Pyramide) oder Nadeln an; das Salz reagirt alkalisch, schmeckt schwach süß und schrumpfend (Chevreul) und zeigt zwei Achsen doppelter Strahlenbrechung. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es, nach Th. Bromeis, 85 Thle. Wasser, bei 25° C. 80 Thle. und 10,6 Thle. kochenden Wassers zur Lösung, die gelbe Lösung wird durch Kohlensäure getrübt.

Bei 85° C. beginnt das Salz sich zu zersetzen, bei höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser unter Aufblähen (Bromeis). Nach Berzelius schmilzt es nicht, sondern entwickelt beim Erwärmen wässrige Säure und rothe Dämpfe. In allmählig zugefügter concentrirter Essigsäure ist es ohne Zersetzung löslich und eine solche Lösung von 100 Thln. Salz kann noch 44 Thle. Bleihyperoxyd auflösen, die Flüssigkeit wird hierbei entfärbt (wahrscheinlich indem sich die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt). Durch Barytwasser wird das Salz in salpetrigsauren und salpetersauren Baryt verwandelt (Péligot).

Die Bildung der Verbindung lässt sich durch folgende Gleichung erklären: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + \text{Pb} + \text{HO} = 2\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + \text{HO}$. Wenn also nur dieses Salz entsteht, so darf keine Gasentwicklung stattfinden, und in der That tritt kein Stickstoffoxydgas auf, wenn man die Operation so leitet, dass die angegebene Temperatur nicht überschritten wird.

Proust, der diese Verbindung zuerst darstellte, betrachtete dieselbe als salpetersaures Bleisuboxyd, und Berzelius sah dieselbe als halb-salpetrigsaures Bleioxyd an.

2) $4\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 3\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 3\text{HO}$. Als Th. Bromeis die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mehrere Tage hindurch über einem grossen Ueberschuss von Blei kochte, erhielt derselbe einzelne harte, hellziegelrothe rhombische Krystalle, welche die angegebene Zusammensetzung besaßen.

3) $7\text{PbO} \cdot 2\text{NO}_2 + 3\text{HO}$ Péligot, Bromeis. ($3\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 4\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 3\text{HO}$). Wird die Lösung des von Proust dargestellten Salzes $2\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + \text{HO}$ mit Blei gekocht oder das neutrale salpetersaure Bleioxyd in verdünnter Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. metallischem Eisen im Sieden erhalten, so entsteht unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas eine gelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten schwere, harte orangerothe Krystalle von der angegebenen Zusammensetzung sich absetzen. Dieselben bedürfen, nach Péligot, 1250 Thle. kaltes und 34 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, 100 Thle. derselben in Essigsäure gelöst, können noch 27 Thle. Bleisuperoxyd aufnehmen. Bei der Zersetzung durch Barytwasser erhält man ebenfalls salpetersauren und salpetrigsauren Baryt.

Bromeis erhielt einmal, als er das Salz darstellen wollte, ein anderes gleichfalls orangerothes aber glänzenderes Salz, von der Zusammensetzung $3\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 4\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + 3\text{HO}$.

Salpetrige Säure.

Untersalpetrige Säure. *Acide hyponitreuse, Ac. azoteux*. Formel: NO_2 . Die salpetrige Säure, die lange mit der Untersalpetersäure

verwechselt wurde, ist (1816) von Dulong entdeckt und in neuerer Zeit der Gegenstand ausführlicher Untersuchung, besonders von Fritzsche und Péligot, gewesen.

Die Säure verdankt namentlich zwei Quellen ihre Entstehung, sie bildet sich nämlich entweder aus den niederen, oder aus den höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. Von den niederen Oxydationsstufen ist es das Stickstoffoxyd, welches unter gewissen Umständen sich zu salpetriger Säure oxydirt. So sind z. B. in einem Gemenge von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff der Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss vorhanden, dass sie salpetrige Säure bilden können. Dulong, der dieses Gemenge der beiden Gase durch eine U-förmige, auf -20° C. abgekühlte Röhre leitete, erhielt eine grüne, sehr flüchtige Flüssigkeit, also nicht reine salpetrige Säure, sondern ein Gemenge aus dieser und Untersalpetersäure. Nach den Beobachtungen von Gay-Lussac wird Stickoxyd, ein Vierteljahr lang mit concentrirtem wässerigen Kali in Berührung gelassen, in der Weise zersetzt, dass sich $\frac{1}{4}$ Maass Stickoxydul bildet, und die entstandene salpetrige Säure sich sofort mit dem Kali vereinigt.

Wird getrocknetes Stickoxydgas mit wasserfreier Untersalpetersäure in der Kälte behandelt, so färbt sich dieselbe, nach Péligot, grün, unter Entweichen von Dämpfen, die sich in einer erkälteten Röhre zu einer äusserst flüchtigen, bläulichgrünen Flüssigkeit verdichteten ($\text{NO}_2 + \text{NO}_4$ geben 2NO_3). Die Zersetzung ist jedoch, wie aus der Farbe der Flüssigkeit hervorgeht, nicht vollständig. Ebenso kann durch Einleiten von gewaschenem Stickoxyd in verdünnte Salpetersäure salpetrige Säure erhalten werden. Es bildet sich hierbei eine blaue Flüssigkeit, welche als eine Auflösung von salpetriger Säure in Salpetersäure zu betrachten ist, und aus welcher, nach Fritzsche, durch Destillation eine geringe Menge salpetriger Säure als tiefblaue Flüssigkeit resultirt.

Die salpetrige Säure findet sich auch unter den dampfförmigen Zersetzungsproducten, die sich bei der Behandlung von 1 Thl. Stärkmehl und 8 Thln. Salpetersäure bilden. Lässt man diese Producte, um sie zunächst zu trocknen, durch eine mehrere Fuss lange Chlorcalciumröhre und dann durch eine auf -20° C. erkältete U-förmige Röhre gehen, so sammelt sich in dieser eine bei starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temperatur grüne Flüssigkeit (Liebig). Péligot erhielt durch wiederholte Rectification derselben, eine bei -2° C. siedende, dunkelgrüne Flüssigkeit, die bei der Analyse einen Gehalt von 33 Proc. Stickstoff ergab, also ein Gemenge aus Untersalpetersäure und salpetriger Säure darstellte. Vielleicht bilden sich bei der Einwirkung von Stärkmehl auf Salpetersäure Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd, welche sich dann unvollständig zu salpetriger Säure umsetzen.

Fritzsche ¹⁾ erhielt durch vorsichtige Destillation und Condensation der übergelassenen Producte von grossen Mengen concentrirter Salpetersäure, welche in einer galvanischen Batterie angewandt worden war und in Folge davon eine blaue Färbung besass, ein dunkelgrünes Destillat, also ein Gemenge aus Untersalpetersäure und salpe-

¹⁾ Petersb. Acad. Bull. Bd. IX, S. 198; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 86; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 322.

triger Säure, und aus diesem, durch mehrmalige Rectification bei möglichst niedriger Temperatur eine rein indigblaue Flüssigkeit. Die Analyse ergab, dass dieselbe mindestens bis zu 93,4 Proc. aus salpetriger Säure bestand, und Fritzsche ist der Ansicht, dass die auf diese Art erhaltene tiefblaue Flüssigkeit die salpetrige Säure in so reinem Zustande darstelle, als diese nur zu erhalten sei, und erklärt derselbe den Verlust durch die hier unvermeidlichen Versuchsfehler.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Säure bedient man sich, nach Fritzsche, am besten des folgenden Verfahrens.

Man erwärme rothe rauchende Salpetersäure, rectificire das Destillat bei höchst gelinder Wärme und fange die Producte in einer stark erkälteten Röhre auf, so wird man eine Flüssigkeit erhalten, welche vorzugsweise aus Untersalpetersäure besteht. Zu 92 Thln. (2 Aeq.) dieser auf -20° C. abgekühlten Flüssigkeit setze man 45 Thle. (5 Aeq.) Wasser in der Weise zu, dass das Wasser, durch eine ausgezogene Glasröhre fließend, nur tropfenweise in die stark bewegte Flüssigkeit fällt. Es bilden sich hierbei zwei nicht mischbare Schichten, eine obere grasgrüne und eine untere fast undurchsichtig erscheinende blaugrüne. Die untere Schicht ist vorzugsweise salpetrige Säure, die obere eine Auflösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäurehydrat. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen: $2\text{NO}_3 + 5\text{HO} = \text{HO}.\text{NO}_3 + 4\text{HO} + \text{NO}_2$. Werden diese beiden Schichten nun in ein Wasserbad gebracht, so fängt die untere schon bei 0° C. an zu sieden, und es verdichtet sich unter beständigem Steigen des Siedepunktes in der stark erkälteten Vorlage eine rein indigblaue Flüssigkeit, während Stickoxydgas in reichlicher Menge entweicht. Die blaue Flüssigkeit besteht vorzugsweise aus salpetriger Säure, welche bei dem Versuche, sie nochmals zu destilliren, nur theilweise unzersetzt übergeht, indem ein grosser Theil derselben unter Auftreten von Stickstoffoxydgas zerlegt wird (2NO_3 geben $\text{NO}_2 + \text{NO}_2$). Durch diese Zersetzung ist auch das Auftreten von Stickstoffoxyd bei der obenerwähnten Destillation der beiden Flüssigkeitsschichten erklärt.

Die so erhaltene salpetrige Säure ist eine tief indigblaue, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche rothbraune Dämpfe ausstösst, schon unter 0° vielleicht selbst schon unter -10° C. siedet und in Wasser von 0° ziemlich löslich ist, die Auflösung ist schwach bläulich gefärbt und entwickelt bei der geringsten Erwärmung Stickstoffoxydgas ($3\text{NO}_3 + \text{HO}$ geben $\text{NO}_2 + 2\text{NO}_2 + \text{HO}$). Beim Kochen der Säure erhöht sich der Siedepunkt bis zu 28° C. und wird die Säure grösstentheils in Stickstoffoxydgas und Untersalpetersäure zerlegt. Diese Zersetzung beruht nach Fritzsche, der die Untersalpetersäure als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure betrachtet, auf der Neigung der Säure mit Salpetersäure die Verbindung $\text{NO}_3.\text{NO}_3$ einzugehen ($4\text{NO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{NO}_3.\text{NO}_3$). In Verbindung mit Wasser als Hydrat scheint die salpetrige Säure nicht bestehen zu können; wenigstens ist der Einwand von H. Reinsch, dass die von Fritzsche dargestellte Säure vielleicht nur das Hydrat der salpetrigen Säure sei, dadurch entkräftet, dass die Analyse einen Gehalt von mindestens 93,4 Proc. wasserfreier Säure ergab; das Hydrat $\text{HO}.\text{NO}_3$ würde nur 83,5 Proc. Säure enthalten.

Salpetrigsaure Salze. Die salpetrigsauren Salze können auf verschiedene Weise dargestellt werden. Dieselben sind mit wenigen Ausnahmen (z. B. Silbersalz) in Wasser löslich, sie sind theils farblos, theils gelb und meistens krystallisirbar. In der Hitze verpuffen sie mit brennbaren Körpern, für sich erhitzt entwickeln dieselben ihre Säure in Gestalt von Stickgas und Sauerstoffgas. Ihre wässerige Auflösung längere Zeit gekocht, wird allmählig unter Entweichung von Stickoxydgas in Salpetersäuresalz umgewandelt. Die Säure ist aus denselben nicht unzersetzt durch stärkere Säuren abzusecheiden, indem dieselbe im Moment des Freiwerdens zerlegt wird in Salpetersäure und Stickoxyd, welches durch Wiederoxydation die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure bildet. Nicht nur die starken Säuren, wie Schwefelsäure, bewirken diese Zerlegung, sondern dieselbe wird auch durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, eingeleitet. Aus Chlorgold und aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fallen sie das Metall, aus Manganoxydul oder Eisenoxydulsalzen schlagen sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd das Manganoxyd oder Eisenoxyd nieder (Fischer). Mit Vitriolöl, dem etwas Eisenvitriollösung zugefügt ist, geben sie eine dunkelrothe Färbung.

Die salpetrigsauren Salze entstehen zuweilen, wenn die salpetersauren Salze stark erhitzt werden. So bildet sich beim Glühen aus salpetersaurem Kali oder Natron unter Entwicklung von Sauerstoff salpetrigsaures Salz, immer aber gemengt mit Salpetersäuresalz und freiem Alkali. Aehnlich verhalten sich salpetersaurer Baryt, Strontian und einige andere salpetersaure Salze. Wird die Lösung einer solchen geschmolzenen Masse, aus salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz mit freiem Alkali bestehend, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so fällt das schwerlösliche salpetrigsaure Silberoxyd nieder und kann durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Aus diesem Salze lassen sich durch Wechselerzersetzung mit den Chloriden der Metalle die entsprechenden salpetrigsauren Salze darstellen. So geben z. B. salpetrigsaures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{NO}_2$, mit einer Auflösung von Chlorkalcium, CaCl , zusammengerieben, unlösliches Chlorsilber, AgCl , und gelösten salpetrigsauren Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{NO}_2$.

Auch durch Kochen des salpetersauren Salzes mit einem Ueberschuss der Base wird das salpetrigsaure Salz erhalten, so namentlich aus dem salpetersauren Bleioxyd durch Kochen mit metallischem Blei (Bleispäne) das basisch salpetrigsaure Bleioxyd, $4\text{PbO} \cdot \text{NO}_2 + \text{HO}$, aus welchem man dann durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Kohlensäuregas 3 Aeq. Bleioxyd entfernen, also das neutrale Salz gewinnen kann.

Auch durch höhere Oxydation der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs können salpetrigsaure Salze erhalten werden. So entsteht z. B. salpetrigsaures Kali, wenn man durch wässriges Kali ein Gemenge von 1 Maass Sauerstoff mit 4 Maass Stickoxydgas leitet (Gay-Lussac). Werden die bei der Destillation der rothen rauchenden Salpetersäure entweichenden Dämpfe (vorzugsweise Untersalpetersäure) in Kali oder Natronlauge geleitet, bis diese neutralisirt ist, so erhält man eine Auflösung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali, aus welcher durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das salpetrigsaure Silberoxyd gefällt und abgeschieden werden kann. Hatte man statt Natron- oder Kalilösung eine Barytlösung angewandt, so erhält

man salpetersauren und salpetrigsauren Baryt, welche leicht durch Krystallisation zu trennen sind (Fritzsche). Ebenso können beträchtliche Mengen salpetrigsaurer Salze erhalten werden, wenn man die rothen Dämpfe, welche beim Erwärmen von Stärkmehl und Salpetersäure auftreten, mit Wasser und Basen zusammenbringt.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.NO_2$, salpetrigsaurer Aether. Früher als Salpeteräther, Salpeternaphta bezeichnet. Die Verbindung der salpetrigen Säure mit Aethyloxyd ist schon im Jahre 1681 durch Kunkel aufgefunden, gerieth dann in Vergessenheit, wurde 60 Jahre später noch einmal entdeckt, ihre Zusammensetzung ist aber erst von Dumas und Boullay festgestellt worden.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd entsteht direct bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohol und stellt eine schwach gelblich gefärbte, sehr flüchtige, angenehm riechende und eigenthümlich stechend schmeckende Flüssigkeit dar, deren specif. Gewicht 0,947 ist, sie siedet bei $15^{\circ} C.$, (bei $16,4^{\circ} C.$, Liebig), erzeugt beim Verdunsten eine starke Temperaturerniedrigung, ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit heller weisser Flamme. Mit Alkohol ist dasselbe in allen Verhältnissen mischbar und wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt, Wasser allein nimmt dasselbe nur in geringer Quantität ($\frac{1}{48}$) auf.

Die Darstellung des Salpeteräthers ist der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, und existiren darüber eine grosse Menge Vorschriften, von denen jedoch namentlich die, welche denselben durch Destillation von Salpetersäure und Alkohol darstellen, ein unreines Product liefern.

Die folgende, von Black angegebene und von Berzelius mit vielem Erfolg angewandte Darstellungsweise soll ein nur wenig verunreinigtes salpetrigsaures Aethyloxyd liefern. Man bringt in eine cylindrische Flasche, die wenigstens dreimal so hoch als breit ist, 9 Thle. 90procentigen Alkohol, giesst hierauf mittelst einer Trichterröhre mit feiner Oeffnung, die bis auf den Boden der Flasche reicht, 4 Thle. destillirtes Wasser, und hierauf durch dieselbe Röhre 8 Thle. concentrirte rauchende Salpetersäure. Wenn man vorsichtig eingiesst, so erhält man so drei getrennte Schichten, die die Flasche bis zu ungefähr $\frac{4}{5}$ ihres Inhaltes anfüllen und von denen die obere Alkohol, die mittlere Wasser und die untere Säure ist.

Man stellt das Ganze nun an einen Ort, dessen Wärme die Temperatur von $15^{\circ} C.$ nicht überschreitet und überlässt sie dann, ohne sie weiter zu bewegen, 2 bis 3 Tage sich selbst. Indem sich die Säure und der Alkohol in dem Wasser allmählig begegnen, wird dieses gelinde getrübt, dann blau und gelb gefärbt und zuletzt wieder klar und farblos, zugleich wird zuerst Kohlensäure und dann Stickoxydgas entwickelt, durch welche Gasentwicklung ein eigenthümlich klingender Ton entsteht. Zu Ende der Operation tritt auch etwas Stickoxydul auf. Da diese Gase eine beträchtliche Menge Salpeteräther mit fortnehmen, so leitet man dieselben durch eine gebogene feine Glasröhre, welche man gleich anfangs mit einem gut schliessenden Kork auf der Flasche befestigt hat, in Alkohol, der den Salpeteräther aufnimmt und daher vortheilhaft zur Darstellung einer neuen Menge verwandt werden kann. Zuletzt hat man nur noch zwei Schichten, eine untere farblose, welche saures Wasser ist, und eine obere gelbliche, aus salpetrig-

saurem Aethyloxyd bestehend. Dieselbe ist abzunehmen und weiter zu reinigen (siehe unten).

Reinen Salpeteräther erhält man, nach Liebig, in reichlicher Menge, wenn man salpetrigsaures Gas in kalten Alkohol einleitet. Man entwickelt das salpetrigsaure Gas aus Stärkmehl und Salpetersäure und leitet dasselbe durch eine gut abgekühlte Röhre bis auf den Boden einer abgekühlten Woulff'schen Flasche, in der sich eine Mischung von 2 Thln. 85procentigen Alkohol und 1 Thl. Wasser befindet. Der zweite Tubulus steht durch eine kurze Glasröhre mit einem Kühlapparat in Verbindung, der durch Eiswasser gut abgekühlt wird. Die salpetrige Säure bildet mit dem Aethyloxyd des Alkohols salpetrigsaures Aethyloxyd, welches sich verflüchtigt und aus der gut abgekühlten Röhre des Kühlapparats in beständigem Strome ausfließt. Jede Erwärmung ist zu vermeiden, wenn das Product reiner Salpeteräther sein soll.

Nach J. Grant ¹⁾ erhält man den Aether auch, wenn man Stärkmehl mit Weingeist mengt, Salpetersäure hinzusetzt und wenn nöthig schwach erwärmt.

E. Kopp hat gefunden, dass man reinen (namentlich aldehydfreien) Salpeteräther erhält, wenn man gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure mit feinen Kupferdrehspänen in eine Retorte bringt und die Producte durch einen gut abgekühlten Kühlapparat gehen lässt. Die Einwirkung sei selbst bei grossen Mengen niemals stürmisch und ein Erwärmen fast nicht nöthig. Das Kupfer oxydirt sich hierbei auf Kosten der Salpetersäure, die zu salpetriger Säure wird und diese im *status nascens* vereinigt sich sofort mit dem Aethyloxyd des Alkohols.

Jonas ²⁾ fand, dass man sich ebenso gut der Eisendrehspäne bedienen kann, und dass auch bei dieser Darstellung die Zerlegung ohne Anwendung äusserer Wärme vor sich geht und man einen fast säurefreien Salpeteräther erhält.

Das unreine salpetrigsaure Aethyloxyd wird durch Schütteln mit Wasser und wenn Aldehyd oder freie Säure darin enthalten sind, auch mit verdünnter Kalilauge gereinigt, hierauf über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über trockenem salpetersauren Kalk rectificirt, oder man lässt seinen Dampf zuerst durch Wasser, hierauf durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre und endlich durch einen gut erkalteten Kühlapparat streichen.

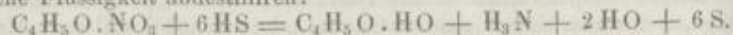
Die Gegenwart von Aldehyd in dem Salpeteräther, von welchem er schwierig zu trennen ist, giebt sich durch eine Bräunung mit alkoholischer Kalilauge zu erkennen.

Von wässriger Kalilauge wird diese Aetherart nur langsam angegriffen. Selbst damit geschüttelt oder mehrere Stunden lang in Berührung gelassen, wird sein Volumen nicht merklich vermindert. Alkoholische Kalilauge dagegen erzeugt damit salpetrigsaures Kali. Der Dampf des salpetrigsauren Aethyloxyds durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickgas, Blausäure und noch mehrere Producte. Schwefelwasserstoff wirkt, nach E. Kopp ³⁾, rasch und

¹⁾ Pharm. Journ. Trans. X, S. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 282; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 468. — ²⁾ Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXII, S. 9; Pharm. Centralbl. 1850, S. 479; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 468.

³⁾ Quésnéville, Revue scientifique T. XXVII, p. 273; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 689.

heftig auf dasselbe ein; wie Hunt bestätigt, schlägt sich Schwefel nieder, und aus der überstehenden Flüssigkeit lässt sich eine ammoniakalische Flüssigkeit abdestilliren:



Mit Wasserstoff im *status nascens* (Zink und Salzsäure) bei 0° C. zusammengebracht, wird der Aether zersetzt unter Bildung von Ammoniak und Aethylamin (Geuther).

In hermetisch verschlossenen Gefäßen erleidet der Salpeteräther, besonders aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, allmählig eine Zersetzung unter Freiwerden von Säure und Stickoxydgas, wodurch dann eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gebräunt wird. Daher zersprengt derselbe leicht die Gefäße, in denen man ihn aufbewahrt, und es ist deshalb gut, ihn in starke Glasflaschen, welche nicht mehr als eine Unze fassen, zu füllen und an einem kühlen Orte aufzubewahren. Diese Zersetzung scheint in einem ganz reinen Product nicht so leicht stattzufinden.

Unreines salpetrigsaures Aethyloxyd mit Weingeist verdünnt, ist der sogenannte Salpeteräther-Weingeist oder versüsster Salpetergeist (s. d. S. 125).

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3 + 2\text{HO}$. Man erhält eine Lösung desselben durch Zusammenreiben von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Salmiak und Wasser oder durch Zersetzung von salpetrigsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Ammoniak. Aus den so gewonnenen Lösungen kann der Rückhalt an Metall (in Folge der Bildung von Doppelsalzen) durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Millon¹⁾ bereitet sich eine Lösung dieses Salzes, indem er die bei der Destillation von salpetersaurem Bleioxyd sich entwickelnden Dämpfe in Ammoniakflüssigkeit, welche durch eine Kältemischung abgekühlt wird, leitet. Beim Verdunsten der Lösung über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur wird das trockene Salz erhalten. Millon liess seine Lösung über Aetzkalk in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre verdunsten, wobei das salpetrigsaure Ammoniak zuerst krystallisirt. Schönbein²⁾ hat gefunden, dass, wenn Platinmohr mit Ammoniak benetzt der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wird, sehr bald salpetrigsaures Ammoniak sich bildet, welches mit Wasser ausgezogen werden kann. Wöhler und Tuttle fanden, dass Kupfer ebenfalls diese Oxydation des Ammoniaks auf verschiedenem Wege bewirkt. Das Salz bildet eine undeutliche Krystallmasse oder, nach N. W. Fischer³⁾, nadelförmige Krystalle, die luftbeständig sind, beim Erhitzen für sich aber in Wasser und Stickgas zerfallen. Ihre wässrige Lösung wird schon bei 50° C. in gleicher Weise zersetzt ($\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{NO}_3 = 4\text{HO} + 2\text{N}$). Millon beobachtete, dass diese Zersetzung besonders dann schnell vor sich geht, wenn man der Lösung einen Tropfen Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure zusetzt, dass dagegen der Zusatz von Ammoniak die Zersetzung hindert.

Salpetrigsaures Amyloxyd: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NO}_3$. Diese von Ballard 1844 entdeckte Aetherart ist eine schwach gelbliche, beim jedes-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 255; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 384. — ²⁾ Berl. Acad. 1856, S. 580. — ³⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 115. Im Ausz.: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 224; Jahresber. 1847 u. 1848, S. 384.

maligen Erwärmen sich dunkelfärbende Flüssigkeit, von dem salpetrigsauren Aethoxyd ähnlichem Geruch und 0,877 specif. Gewicht, siedet nach Balard bei 96° C., nach Rieker¹⁾ bei 91° C.; sein Dampf besitzt eine röthlich gelbe Farbe, und wenn derselbe eingeathmet wird, bewirkt er heftige Kopfschmerzen.

Am reinsten erhält man den Aether durch Einleiten von salpetriger Säure in Amyloxydhydrat, welches in einer erhitzten Retorte sich befindet, und Auffangen der flüchtigen Producte. Durch fractionirte Rectification des Destillats (eine Mischung von Amyloxydhydrat und salpetrigsaurem Amyloxyd) und besonderes Auffangen des bei 96° C. übergehenden, erhält man leicht einen ziemlich reinen Aether.

Alkoholische Kalilösung zersetzt denselben rasch in salpetrigsaures Kali und wahrscheinlich in Amyloxyd-Aethoxyd, wässeriges Kali dagegen wirkt nur langsam darauf ein. Wird der Aether auf schmelzendes Kali getropft, so findet anfangs eine Entflammung statt, und es wird valeriansaures Kali gebildet. Beim Erwärmen mit in Wasser suspendirtem Bleisuperoxyd zerlegt er sich, nach Rieker, in Amyloxydhydrat, salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

Salpetrigsaurer Baryt: $BaO \cdot NO_2 + HO$. Man glühe salpetersauren Baryt gelinde und nicht zu lange, damit nicht zu viel freier Baryt entstehe, löse den Rückstand in Wasser, fälle den freien Baryt mit Kohlensäure, dampfe ab, löse wieder in Wasser, filtrire vom ungelösten kohlensauren Baryt ab und dampfe zur Krystallisation ab (Hess). Fischer glüht den salpetersauren Baryt, löst den Rückstand, fällt den freien Baryt mit Kohlensäure, den salpetersauren aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Weingeist und lässt dann krystallisiren. Fritzsche leitet die aus rauchender Salpetersäure durch Erhitzen entwickelten Dämpfe in Barytwasser, dampft ab, zieht die trockene Masse (eine Mischung aus salpetersaurem und salpetrigsaurem Baryt) mit wenig Wasser aus, welches den salpetersauren Baryt zurücklässt und dampft die Lösung ab.

Das so dargestellte Salz ist luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich, und soll, nach Fischer, zwei Krystallisationsformen zeigen, entweder bilde es regulär hexagonale, nadelförmige Prismen oder dicke rhombische Prismen von $71\frac{3}{4}^{\circ}$.

Salpetrigsaures Bleioxyd. a) Viertelsaures: $4PbO \cdot NO_2 + HO$ (Berzelius). Man kocht in einem langhalsigen Kolben ungefähr 12 Stunden lang eine Mischung von 1 Thl. einfach salpetersaurem Bleioxyd mit $1\frac{1}{2}$ Thln. oder mehr Blei und ungefähr 50 Thln. Wasser, filtrirt und kühlt zum Krystallisiren ab. Das Salz bildet, nach Chevreul, blass fleischrothe, seidenglänzende, zu Sternen vereinigte Nadeln; bei raschem Abkühlen der Lösung auch ein weisses Pulver (Péligot). Th. Bromeis²⁾ erhielt dasselbe ausserdem noch von hellgrünbrauner Farbe. In trockenem Zustande ist dasselbe luftbeständig, verliert sein Wasser erst über 100° C. (Péligot), wobei schon etwas Säure mit weggeht (Chevreul), beim Glühen wird alle Säure ohne Schmelzung ausgetrieben (Berzelius). Es reagirt stark alkalisch und löst sich nach Chevreul in 33 Thln., nach Péligot in 34,5 Thln. kochenden Wassers auf, von kaltem Wasser bedarf es nach Péligot 1250 Thle., nach Chevreul 148 Thle. von 25° C. zur Lösung. Es ist in concen-

¹⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 699. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 38; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 278.

trirter Essigsäure löslich und man erhält, wenn man die Essigsäure allmählig zusetzt, also alle Erhitzung vermeidet, ohne Gasentwicklung eine gelbe Flüssigkeit. Die essigsaurer Lösung von 100 Thln. Salz nimmt noch 49,5 Thle. Bleisuperoxyd auf.

b. Drittelsaures Salz: $3 \text{PbO} \cdot \text{NO}_3$. Dieses Salz, dessen Existenz von Péligot nicht angenommen ist, entsteht, nach Th. Bromeis, immer, wenn man das orangerothe Salz 7PbO , $2 \text{NO}_4 + 3 \text{HO}$ (siehe unten) einige Stunden lang über Blei kocht; es setzt sich dasselbe dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit an die Wandungen in kleinen, meist zu concentrischen Gruppen vereinigten Krystallnadeln ab, welche bald feuerrothe, bald grüne Farbe besitzen, in beiden Fällen aber gleich zusammengesetzt sind.

c. Halbsaures Salz: $2 \text{PbO} \cdot \text{NO}_3 + \text{HO}$. Eine geringe Menge dieser Verbindung bildet sich, nach Bromeis, wenn das Salz $2 \text{PbO} \cdot \text{NO}_4 + \text{HO}$ (s. S. 181) über Blei einige Zeit lang gekocht wird, es setzen sich dann auf den Krystallen des gelben Salzes lange goldgelbe Nadeln (zwillingsartig verwachsene rechteckige Prismen mit rhombischen Pyramiden) ab.

d. Neutrales Salz: $\text{PbO} \cdot \text{NO}_3$. Wird durch die Lösung des viertelsauren Salzes in heissem Wasser ein Strom Kohlensäuregas geleitet, so fallen, nach Péligot, $\frac{3}{4}$ der Base als kohlen-saures Salz nieder, und man erhält eine gelbe Lösung, welche freiwillig oder im Vacuum verdunstet, gelbe lange Säulen (Péligot), oder gelbe Blättchen (Chevreul) des neutralen Salzes absetzt. Dasselben ist leicht zersetzbar, in Wasser sehr leicht löslich, sie enthalten nach Nicklès¹⁾ 1 Aeq., nach Gomès²⁾ 2 Aeq. Krystallwasser.

Ausser diesen Verbindungen existiren noch einige Doppelverbindungen von salpetersaurem mit salpetrigsaurem Salz, welche jetzt häufig als untersalpetersaures Bleioxyd aufgeführt werden und daher unter Untersalpetersäure (S. 181) schon erwähnt sind.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali bildet, nach H. W. Fischer, orangegelbe, sechsseitige monoklinometrische Krystalle.

Salpetrigsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{NO}_3$. Der gewöhnliche Kalisalpeter längere Zeit geglüht, verwandelt sich in ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali. Wird diese Salzmasse mit Wasser ausgezogen und die Lösung abgedampft, so schießen zuerst die Krystalle des salpetersauren Kalis an, und dann erst krystallisirt das salpetrigsaure Kali, jedoch stark verunreinigt durch anhängende Mutterlauge. Ein reineres Salz stellte Fischer dar, indem er die Lösung, nachdem der Salpeter auskrystallisirt war, mit verdünnter Essigsäure und dem doppelten Volumen Weingeist versetzte, wobei sich noch mehr Salpeter ausscheidet und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt, von denen die obere eine weingeistige Lösung von essigsauerm Kali ist, die untere aber das salpetrigsaure Salz in Auflösung hält. Diese letztere Schicht, über Schwefelsäure abgedunstet, liefert undeutliche Krystalle des salpetrigsauren Kalis.

Durch Wechselsersetzung von salpetrigsaurem Silberoxyd oder Bleioxyd, ersteres mit Chlorkalium, letzteres mit kohlen-saurem Kali,

¹⁾ Compt. rend. T. XXVII, p. 244; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 385. — ²⁾ Compt. rend. T. XXXIV, p. 187; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 355; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 396.

kann eine sehr reine Lösung erhalten werden. Neben salpetersaurem Salz bildet es sich auch, wenn die Dämpfe von Untersalpetersäure, oder die aus Stärkmehl und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure in Kalilauge geleitet werden (Fritzsche).

A. Stromeyer¹⁾ empfiehlt, Salpeter in einem eisernen Tiegel zu schmelzen und zu 1 Thl. desselben 2 Thle. Blei unter stetem Umrühren zuzusetzen, wo sich das Blei schon bei dunkler Glühhitze oxydirt, alsdann die Hitze mit Vorsicht zu steigern, um die Oxydation zu vollenden, die erkaltete Masse mit Wasser auszuziehen, aus der Flüssigkeit einen geringen Gehalt an Bleioxyd mit Kohlensäure, und das noch gelöst bleibende Bleioxyd mit Schwefelammonium zu fällen, zur Trockene einzudampfen und den Rückstand, zur Zerstörung von etwas unterschwefligsaurem Kali, bis zum Schmelzen zu erhitzen. Das entsprechende Natriumsalz lässt sich ebenso darstellen.

A. Vogel d. J.²⁾ hat Untersuchungen über die Zersetzung der salpetersauren Salze durch Kohle angestellt und gefunden, dass die Oxydation des Kohlenstoffs durch schmelzenden Salpeter vollständig und ohne Feuererscheinung vor sich geht, sobald die Temperatur den Schmelzpunkt des Salpeters kaum übersteigt. Je nach der Temperatur und den relativen Mengen der Kohle befindet sich das Kali nach dem Zersetzungsprocess als salpetrigsaures und kohlen-saures Kali, begleitet von unzersetztem salpetersauren Kali im Rückstande ($\text{KO} \cdot \text{NO}_3 + \text{C} = \text{KO} \cdot \text{NO}_2 + \text{CO}_2$). Vogel schlägt deshalb vor, auf diesem Wege das salpetrigsaure Kali darzustellen.

Salpetrigsaures Kali bildet sich auch bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf übermangansaures Kali (Cloëz und Guignet).

Das reine Salz ist eine weisse krystallinische, nicht alkalisch reagierende, zerfliessliche Salzmasse, welche, mit starken Säuren übergossen, Stickoxydgas ausgiebt und deshalb für eine Verbindung von Kali mit Stickstoffoxyd gehalten wurde. Mitscherlich widerlegte diese Ansicht, indem er zeigte, dass die freiwerdende salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerfällt ($3 \text{NO}_3 = \text{NO}_3 + 2 \text{NO}_2$).

Salpetrigsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{NO}_3$. Zur Darstellung desselben zersetzt man, nach Fischer, eine siedend heisse Lösung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Kalkwasser, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoffgas und dann mit Kohlensäure (zur Entfernung des überschüssigen Silbers und Kalks) filtrirt und verdampft bei gelinder Wärme. Die Krystalle desselben sind prismatisch, zerfliessen an der Luft und sind in wasserfreiem Alkohol unlöslich.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali. Eine Lösung von salpetrigsaurem Kali bringt in einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul einen schönen gelben Niederschlag hervor, den Fischer, der ihn zuerst darstellte, als salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali betrachtete. Saint-Evre³⁾ hat über denselben vielfache Untersuchungen angestellt und ist zu folgenden Resultaten gekommen.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 330. — ²⁾ Aus d. Abhandl. d. Akad. zu München in N. Jahrb. d. Pharm. Bd. IV, S. 1. — ³⁾ Compt. rend. T. XXXIII, p. 166; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 84; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 359 u. Compt. rend. T. XXXV, p. 552; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 165; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 177; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 401.

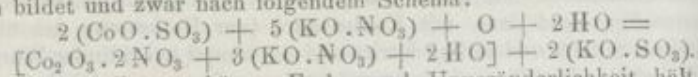
Der Niederschlag entsteht, wenn zu einer sauren Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul allmählig eine Lösung von salpetrigsaurem Kali zugefügt wird, unter Bildung von Stickoxyd und salpetersaurem Kali. Er entsteht ferner, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit einem schwachen Ueberschuss von Kali bis zur Bildung von rosenrothem Kobaltoxydulhydrat fällt und in das Gemenge Stickoxydgas leitet, oder indem man aus salpetersaurem Kobaltoxydul mittelst Kali blaues basisches Salz fällt, dieses mit einem schwachen Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali zusammenbringt und mittelst einer Pipette einen dünnen Strahl von Salpetersäure zufließen lässt, wobei Stickoxyd, salpetersaures Kali und die gelbe Verbindung sich bilden.

Unter dem Mikroskop zeigt die so dargestellte schön gelbe Verbindung vierseitige Prismen mit Pyramidenflächen, ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in siedendem Wasser unter Entwicklung saurer farbloser Dämpfe löslich; aus der röthlichen Lösung kann durch Abdampfen ein anderes citronengelbes Salz erhalten werden.

Von Salpetersäure und Salzsäure wird dieselbe in der Kälte nicht aufgelöst, beim Sieden aber wird sie unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zersetzt; beim Erhitzen für sich wird sie orange gelb, giebt Dämpfe von Wasser, Untersalpetersäure und Salpetersäure aus und hinterlässt einen Rückstand von Kobaltoxyd, Co_2O_3 , und salpetrigsaurem Kali.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung fand St. Evre der empirischen Formel $2(\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{CoO} \cdot \text{KaO}) + \text{HO}$ entsprechend und er betrachtete dieselbe als eine Verbindung von Salpetersäuresalz mit salpetrigsaurem; ihre Bildung erläutert derselbe nach dem Schema $\text{CoO} \cdot \text{NO}_2 + 2\text{NO}_3 + 4(\text{KaO} \cdot \text{NO}_3) = 3(\text{KaO} \cdot \text{NO}_3) + 2\text{NO}_2 + (\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{CoO} \cdot \text{KaO})$.

Nach A. Stromeyer ist diese Verbindung salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali: $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NO}_2 + 3(\text{KO} \cdot \text{NO}_3) + 2\text{HO}$ (bei 100°C . getrocknet). Bezüglich der Bildung derselben bemerkt er, dass bei dem Mischen neutraler Lösungen von Kobaltoxydulsalzen und salpetrigsaurem Kali nicht sofort ein Niederschlag entsteht, sondern dieser sieht erst allmählig von der Oberfläche aus, und zwar unter Sauerstoffabsorption bildet und zwar nach folgendem Schema:



Wegen ihrer schönen Farbe und Unveränderlichkeit hält St. Evre die Verbindung in der Malerei anwendbar und O. Köttig¹⁾ und Stromeyer²⁾ haben durch Versuche die Angabe von Fischer bestätigt, dass sich die Verbindung zur Trennung des Kobalts vom Nickel eignet, da salpetrigsaures Kali in den Lösungen der Nickeloxysalze nicht einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt.

Salpetrigsaures Kupferoxyd. Durch Fällen des salpetrigsauren Bleioxyds mittelst Kupfervitriols und Filtriren erhält man eine grüne Flüssigkeit, die sich an der Luft, besonders beim Erwärmen, zu salpetersaurem Kupferoxyd oxydirt (Berzelius).

Salpetrigsaure Magnesia. Eine blättrige, zerfliessliche, in der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 38; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 785. — ²⁾ Ebendas. Bd. LXI, S. 41; ebendas. S. 786.

Wärme leicht zersetzbar, in Alkohol unlösliche Salzmasse, welche entsteht, wenn man eine Lösung von salpetrigsaurem Silberoxyd mit Magnesia kocht, mit Schwefelwasserstoff (zur Abscheidung des noch vorhandenen Silbersalzes) behandelt, filtrirt, abdampft und zuletzt über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt (Fischer).

Salpetrigsaures Manganoxydul. Bildet nach Mitscherlich eine zerfließliche Salzmasse.

Salpetrigsaures Methyloxyd: $C_2H_5O \cdot NO_2$. Dieser von Strecker entdeckte Aether ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches durch starke Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, die bei $-12^\circ C$. siedet. Sein Geruch ist dem des salpetrigsauren Aethyloxyds ähnlich, es besitzt im flüssigen Zustande ein specifisches Gewicht gegen 0,991 und verbrennt mit grünlicher fahler Flamme.

Es entsteht leicht, wenn Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure behandelt wird. Die weniger flüchtigen Producte verdichten sich zunächst in einer bis auf 0° abgekühlten Vorlage, während das gasförmige salpetrigsaure Methyloxyd aus dieser zunächst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriol und eine Chlorcalciumröhre streicht und so gereinigt und getrocknet in eine U-förmige bis auf -30° bis $40^\circ C$. abgekühlte Röhre gelangt und sich darin zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Nach Strecker findet sich diese Verbindung auch unter den gasförmigen Zersetzungsproducten des Brucins mittelst Salpetersäure.

Salpetrigsaures Natron: $NaO \cdot NO_2$. Der Chilisalpeter wird durch Erhitzen leichter in salpetrigsaures Salz verwandelt, als der Kalisalpeter, aber es entsteht dabei auch mehr freies Alkali. Zur Darstellung des reinen Salzes verfährt man, nach Fischer, wie bei der Darstellung des Kalisalzes. Die weingeistige Lösung theilt sich aber hier nicht in zwei Schichten, und in dem wässerigen Weingeiste findet sich neben dem salpetrigsauren Natron noch etwas essigsaures und salpetersaures Natron aufgelöst. Man dampft aus diesem Grunde diese weingeistige Lösung zur Trockne und setzt den Rückstand der Luft aus. Das zerfließliche salpetrigsaure Natron kann dann abgegossen werden und liefert über Schwefelsäure abgedunstet krystallinisches Salz. Im Allgemeinen sind seine Eigenschaften die des Kalisalzes, es unterscheidet sich von demselben aber durch seine Löslichkeit in Weingeist.

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali; bildet kleine, röthlich-braune Octaëder, die in Wasser leicht zu einer grünen Flüssigkeit löslich sind und welche, obgleich schwierig, beim Vermischen einer salpetersauren Nickeloxydullösung mit überschüssigem salpetrigsauren Kali erhalten werden. Beim Vermischen und Abdunsten ist die Anwendung selbst der geringsten Wärme zu vermeiden (Fischer).

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali, wie das vorhergehende Doppelsalz dargestellt; sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich dasselbe beim Vermischen sogleich als weisses Pulver ab, aus verdünnten Lösungen durch Verdunsten in gelben (bei einem Versuche in rothen) Krystallen zu erhalten. Es ist im Wasser leicht löslich und krystallisirt in drei verschiedenen Formen; in höherer Temperatur wird das Palladiumsalz zuerst zersetzt und Palladium und salpetrigsaures Kali bleiben zurück (Fischer).

Salpetrigsaures Quecksilberoxydul ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Gasförmige Untersalpetersäure verwandelt das Queck-

silber unter Bildung von Stickoxyd in ein weisses krystallinisches Salz. Dasselbe ist, nach Gerhardt ¹⁾, jedoch nicht salpétrigsaures Quecksilberoxyd, sondern einfach-salpétrisaures Quecksilberoxydul. Das von Lefort für salpétrigsaures Quecksilberoxydul gehaltene gelbe Salz besteht, nach Gerhardt, aus salpétrisaurem Quecksilberoxydoxydul.

Salpétrigsaures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{NO}_3$, durch wechselseitige Zersetzung von salpétrigsaurem Alkali mit salpétrisaurem Silberoxyd erhalten. Aus kalten Lösungen scheidet es sich als ein weisses haarförmiges Pulver (Mitscherlich, Fischer), aus heissen Lösungen in grösseren Prismen aus. In kleineren Mengen erscheint dasselbe weiss, in grösseren gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es 300 Thle. Wassers zur Lösung, siedendes Wasser nimmt es leicht auf. Persoz ²⁾ beobachtete, dass das salpétrisaure Silberoxyd noch unter der Rothglühhitze Sauerstoff entwickle und sich theilweise in salpétrigsaures Salz umwandle. Dieses zersetze sich leicht in höherer Temperatur, wenn nicht ein anderes salpétrisaures Salz noch zugegen sei, dieses salpétrisaure Salz könne auch salpétrisaures Kali oder Natron sein. Er empfiehlt daher, gleiche Theile salpétrisaures Kali und salpétrisaures Silberoxyd zu erhitzen und aus der heissen Lösung das salpétrigsaure Silberoxyd krystallisiren zu lassen. Er erhielt so dünne Nadeln, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich waren.

Salpétrigsaures Silberoxyd-Kali. Dieses Doppelsalz entsteht, nach Fischer, beim Vermischen einer Lösung von salpétrisaurem Silberoxyd mit überschüssigem salpétrigsaurem Kali. Es scheidet sich entweder sogleich aus oder krystallisirt nach einiger Zeit; es besitzt eine gelbliche Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, wird aber beim Erhitzen, ebenso durch die Einwirkung von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt (Fischer).

Salpétrigsaurer Strontian. Seine Darstellung ist wie die des entsprechenden Barytsalzes, nur muss man zur Entfernung des salpétrisauren Strontians viel weiter eindampfen. Er krystallisirt in feinen Nadeln und zerfliesst langsam an feuchter Luft. Br.

Salpetersäuren, Erkennung und Bestimmung derselben. Erkennung der Salpetersäure und salpétrigen Säure. Da alle salpétrisauren Salze — mit Ausnahme weniger basischer — löslich in Wasser sind, so kann man die Salpetersäure aus ihren Verbindungen nicht in Form unlöslicher Salze ausscheiden, sondern man muss sich anderer Mittel zu ihrer Auffindung bedienen.

Wenn man eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure für sich kocht, so erleidet dieselbe keine Veränderung; wird derselben aber eine Flüssigkeit zugefügt, welche nicht zu verdünnte freie Salpetersäure enthält, so wird die blaue Farbe des Indigos zerstört. Wenn die Salpetersäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht frei ist, so scheidet man sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure ab, oder, noch besser, man giebt Schwefelsäure gleich im Ueberschuss in die Indigoflüssigkeit, wodurch man gleich erkennt, ob dieselbe frei von Salpetersäure oder schwefelsaurem Stickoxyd ist, und erst wenn die Indigolösung

¹⁾ Compt. rend. par Laurent et Gerhardt. 1849, p. 225; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 288. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 48; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 385.

durch die Schwefelsäure durchaus unverändert geblieben, setzt man die auf Salpetersäure zu untersuchende Flüssigkeit zu. Die Salze der salpetrigen Säure zeigen dieselbe Reaction, sind aber leicht daran zu erkennen, dass dieselben, mit Schwefelsäure übergossen, sogleich die charakteristischen rothen Dämpfe der Untersalpetersäure ausgeben, was von salpetersauren Salzen nur bei denen der Fall ist, in welchen die Base durch die Säure höher oxydirt wird. Auch einige Säuren des Chlors zeigen dieselbe Einwirkung auf Indigo, sie sind aber leicht von den Salpetersäuresalzen dadurch zu unterscheiden, dass dieselben, für sich in einer Glasröhre erhitzt, Chlormetalle zurücklassen.

Sehr befriedigende Resultate giebt die folgende Probe auf Salpetersäure: Man vermischt die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, am besten in einem Probirröhrchen, lässt erkalten und giesst dann unter Vermeidung von Erwärmung vorsichtig eine concentrirte Eisenvitriollösung zu, so dass dieselbe als getrennte Schicht obenauf schwimmt. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird die Farbe dieser Eisenvitriollösung dunkel, indem sie nämlich das bei der Oxydation eines Theils des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch die Salpetersäure frei gewordene Stickoxydgas aufnimmt. Bei äusserst geringen Spuren von Salpetersäure zeigt sich nur an der Berührungslinie der beiden Schichten eine röthliche Färbung. Auch vor diesem Versuch muss man sich erst überzeugen, dass die angewandte Schwefelsäure durchaus frei von Salpetersäure oder schwefelsaurem Stickoxyd war, reine Schwefelsäure hat keine Wirkung auf eine darauf gebrachte Eisenvitriollösung. Auch hier geben sich salpetrigsaure Salze, welche, wie oben bemerkt, dieselbe Färbung zeigen, beim Zusatz von Schwefelsäure zu erkennen.

J. Higgins¹⁾ hat zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure das nachstehende Verfahren angewandt. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde mit einem Sechstel ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure übergossen, bis nahe zum Sieden erhitzt, abgekühlt und dann ein Tropfen Stärkekleister und hierauf einige Tropfen einer Jodkaliumlösung zugefügt, die so verdünnt ist, dass sie mit Schwefelsäure allein keine blaue Reaction hervorbringt, wozu auf 1 Thl. Jodkalium 20 Thle. Wasser erforderlich sind. Die Jodkaliumlösung darf nur zu der kalten und nicht zu viel Schwefelsäure enthaltenden Mischung gesetzt werden. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die Färbung in 10 Minuten ein, im entgegengesetzten Falle bläuet sich die Mischung erst bei etwa einstündigem Stehen an der Luft ebenfalls, indem aus der Jodwasserstoffsäure Jod frei wird.

Ein anderes Verfahren hat E. W. Davy²⁾ beschrieben, welches auf die, auch bei sehr geringen Mengen Salpetersäure vorsichgehende, Bildung von Nitroprussidverbindungen und deren Verhalten zu Schwefelalkalimetallen begründet ist. Er versetzt die zu prüfende Substanz mit einigen Tropfen einer concentrirten wässrigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, hierauf mit etwas Salzsäure, erwärmt bis auf 71° C. und neutralisirt nach dem Erkalten mit kohlensaurem Alkali, das in geringem Ueberschuss zugesetzt wurde. Das Filtrat gab bei Gegenwart

¹⁾ Chem. Gaz. 1850, p. 249; Pharm. Journ. Transact. T. X, p. 84; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 594. — ²⁾ Phil. Mag. [4.] Bd. V, S. 330; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 360; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 654.

von Salpetersäure, auf Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Schwefelammonium oder eines andern Schwefelalkalimetalls eine vorübergehende purpurne oder violette Färbung, die, nach Davy, selbst noch bei Gegenwart von nur $\frac{1}{200}$ Gran Salpeter zu erkennen ist.

Alle salpetersauren Salze erzeugen mit Kupferfeilspänen gemengt und in einer Glasröhre mit einigen Tropfen Schwefelsäure gemischt, rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, indem das durch die auf Kosten der Salpetersäure stattfindende Oxydation des Kupfers freiwerdende Stickoxydgas mit dem in der Röhre enthaltenen Sauerstoff Untersalpetersäure bildet. Die Anwendung von Wärme lässt die Dämpfe deutlicher erkennen, indem der Untersalpetersäuredampf bei höherer Temperatur dunkler gefärbt erscheint. Bei nur sehr geringen Mengen von Salpetersäure nehme man eine lange Röhre und sehe von oben hinein, wodurch man ebenfalls die Dämpfe leichter bemerkt. Salpetrigrsaure Salze zeigen dasselbe Verhalten. Beim Erhitzen eines Salpetersäuresalzes auf Kohle vor dem Löthrohr wird durch die vollständige Zersetzung der Salpetersäure ein lebhaftes Verbrennen der Kohle hervorgerufen. War die Basis des Salzes eine starke, so bleibt ihr Kohlen-säuresalz zurück, die anderen Basen bleiben theils frei zurück, theils werden sie zu Metall reducirt. Auch hier verhalten sich salpetrigrsaure und chloresaurer Salze in derselben Weise, welche letztere indessen durch die obengenannte Bildung von Chlormetallen beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre unterschieden werden können. Hat man freie Salpetersäure in Lösung, so ist es gut, die Flüssigkeit mit Kali zu neutralisiren und dann abzdampfen, um die dünnen säulenförmigen Krystalle von Salpeter zu erhalten, die dann weiter untersucht werden können. Da kein salpetersaures Salz Glühhitze verträgt, so kann man in einer geglühten Masse nur Spuren von Salpetersäure suchen. Die Zersetzung dieser Salze durch die Hitze geht im Allgemeinen um so leichter vor sich, je schwächer die Base derselben ist. Die Salze der schwächeren Basen, der schweren Metalloxyde und Erden geben dabei sogleich die charakteristischen rothen Dämpfe aus. Die salpetrigrsauren Salze verhalten sich auch hier gleich. Die salpetersauren Salze der starken Basen, namentlich das Kali- und Natronsalz, geben zuerst Sauerstoff aus und hinterlassen salpetrigrsaures Salz.

Die salpetrige Säure erkennt man ausser an ihrem charakteristischen Verhalten beim Erwärmen ihrer Salze mit Schwefelsäure (siehe oben) noch nach folgenden Methoden.

Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit, nach G. C. Schäffer¹⁾, mit 1 bis 2 Tropfen oder soviel Ferrocyankaliumlösung, dass dieselbe dadurch nicht merklich gefärbt wird, und fügt alsdann einen Tropfen Essigsäure zu, wonach sich die Flüssigkeit entweder unmittelbar oder nach einigen Minuten je nach der Menge des salpetrigrsauren Salzes gelb färbt. Bei Gegenwart von nur sehr kleinen Mengen salpetrigrsaurer Verbindungen empfiehlt Schäffer einen Gegenversuch mit reinem Wasser und denselben Quantitäten der Reagentien anzustellen, da diese selbst in reinem Wasser nahezu dieselbe Färbung erzeugen. Schäffer beschreibt das Verfahren als so empfindlich, dass man in

¹⁾ Sill. Amer. Journ. [2.] Bd. XII, S. 117; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 357; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 625.

einer wässrigen Auflösung noch wenigstens $\frac{1}{600000}$ davon entdecken kann.

Um salpetersaure Salze auf dieselbe Art nachzuweisen, habe man die zu prüfende wässrige Flüssigkeit mit geschabtem metallischen Blei zu schütteln oder zu digeriren und könne dann noch 1 Thl. Salpeter in 60000 Thln. Wasser nachweisen. Statt der Essigsäure lassen sich, nach Schäffer, auch Oxalsäure, Weinsäure oder verdünnte Salzsäure anwenden.

Ein anderes Verfahren ist von D. S. Price¹⁾ als sehr empfindlich angegeben worden. Man mischt einige Tropfen einer verdünnten wässrigen Auflösung von (jodsäurefreiem) Jodkalium mit etwas Stärkekleister und verdünnter Salzsäure und sodann mit der auf salpetrige Säure zu prüfenden Flüssigkeit, die, wenn sie alkalisch ist, schwach mit Salzsäure angesäuert werden muss. Bei der Gegenwart von viel salpetrigsaurem Salze tritt sogleich dunkelblaue Färbung ein, bei geringen Spuren wird die Flüssigkeit zuerst schwach braun, dann violett und zuletzt blan. Wasser, welches nur $\frac{1}{1000000}$ salpetrige Säure (als salpetrigsaures Natron) enthielt, färbte die Probenflüssigkeit sogleich violett; $\frac{1}{1500000}$ bewirkt eine Färbung in einigen Stunden, $\frac{1}{2000000}$ nach wenigen (2 bis 3) Minuten, $\frac{1}{3000000}$ in etwa 15 Minuten.

Werden die Versuche in einem weissen Porcellangefäss ausgeführt, so ist die schwächste Färbung wahrzunehmen. Bei geringen Spuren von salpetriger Säure in einem grossen Volumen Flüssigkeit, ist mehr Jodkalium anzuwenden, als bei kleineren Mengen von Flüssigkeit.

Price ist durch Versuche zu dem Resultate gekommen, dass wasserhaltende salpetrigsäurefreie Salpetersäure weder eine Färbung von Eisenoxydsalzen noch Entfärbung von Indigsolution bewirkt, dass aber die Reactionen sogleich eintreten, sobald salpetrige Säure in der Salpetersäure vorhanden oder daraus erzeugt wird.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure. Hat man eine Lösung, welche ansser Salpetersäure keine andere Säure enthält, so kann ihre Menge auf die Weise bestimmt werden, dass man sie mit Barytwasser versetzt, den überschüssig zugesetzten Baryt durch Kohlensäure fällt, vorsichtig bis fast zur Trockne eindampft, und hierauf den salpetersauren Baryt von dem kohlen-sauren durch Auflösen in Wasser trennt. Die Menge des salpetersauren Baryts kann entweder durch Abdampfen zur Trockne bestimmt werden, oder indem man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt und aus der Menge des gefällten schwefelsauren Baryts die Salpetersäure berechnet.

Freie nicht zu verdünnte Salpetersäure kann auch unmittelbar mit kohlen-saurem Baryt gesättigt, und das salpetersaure Salz in der angegebenen Weise bestimmt werden. Die freie Säure kann auch endlich durch Titriren nach einer der beschriebenen Methoden (s. Acidimetrie Bd. I, S. 136) ermittelt werden, entweder nach der Menge des zur Sättigung erforderlichen Alkalis oder aus der Menge der dadurch entwickelten Kohlensäure.

Trennung der Salpetersäure von den Basen. Enthält das zu untersuchende Salz kein Krystallwasser, so kann die Salpetersäure

¹⁾ Chem. Soc. Quart. Journ. T. IV, p. 151; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 358; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 626. Siehe auch die Anmerkung auf derselben Seite des Jahresberichts.

aus dem Verlust dadurch bestimmt werden, dass man das Salz glüht und die zurückbleibende Base für sich wägt. Einige salpetersaure Metalloxyde hinterlassen jedoch beim Glühen die Base als Superoxyd welches freilich in den meisten Fällen durch stärkeres Erhitzen wieder Sauerstoff verliert, sich jedoch häufig nicht in reines Oxyd, wie solches in dem Salpetersäuresalz vorhanden war, verwandelt (salpetersaures Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxydul etc.).

Die salpetersauren alkalischen Erden können auf diese Weise nicht wohl bestimmt werden, indem sie zwar die reine Base hinterlassen, häufig jedoch etwas Kohlensäure anziehen, wenn der Zutritt der Luft beim Glühen nicht verhindert wird. Ausserdem greifen dieselben und noch viel mehr die Salze der feuerbeständigen Alkalien fast alle Gefässe an, worin man die Operation ausführt, und verunreinigen sich durch dieselben. Die salpetersauren Verbindungen der eigentlichen Metalloxyde erfordern keine so hohe Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, als die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Beim Erwärmen der salpetersauren Salze mit Schwefelsäure wird bekanntlich die Salpetersäure ausgetrieben, und man kann deshalb nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure aus dem Gewichte des schwefelsauren Salzes die Salpetersäure berechnen. Wird ein salpetersaures Alkali auf diese Weise untersucht, so muss man den Rückstand noch mit etwas kohlen-saurem Ammoniak behandeln, um die gebildeten sauren schwefelsauren Verbindungen in einfach-schwefelsaure Salze zu verwandeln. Die Operation selbst kann in einem Platintiegel vorgenommen werden. Bei den Salzen der schwachen Basen, welche durch Glühen einen Theil der Schwefelsäure verlieren könnten, kann dieser Weg nicht eingeschlagen werden.

Die salpetersauren Salze der starken Basen können auch durch Verwandeln in Chlormetalle, aus denen man die Menge Basis berechnen kann, bestimmt werden. Namentlich ist dies der Fall bei den Alkalisalzen, wie bei den alkalischen Erden; bei den salpetersauren Metalloxyden dagegen, wenigstens bei denen mit schwacher Base, ist die Methode weniger genau, da ihre Chloride beim Glühen besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit mehr oder weniger zersetzt werden.

Die Umwandlung geschieht durch Chlorammonium, von dem man einen Ueberschuss mit dem zu untersuchenden salpetersauren Salz mengt, in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel so lange erhitzt, bis keine Ammoniakdämpfe mehr fortgehen, und diese Operation so oft wiederholt, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt.

Schaffgotsch empfiehlt das zerriebene salpetersaure Salz mit 2 bis 3 Thln. völlig wasserfreiem Borax zu mischen, in einen Platintiegel zu bringen, zu wägen, hierauf allmählig zu erhitzen, bis die Masse ruhig fliesst, und wieder zu wiegen. Die Gewichtsabnahme giebt die Menge der Salpetersäure an.

In allen Verbindungen, aus denen durch Baryt die Base vollständig ausgeschieden wird und unlöslich in einem Ueberschuss des Abscheidungsmittels ist, kann man die Säure so von der Base trennen, dass man das Salz mit einem Ueberschuss an Barythydrat erwärmt, filtrirt, und nach Abscheidung des überschüssigen Baryts die Menge des salpetersauren Baryts in dem Filtrat auf früher beschriebene Weise bestimmt.

Ist das zu untersuchende Salz unlöslich, so kocht man sein Pulver mit Barythydrat und verfährt wie oben.

Die Anwendung von kohlensaurem Baryt statt des Barythydrats ist nicht so sicher, da die Zersetzung nicht so schnell vor sich geht.

Die Salze, deren Basis durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann, können durch dasselbe vollständig von der Salpetersäure getrennt werden. Die von dem unlöslichen Schwefelmetall ablaufende Flüssigkeit, welche alle Salpetersäure und etwas Schwefelwasserstoff enthält, wird mit Barythydrat versetzt, mit einem Strom Kohlensäure (zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs und zur Abscheidung des überschüssigen Baryts) behandelt, zur Trockne abgedampft, mit Wasser ausgezogen und im Filtrat der salpetersaure Baryt, wie früher angegeben, bestimmt. Hat man kohlensauren Baryt statt des Barythydrats angewandt, so ist es nicht nöthig einen Strom Kohlensäure durchzuleiten, da dieses Salz schwierig durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, dieser also beim Abdampfen sich vollständig verflüchtigt.

Es ist bei dieser Operation anzurathen, zur Fällung des Metalloxyds nicht zu viel Schwefelwasserstoff anzuwenden und die Auflösung vor dem Zersetzen zu verdünnen, indem die Salpetersäure, im freien Zustand und nicht zu verdünnt auf Schwefelwasserstoff einwirkend, die Bildung von etwas Ammoniak veranlassen kann (Johnston). Die im Wasser unlöslichen basischen Metallsalze sind in Wasser vertheilt lange mit Schwefelwasserstoff zu behandeln.

In den Salzen, in welchen das Metalloxyd nur durch lösliche Schwefelmetalle abgeschieden werden kann, bedient man sich am besten des Schwefelbariums als Fällungsmittel. Das weitere Verfahren ist wie oben erörtert worden, nur ist der in der Flüssigkeit vielleicht enthaltene Antheil von Baryt (der sich nicht als schwefelsaurer Baryt abgeschieden hat) durch Zusatz einer geringen Menge von verdünnter Schwefelsäure zu entfernen.

Von Strontian, Kalk oder Baryt trennt man die Salpetersäure durch Schwefelsäure, von Strontian und Kalk unter Zusatz von Alkohol. Das Filtrat wird tropfenweise mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, ohne vorher zu filtriren im Wasserbade zur Trockne verdampft, durch Wasser gelöst, filtrirt, und der salpetersaure Baryt wie früher bestimmt.

Will man in den salpetersauren Alkalisalzen (die nach der vorhergehenden Weise nicht bestimmt werden können) sowohl Säure als Base bestimmen, so kann man sich folgender Methode, die überhaupt zur Untersuchung aller salpetersauren Verbindungen angewandt werden kann, bedienen. Man destillirt ein Gemisch der Auflösung des zu untersuchenden Salzes mit so viel Schwefelsäure, dass auf 1 Aeq. salpetersaures Salz wenigstens 2 Aeq. concentrirte Schwefelsäure kommen, aus einer tubulirten Retorte in eine gut abgekühlte Vorlage unter langsamem und vorsichtigem Erhitzen bis fast zur Trockne. Die Operation wird nach dem Erkalten aufs neue mit gewechselter Vorlage vorgenommen. Man muss für gute Abkühlung Sorge tragen, so dass nichts von der übergehenden Säure verloren geht. Die Menge der übergegangenen Säure wird wie früher durch Barythydrat bestimmt. Etwa mit übergegangene Schwefelsäure wird hierdurch als schwefelsaure Baryterde abgeschieden. In dem Rückstand in der Retorte kann die Base bestimmt werden. Das Auftreten von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs (durch Zersetzen eines Theils der abgeschiedenen Salpetersäure) hat man bei Anwendung der erwähnten Schwefelsäure-

menge und vielem Wasser nicht zu befürchten. In den salpetersauren Alkalien kann man die Menge der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust eines gewogenen Kupferblechs bestimmen, welches man in einer gewogenen, mit Salzsäure versetzten Menge der Lösung erhitzt hat. Die Resultate sind indessen sehr ungenau.

Das folgende Verfahren der Salpetersäurebestimmung in ihren Salzen ist von Walter Crum¹⁾ vorgeschlagen. In eine mit Quecksilber gefüllte und in Quecksilber stehende graduirte Röhre wird eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes, hierauf zu seiner Lösung wenig Wasser und endlich ein grosser Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure gegeben. Durch die Oxydation des Quecksilbers beginnt Stickoxydgas sich zu entwickeln, und nach zwei Stunden hat alle Salpetersäure durch Abgabe eines Theils ihres Sauerstoffs die Umwandlung in Stickoxydgas erfahren. Man schüttelt von Zeit zu Zeit um, was man durch leichtes horizontales Klopfen an den oberen Theil der Röhre bewerkstelligen kann. Man bemerkt sodann den Stand der Schwefelsäure in der Röhre und lässt nun eine erwärmte, concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in derselben aufsteigen. Diese absorbiert schnell alles Gas, bis auf einen kleinen Theil Stickgas, von etwas atmosphärischer Luft herrührend. Aus dem Volumen des verschluckten Gases (NO_2) berechnet sich die Menge der im Salze enthaltenen Salpetersäure. W. Crum hat auf diese Weise auch den Gehalt der Schiessbaumwolle an Salpetersäure untersucht, nachdem er sich vorher durch Versuche überzeugt hatte, dass die Gegenwart von organischen Stoffen die Freiwerdung des Gases aus der Salpetersäure nicht hindere.

Aus den wasserhaltigen salpetersauren Salzen mit stark basischem Oxyd kann das Wasser bei der Temperatur von 100°C . vollständig ausgetrieben werden, ohne dass das salpetersaure Salz Zersetzung erleidet. In den Salzen mit schwacher Base dagegen bestimmt man das Wasser und die Salpetersäure, oder vielmehr den Stickstoff derselben, wie bei der organischen Elementaranalyse (s. Bd. I, S. 875), auf die Weise, dass man das Salz mit Kupferoxyd, was vorher sorgfältig getrocknet worden war, mengt, in eine Verbrennungsröhre, in welcher hienat etwas stark getrocknetes kohlen-saures Bleioxyd sich befindet, neben Kupferdrehspähen, einfüllt, diese Röhre mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung bringt und den Stickstoff auf die bekannte Weise misst; das Wasser ergibt sich nach der Verbrennung aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs. Die Erzeugung von Stickoxydgas ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst das Wasser in der Chlorcalciumröhre salpetrige Säure enthält, also sowohl Stickstoffbestimmung wie Wassergehalt falsch ausfallen. Diese Bestimmung der Salpetersäure als Stickstoff lässt sich bei allen übrigen salpetersauren Salzen, besonders bei denen mit schwachen Basen, ausführen. Statt des kohlen-sauren Bleioxyds kann man, wenn keine Wasserbestimmung mit dem Versuche verbunden ist, sich des doppelt-kohlen-sauren Natrons bedienen.

Die durch Glühen von salpetersaurem Salz mit einer beträchtlichen Menge stickstofffreier kohlenhaltiger Materie, z. B. Zucker, gemischten Substanz, und Natron-Kalk (als Ammoniak) erhaltenen Resultate sind sehr unsicher.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 233.

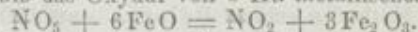
Folgende Methoden der Salpetersäurebestimmung sind in neuerer Zeit vorgeschlagen worden.

J. Stein ¹⁾ gründet auf den Umstand, dass 1 Aeq. arseniger Säure zur Umwandlung in Arsensäure 1 Aeq. Salpetersäure erfordere, das nachstehende Verfahren. Er löst die zu untersuchende (kalk- und phosphorfreie), mit dem dreifachen Gewicht arseniger Säure gemischte, salpetersaure Verbindung in concentrirter Salzsäure, dampft zur Trockne, löst in Wasser, setzt Ammoniak im Ueberschuss zu und fällt mit einer Mischung von Salmiak und schwefelsaurer Magnesia. Aus dem Gewicht der arsensauren Ammoniak-Magnesia wird die Salpetersäure berechnet.

Schlösing ²⁾ hat jetzt eine schon 1852 vorläufig bekannt gemachte Methode zur Bestimmung von Salpetersäure, die auch bei Gegenwart von organischen Substanzen anwendbar ist, veröffentlicht. Sie beruht darauf, dass Salpetersäure in der Siedhitze durch Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickoxydgas, unter Bildung von Wasser und Eisenchlorid, zerlegt wird: $\text{NO}_5 + 6 \text{FeCl} + 3 \text{HCl} = \text{NO}_2 + 3 \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 + \text{HO}$. Das über Kalkmilch bei Abschluss von Luft aufgefangene Stickstoffoxydgas wird nach sorgfältiger Ueberfüllung in ein anderes Gefäss durch Zufuhr von Sauerstoff in Salpetersäure verwandelt, und diese volumetrisch mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser bestimmt.

J. H. Gladstone ³⁾ destillirt das in Wasser gelöste oder vertheilte Salz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, fängt die übergehenden sauren Dämpfe in Wasser auf, in welchem kohlenaurer Baryt vertheilt ist, verdampft zur Trockne, löst in Wasser und verwandelt den salpetersauren Baryt in schwefelsaures Salz. Die Versuche, die Gladstone mit Salpeter anstellte, waren bis auf 1 Proc. genau.

Um Salpetersäure in Verbindungen auf maassanalytischem Wege zu bestimmen, hat Pelouze ⁴⁾ die folgende, sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze stützende Methode benutzt. Hat man eine bestimmte Menge eines oxydfreien Eisenoxydulsalzes in die Arbeit hineingezogen, so wird, nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure, der Rest des Eisenoxyduls nach dem schönen Verfahren Marguerite's durch Chamäleon bestimmt. Das Eisenoxydul, welches hierbei in Eisenoxyd übergeht, nimmt ein halbes Atom Sauerstoff auf, die Salpetersäure aber, welche hierbei zu Stickoxydgas desoxydirt wird, giebt 3 At. Sauerstoff ab, mithin wird 1 At. salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen oxydiren



Da hiernach z. B. auf 1 At. Kalisalpeter (101) 6 At. Eisen ($6 \times 28 = 168$) nöthig sind, so nimmt man am besten, um sicher zu gehen, auf 1 Thl. Salpeter 2 Thle. Eisen, oder eine entsprechende Menge eines Eisenoxydulsalzes. Nach der Vorschrift von Pelouze, welcher diese Methode zunächst nur zur Prüfung des Salpeters auf dessen Salpetersäuregehalt angewandt, erhält man zuweilen sehr abweichende

¹⁾ Report of the 20th British Assoc. for the advancement of science; Notices and Abstracts, p. 62; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 627. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XL, p. 479; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 724.

³⁾ Chem. Gaz. 1854, p. 398; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 726.

⁴⁾ Compt. rend. T. XXIV, p. 209; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 324.

Resultate, weshalb sich Fr. Mohr ¹⁾, Abel und Bloxam ²⁾ und namentlich Fresenius ³⁾ wegen der Leichtigkeit und allgemeinen Anwendbarkeit dieser Bestimmungsart bemüht haben, dieselbe von allen Fehlerquellen zu befreien. Nach Fresenius führt man sie am sichersten so aus: Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 C. C. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in den Bauch eine genau abgewogene Menge, etwa 1,5 Grm., reinen Eisendraht und setze 30 bis 40 C. C. reine rauchende Salzsäure zu. Dann leite man durch den Tubulus mittelst einer nur ungefähr 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man in ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse dann im Wasserstoffstrom erkalten, verstärke letzteren und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung der Retorte mit dem U-förmigen Rohr hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nun mehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkelgefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Strom des Wasserstoffs, damit nicht beim Aufhören des Kochens durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten, verdünnt stark mit Wasser und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung oder chromsaurem Kali. Durch Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln wird verhütet, 1) dass sich auf Kosten der sonst vorhandenen Luft aus dem vorhandenen Stickoxydgas Salpetersäure regenerirt; 2) dass Stickoxydgas in der Flüssigkeit zurückbleibt, welches sonst auch einen Theil der Chamäleonflüssigkeit reducirt; 3) dass Salpetersäure entweicht ohne auf das Eisenchlorür gewirkt zu haben, welcher Verlust jedoch nur bei zu grosser Verdünnung der Lösung zu befürchten ist.

Nach diesen Methoden erhielt Pelouze statt 100 Salpeter 99,0, Mohr 99,4 und Fresenius 100,2 Salpeter.

Trennung der salpetersauren Salze von den Chlormetallen. Alle Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen eingehen, können durch phosphorsaures Silberoxyd abgeschieden werden. Es bleibt durch das salpetersaure Salz eine Spur von phosphorsaurem Silberoxyd in Lösung, welche leicht bestimmt werden kann. In einer Auflösung, welche neben salpetersauren Alkalien Chloralkalimetalle enthält, kann man die Salpetersäure mittelst

¹⁾ Lehrbuch der Titrirmethode Abth. 1. S. 215. — ²⁾ Chemie. Society. Quart. Journ. T. IX, p. 97. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 217; Chem. Centralbl. 1858, S. 621.

Eisen, oder in der früher beschriebenen Weise mittelst metallischem Kupferblech bestimmen.

Bestimmung der salpetrigen Säure. Die salpetrige Säure wird, nach Pélilot, am besten durch das braune Bleisuperoxyd bestimmt. Die Auflösung wird mit einer gewogenen Menge des genannten Superoxyds versetzt, wodurch dasselbe von der salpetrigen Säure zu salpetersaurem Salz aufgelöst wird. Gleichzeitig vorhandene Salpetersäure greift das Bleisuperoxyd nicht an.

Das ungelöst zurückbleibende Superoxyd wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen, wodurch man die Menge des aufgelösten ersieht. Hieraus lässt sich die salpetrige Säure berechnen, indem 2 Aeq. Bleisuperoxyd 1 Aeq. salpetrige Säure oxydiren. Die salpetrigsauren Salze können jedoch nicht mit der gleichen Sicherheit und Genauigkeit durch Baryhydrat zerlegt und Base und Säure derselben zugleich bestimmt werden. Statt des Baryhydrats kann man auch das Bariumsuperoxyd anwenden; es bildet sich salpetersaurer Baryt und der Ueberschuss von Superoxyd wird unter Entwicklung von Sauerstoff zu Baryt. Mit der erhaltenen Lösung ist wie bei den salpetersauren Salzen zu verfahren.

Mittelst Kupferblech kann die salpetrige Säure in ihren Salzen nicht wie die Salpetersäure bestimmt werden, indem ein Theil der bei dem Kochen mit Salzsäure sogleich frei werdenden salpetrigen Säure als rothe Dämpfe weggeht, zum Theil aber auch Salpetersäure bildet, wodurch weit mehr Chlorür erhalten wird, als wenn die salpetrige Säure sich durch Einwirkung des Kupfers in Stickstoffoxyd verwandelt hätte.

Die Bestimmung der Säure aus dem Verlust, indem man nur die Base wägt, kann wie bei den entsprechenden salpetersauren Verbindungen entweder durch blosses Glühen oder durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure oder auch wohl mittelst Chlorammonium, oder endlich mittelst Borax geschehen. Will man aber die Base des salpetrigsauren Salzes mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium oder Schwefelbarium bestimmen, so kann die Säure selbst nicht mitbestimmt werden, indem sich selbst bei Anwendung von kleinen Mengen salpetrigsauren Salzes viel Schwefel absetzt, und eine grosse Menge Ammoniak entwickelt, die salpetrige Säure also fast ganz zersetzt wird.

Den Stickstoffgehalt in den salpetrigsauren Salzen kann man auf dieselbe Weise wie in den salpetersauren Salzen (s. S. 166) mittelst Zersetzung durch Kupferoxyd oder chromsaures Bleioxyd unter Anwendung von metallischem Kupfer bestimmen. Der Stickstoffgehalt dient dann zur Berechnung der salpetrigen Säure.

Den Wassergehalt der salpetrigsauren Salze findet man am besten durch Verbrennen des Salzes mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd und Absorption des Wassers in einer Chlorcalciumröhre. *Br.*

Salpetersäure, salpetrige, syn. Untersalpetersäure (s. S. 179).

Salpetersäure, unvollkommene, s. Untersalpetersäure s. 179.

Salpetersalzsäure s. Königswasser (Ba. IV, S. 428).

Salpeterschwefelsäure, syn. Nitroschwefelsäure s. unter Schwefelsäure, Substitutionsproducte.

Salpeterspiritus s. Salpetersäure.

Salpeterstoff, Salpeterstoffgas, syn. mit Stickstoff.

Salpeterstoffgas, oxydirtes oder oxydulirtes, s. Stickoxyd u. Stickoxydul.

Salpeterturpeth, veralteter Name für das dreifach-basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd (s. S. 165).

Salpeterzuckersäure, syn. Leimzuckersalpetersäure oder salpetersaures Glycocoll (s. Bd. III, S. 643).

Salpetrige Säure s. S. 182.

Salpetrige Salpetersäure s. Untersalpetersäure S. 179.

Salpetrige Schwefelsäure, die sogenannten Krystalle der Bleikammern, s. bei Schwefelsäurehydrat.

Salsaparillin s. Sarsaparillin.

Salsaparillwurzel s. Sarsaparillwurzel.

Salsaparin s. Pariglin Bd. VI, S. 94.

Salsola. Eine zu den Chenopodiaceen gehörende Pflanzengattung. Die Salsola-Arten wachsen am Meeresstrande und überhaupt auf Kochsalz haltendem Boden, sie hinterlassen viel Asche, welche namentlich kohlen-saures Natron enthält, daher verschiedene Species dieser Gattung, *S. Kali* und *S. Soda*, speciell zum Zwecke der Gewinnung der natürlichen Soda (s. d.) angebaut werden. Die *Salsola Soda* wird hauptsächlich in Spanien bei Alicante u. s. w. angebaut und liefert beim Einäschern die Barille (s. d.).

Von der *S. Kali* oder *S. Tragus* giebt die junge Pflanze 25 Proc. Asche, diese enthalten 53 Proc. in Wasser lösliche Salze.

Göbel¹⁾ hat mehrere Species von Salsola aus der Kirgisiensteppe auf Aschenbestandtheile untersucht. Von *S. brachiata* gab die junge Pflanze an der Luft getrocknet 30 Proc. Asche, wovon 66,5 Proc. in Wasser löslich waren; ältere Pflanzen gaben nur 18 Asche, darin 63,5 Proc. lösliche Salze. — Von *S. clavifolia* gaben junge Pflanzen 42 Thle. Asche, wovon 74 Proc. löslich; von *S. lanata* gaben junge Pflanzen 19,0 Asche, darin 38 Proc. lösliche Salze. Von *S. laricina* wurde aus

¹⁾ Göbel's Reise in die Steppen des südlichen Russlands, Dorp. 1837 u. 1838.

alten Pflanzen 7,0 Proc. Asche erhalten, darin 44,5 Proc. in Wasser löslich. Alte Pflanzen von *S. tamariscina* gaben 9,3 Proc. Asche, mit 45,0 Proc. löslichen Salzes. Die quantitative Analyse der in Wasser löslichen Salze von 100 Thln. Asche gab nun, von:

	S. Kali	S. brachiata		S. clavifolia		S. lanata	S. lari- cina	S. tama- risci- na
		junge Pflan- zen	alte Pflan- zen	junge Pflan- zen	alte Pflan- zen			
Schwefelsaures Kali . . .	5,6	8,9	8,6	1,3	0,7	6,5	9,4	7,5
Kohlensaures Kali . . .	1,0	—	—	1,8	—	—	—	—
Chlorkalium	3,4	—	—	12,4	8,7	8,9	—	0,2
Schwefelsaures Natron . .	—	4,5	2,7	—	—	—	7,1	—
Chlornatrium	—	14,8	19,4	—	5,0	11,2	12,3	25,5
Kohlensaures Natron . . .	34,1	26,2	24,1	43,8	46,0	4,2	6,9	8,1
Freies Natron mit Schwefel- natrium u. schwefligsam- rem Natron	5,1	5,1	3,8	6,8	4,1	4,1	2,7	1,5

Salviaöl, Salbei- oder Salveiöl, wird aus dem Kraute von *Salvia officinalis* L., Fam. der Labiatae, durch Destillation mit Wasser gewonnen. Frisch bereitet, ist es hellgelb, fast farblos, wird mit der Zeit dunkler und scheidet Stearopten aus. Es schmeckt gewürzhaft, riecht ähnlich dem Kraute, durchdringend camphorähnlich, schwimmt auf Wasser. Nach Rochleder¹⁾ ändert sich die Zusammensetzung und der Siedepunkt des Salveiöls mit dem Alter ausserordentlich. Man kann es ansehen als Verbindung eines Kohlenwasserstoffs = C_6H_5 , mit einer veränderlichen Menge von Sauerstoff (er fand 3 bis über 11 Proc.). Ueber Kalihydrat rectificirt, giebt es gleichfalls Oele von verschiedener Zusammensetzung und ungleichem Siedepunkt. Das zuletzt unter Wasserstoffentwicklung Uebergehende hat einen brennenden Geruch. Mit kalter concentrirter Salpetersäure erhitzt sich das Salveiöl und verwandelt sich unter Gasentwicklung in eine rothe Harzmasse, aus der sich mit Wasser gewöhnlicher Camphor abdestilliren lässt, verunreinigt durch ein Oel. Tröpfelt man Salveiöl in kochende, rauchende Salpetersäure, so löst es sich auf, zugleich entweicht ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoffoxyd. Verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt die trübe Flüssigkeit, so setzt sich im Kühlrohre reiner Camphor ($C_{20}H_{16}O_2$) ab. Die Bildung desselben erklärt sich dadurch, dass das Oel 4C und 4H durch Oxydation als Kohlensäure und Wasser verliert.

Nach Hlasiwetz²⁾ ward ein Mal beim Kochen von Senföl mit Natron-Kalk ein Oel erhalten, welches den Geruch des Salveiöls hatte und 80,0 Kohlenstoff auf 11,1 Wasserstoff und 8,9 Sauerstoff enthielt. Senföl von einer andern Bezugsquelle gab kein solches Oel. Wp.

Salvia-Fermentoleum s. S. 59.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 1. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 355.

Salz, Kochsalz, Küchensalz. Die gewöhnliche Bezeichnung des Chlornatriums, welches fest vorkommend als Steinsalz, oder aus seinen Lösungen den Salzsoolen, oder Meerwasser als Kochsalz oder Siedsalz gewonnen wird (s. Kochsalz Bd. IV, S. 422 und Steinsalz).

Salz, *Sel*, *Salt*. Diesem Namen hat man zu verschiedenen Perioden der Wissenschaft ganz verschiedenartige Bedeutung beigelegt. Der Name „Salz“, von dem lateinischen *sal*, ursprünglich das Küchensalz oder Kochsalz bezeichnend, wurde schon in alten Zeiten auch auf andere ähnliche Körper übertragen, wohl zunächst, weil man sie nicht zu unterscheiden wusste, weniger wegen der analogen Beschaffenheit, welche erst in viel späterer Zeit erkannt wurde. Im Mittelalter ward der Begriff in der Art ausgedehnt, dass man auch die Alkalien hierherzählte, sowie manche krystallisirbaren Pflanzenproducte, z. B. die Benzoesäure, die Bernsteinsäure, und namentlich alle Mineralsäuren. Die Alchimisten nannten Salze überhaupt alle fixen und unverbrennlichen Körper. Darnach war der Begriff Salz ein ganz unbestimmter, so dass Newton sogar das Wasser zu den Salzen zählen konnte.

Boërhave brachte eine neue Definition auf, er nannte diejenigen Körper Salze, welche Geschmack zeigen, schmelzbar oder flüchtig oder in Wasser löslich sind. Hierbei wurden die Verbindungen der schweren Metalle, so wie die Alaune und Vitriole meistens ausgenommen, und diese Verbindungen nicht zu den Salzen gezählt. Noch bis Ende des vorigen Jahrhunderts wusste man nicht, was eigentlich als Salz zu bezeichnen sei, namentlich wird oft noch der Begriff der Löslichkeit festgehalten; so meint Bergmann, dass nur die Körper Salze seien, welche in höchstens 500 Thln. Wasser sich lösen; Kirwan gab an, sie müssten wenigstens in 200 Thln. siedendem Wasser löslich sein.

Man suchte nun zu verschiedenen Zeiten die als Salze bezeichneten zum Theil so verschiedenartigen Körper in einzelne Gruppen zu theilen; so unterscheidet man im 17. Jahrhundert die Säuren *Salia acida* und die Alkalien *Salia alkalina* von den Salzen *Salia salsa*, welche letztere später auch als Mittelsalze, *Salia media* oder *S. neutra* bezeichnet wurden. Van Helmont hatte schon beobachtet, dass gewisse Salze, *Salia composita*, aus Säure und Alkali (diese selbst waren als *Salia simplicia* bezeichnet) entstehen. Stahl bezeichnet deshalb das *Sal medium* oder *S. compositum* als *Sal duplicatum*, ein Name, der noch den schwefelsauren Kali geblieben ist. Hierbei wurden die Vitriole und die Metallsalze immer als nicht zu den Salzen gehörig bezeichnet.

Ein französischer Chemiker Rouelle (starb 1770) sprach zuerst die bestimmte Ansicht aus, dass jeder Körper, der aus einer Säure und einer Base entstanden sei, ein Salz sei, und dass hier nur die Zusammensetzung maassgebend sein dürfe, dagegen nicht in Betracht komme, ob er löslich oder unlöslich sei, Geschmack habe oder nicht. Rouelle unterschied auch drei Classen von Mittelsalzen, die vollkommen salzigen, oder vollkommen neutralen, die mit Ueberschuss von Säure, und drittens solche mit wenig Säure, also mit Ueberschuss von Base.

Ueber die Constitution der Salze war man bis auf Lavoisier der Ansicht, dass die gewöhnlichen Säuren (mit Ausnahme einiger anorganischen wie die schweflige Säure) und auch die Alkalien, die Erden und die Metallkalke einfache Körper seien, man betrachtete die Salze daher als

Verbindungen zweier einfacher Stoffe. Nachdem Lavoisier und Davy dargethan hatten, dass die Metallkalke, die sauerstoffhaltenden Säuren, wie die Erden und Alkalien zusammengesetzte Sauerstoff enthaltende Körper seien, musste man die Salze für Verbindungen zweier Oxyde ansehen. Die späteren Arbeiten von Gay-Lussac und Thénard machten es unzweifelhaft, dass die Salzsäure und ähnliche Verbindungen keinen Sauerstoff enthalten, dass sie überdies sich mit Oxyden unter Abscheidung von Wasser verbinde. Hierauf sprach Davy 1810 bestimmt die Ansicht aus, dass die „salzsauren Salze“ keinen Sauerstoff enthalten, sondern Verbindungen von dem Elemente Chlor mit einem Metall sein, also nur aus zwei Elementen bestehen, und daher von den gewöhnlichen Salzen wesentlich verschieden seien; darnach war also das Kochsalz, dessen Name auf die ganze Classe übertragen worden war, der Zusammensetzung nach kein eigentliches Salz, denn es besteht ja nicht aus zwei Oxyden, sondern aus zwei Elementen.

Nachdem Berzelius sich (um 1820) der von Davy aufgestellten Ansicht über die Einfachheit des Chlors und die Art der Zusammensetzung der Chloride angeschlossen hatte, sprach er sich dahin aus, dass man, ohne die Zusammensetzung zu beachten, als Salze diejenigen Verbindungen bezeichnen müsse, welche chemische Indifferenz zeigen. Er theilte daher die Salze in zwei Abtheilungen, 1) Salze, die aus zwei Oxyden, und 2) solche, die aus zwei Elementen bestehen. Berzelius fand nun bei seinen weiteren Untersuchungen, dass die Schwefelverbindungen sich untereinander verhalten wie die Oxyde, dass einzelne Sulfide sich zu anderen wie Sauerstoffsäuren zu Sauerstoffbasen verhalten, und dass sie ähnlich wie diese sich miteinander verbinden. Fortgesetzte Untersuchungen thaten nun bald dar, dass wie die Sulfide sich die Verbindungen von Selen und Tellur unter einander verhalten.

Nach diesen Erfahrungen stellte Berzelius die Salze unter zwei Hauptgruppen: 1. Amphidsalze und 2. Haloidsalze.

Die Amphidsalze sind Verbindungen von zwei zusammengesetzten binären Körpern, einem elektropositiven und einem elektronegativen, welche ein gemeinschaftliches Element enthalten, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, nach welchem Element die Salze als Sauerstoff-, Schwefel- (Sulfo-), Selen- oder Tellursalze bezeichnet werden.

Die Haloidsalze sind dagegen binäre Verbindungen von Metallen mit Salzbildern, Chlor, Brom, Jod und Fluor, denen sich die zusammengesetzten Körper Cyan, Rhodan, Mellan u. s. w. anschliessen.

Diese Haloidsalze sind, wenn auch durchaus nicht den Eigenschaften, doch der Zusammensetzung nach den Oxyden, Sulfiden u. s. w. unzweifelhaft analog, andererseits bilden sie unter einander Doppelverbindungen (so verbindet sich Chlorkalium mit Platinchlorid, $KCl.PtCl_2$, Chlorammonium mit Quecksilberchlorid, $AmCl.HgCl$), und man hat daher diese Doppelverbindungen zuweilen als eigentliche Salze, Chlorosalze u. s. w. betrachtet, so dass dann als Salz überhaupt bezeichnet werden könnte die Verbindung von zwei zusammengesetzten binären Körpern (einem elektropositiven oder basischen und einem elektronegativen oder sauren), die ein gemeinschaftliches Element haben, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Brom oder eines der übrigen Salzbilder, nach welchem gemeinschaftlichen Elemente man

die Salze als Sauerstoffsalze, Selensalze, Chlorosalze u. s. w. zu unterscheiden hätte.

Diese Ansicht, obwohl in Bezug auf die Zusammensetzung consequent, hat wenig Anklang gefunden, weil dann die Haloidsalze, wie die Chloride u. s. w. neben die Oxyde zu stellen sind, während sie sich ihren Eigenschaften nach doch den Sauerstoffsalzen so nahe anschließen, dass sie nicht wohl von ihnen zu trennen sind.

Die Ansicht von Berzelius über die Constitution der Salze, wonach sie also binäre Verbindungen theils der ersten theils der zweiten Ordnung sind, ist eine noch sehr verbreitete.

Dieser gegenüber steht eine zweite Ansicht, welche zuerst von Humphry Davy angedeutet, von Dulong aber näher entwickelt wurde. Diese Ansicht ist später von Clark, von Graham und von Liebig besprochen; in neuester Zeit haben Laurent, Gerhardt und Williamson, wie ihre Vorgänger annehmend dass die Salze aus den Säuren durch Vertretung von Wasserstoff mittelst Metall entstehen, Ansichten über Constitution der Salze entwickelt, welche vielfach Zustimmung gefunden haben (s. u. Säure S. 25).

Nach Dulong sind alle Salze den Haloidsalzen analog zusammengesetzt, und bestehen aus einem positiven Metall (oder einem organischen positiven Radical) und einem negativen Radical, dieses ist entweder ein Element (bei den Haloidsalzen von Berzelius) oder ein zusammengesetzter Körper (bei den Sauerstoffsalzen). Die Salze sind also hiernach alle binäre Verbindungen der ersten Ordnung, daher hat man diese Ansicht die Binartheorie genannt, während die Ansicht von Berzelius über Zusammensetzung der Sauerstoffsalze als dualistische Theorie bezeichnet ist.

Wir haben also in den Sauerstoffsalzen entweder eine Verbindung von Metalloxyd mit einer Säure anzunehmen, oder eine unmittelbare Verbindung von Metall mit einem zusammengesetzten für sich nicht isolirten Radical.

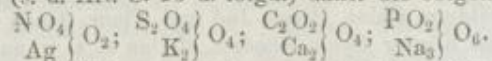
Schwefelsaures Kali ist KO.SO_3 oder K.SO_4

Salpetersaures Silberoxyd ist . . AgO.NO_3 oder Ag.NO_3

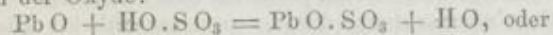
Kohlensaurer Kalk ist CaO.CO_2 oder Ca.CO_3

Neutrales phosphors. Natron ist . 3NaO.PO_5 oder 3Na.PO_8 .

Nach Laurent und Gerhardt bezeichnet man die Salze, sie auf den Typus Wasser beziehend, in gleicher Weise wie die entsprechenden Säuren (s. d. Art. S. 25 u. folgd.) daher die obigen Salze:

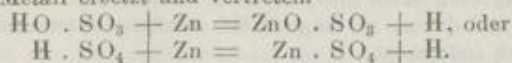


Die Sauerstoffsalze entstehen nun aus den Säurehydraten beim Hinzukommen von Metalloxyd unter Abscheiden von Wasser. Diese Thatsache erklärt sich nach den beiden Ansichten über Constitution der Säurehydrate und der Sauerstoffsalze auf verschiedene Weise; betrachten wir die Säuren und die Salze als Verbindung von zwei Oxyden, so ist das abgeschiedene Wasser Educt, es war schon fertig gebildet vorhanden; sind die Säuren Wasserstoffverbindungen, so ist das Wasser ein Product, gebildet aus dem Wasserstoff der Säuren und dem Sauerstoff der Oxyde:



Die Salze entstehen bekanntlich häufig durch Auflösen von Me-

tall in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff; nach der dualistischen Ansicht ist dieses Element hier durch Zerlegung von Wasser entstanden; nach der Binartheorie wird es einfach durch das eintretende Metall ersetzt und vertreten.



Nimmt man die Säurehydrate als Wasserstoffverbindungen an, so kann man sagen, dass die Salze aus den Säuren entstehen, indem der vertretbare Wasserstoff durch Metall ersetzt wird; die Säurehydrate sind also, verglichen mit den Metallsalzen, die Wasserstoffsalze.

Wenn wir die Elementargruppen SO_3 als Schwefelsäure, NO_3 als Salpetersäure, CO_2 als Kohlensäure u. s. w. nach Berzelius zu bezeichnen gewohnt sind, so können wir die Verbindungen $\text{H} \cdot \text{SO}_4$, $\text{Pb} \cdot \text{SO}_4$, $\text{Pb} \cdot \text{NO}_3$, $\text{Pb} \cdot \text{CO}_3$ eigentlich nicht mehr als Schwefelsäurehydrat, als schwefelsaures, salpetersaures, kohlen-saures Bleioxyd bezeichnen, denn die Verbindungen enthalten nach dieser Bezeichnung weder die genannten Säuren noch Metalloxyd; Graham schlug daher vor, die Radicale SO_4 u. s. w. als Sulfatoxygen, Nitrat-oxygen, Carbonatoxygen u. s. w., und darnach die Metallverbindungen zu bezeichnen. Oder man hat die Verbindungen z. B. als Sulphanwasserstoff, Sulphan-Blei u. s. w. bezeichnet. Es würde schwierig sein, die älteren Namen durch solche neueren zu verdrängen und Gerhardt behält daher für die Säuren die alten Namen bei, und bezeichnet daher die Salze mit dem Namen der Säure und des Metalls oder des positiven Radicals (nicht des Metalloxyds oder Radicaloxyds), daher die Bezeichnung schwefelsaures, kohlen-saures u. s. w. Kalium, Natrium, Calcium, Blei, Silber, Aethyl, Phenyl u. s. w.

Jede der Ansichten über die Zusammensetzung der Säurehydrate und der Sauerstoffsalze hat gewisse Vorzüge und andererseits Schwächen. Wir wollen in Kürze Einiges darüber anführen.

Die Binartheorie bietet den grossen Vortheil der Einfachheit, indem die Sauerstoffsalze und die Haloidsalze sich näher gerückt sind; sie erklärt besser die elektrolytische Zersetzung vieler Sauerstoffsalze in Metall einerseits und Säure + Sauerstoff andererseits. Sie erklärt eher die Thatsache, dass 1 Atom Base zur Bildung von normalem Salz so viel Atome Säure nöthig hat, als sie im freien Zustande Sauerstoff enthielt, indem sich hier aus dem Sauerstoff der Base und dem Wasserstoff des Säurehydrats geradeauf Wasser bilden muss.

Man hat gegen die Binartheorie namentlich die Umstände geltend gemacht, dass man dort genöthigt sei, eine Menge Radicale anzunehmen, die für sich im freien Zustande nicht bekannt sind, so SO_4 , NO_3 , CO_3 , CrO_4 , PO_5 , PO_7 , PO_8 u. s. w. für Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, Chromsäure, die drei Phosphorsäuren u. s. w., während man die wasserfreien Verbindungen SO_2 , NO_2 , CO_2 , CrO_3 , P_2O_5 u. a. kennt. Weiter ist eingewandt, dass manche Säuren für sich keine eigentlichen Hydrate bilden, so die Kohlensäure, Chromsäure u. a. Dann ist auch der Umstand geltend gemacht, dass z. B. wasserfreie Schwefelsäure und Chromsäure sich mit dem wasserfreien neutralen Kalisalz zu sauren Salzen verbinden, nach der alten Ansicht $\text{KO} \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{KO} \cdot 2\text{CrO}_3$; nach der Binartheorie $\text{K} \cdot \text{S}_2\text{O}_7$, $\text{K} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$; so dass neben den Verbindungen SO_4 , CrO_4 auch noch S_2O_7 , Cr_2O_7 bestehen. Besonders ist auch hervorgehoben, dass bei der grossen Verwandtschaft mancher

Metalle zu Sauerstoff, wie sie z. B. Kalium zeigt, es nicht wahrscheinlich sei, dass z. B. im Sulfat K_2SO_4 das Kalium als solches und nicht als Kaliumoxyd enthalten sei. Aber das Kalium ist in der Verbindung K_2SO_4 auch nicht frei, sondern überall mit dem Körper SO_4 verbunden, und daher, so lange nicht stärkere Verwandtschaften wirken, chemisch indifferent.

Die Haloidsalze sind sauerstofffreie binäre Verbindungen, die aus den Wasserstoff- oder vielmehr Haloidsäuren durch Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff entstehen, und sich bei Einwirkung von Metalloxyden auf die Haloidsäuren unter Austreten von dabei gebildetem Wasser bilden, in analoger Weise, wie es nach der Binartheorie auch bei den Sauerstoffsäuren bei dem Zusammenkommen derselben mit Metallen oder basischen Metalloxyden der Fall ist. Nach beiden Ansichten entstehen also Haloidsalze, indem Metall (oder ein basisches Radical in den organischen Verbindungen) den Wasserstoff der Säure vertritt.

Gerhardt bezieht die Haloidsalze wie die Haloidsäuren auf den Typus Wasserstoff $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$; so ist Chlorwasserstoff $\begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix}$, und Chlornatrium $\begin{matrix} Cl \\ | \\ Na \end{matrix}$, Chloräthyl $\begin{matrix} Cl \\ | \\ C_4H_5 \end{matrix}$ u. s. w.

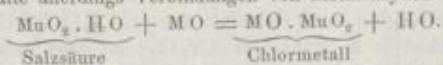
Nachdem die Ansicht aufgegeben werden musste, dass die Haloidsalze wie die Sauerstoffsalze aus Metalloxyd und einer Säure¹⁾ bestehen, glaubte man bei der Aehnlichkeit ihrer Lösungen mit gelösten Sauerstoffsalzen annehmen zu müssen, dass die Haloidsalze wenigstens bei der Lösung durch Aufnahme der Elemente des Wassers sich in haloidsaure Metalloxyde verwandelten, so z. B. das Chlornatrium in Chlorwasserstoffsäure und Natriumoxyd, also $NaCl + HO = NaO \cdot HCl$. Hierfür schien anser der Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen die Thatsache zu sprechen, dass manche Haloidsalze so viel Krystallwasser enthalten, um geradeauf z. B. mit dem Chlor Salzsäure, mit dem Metall basisches Oxyd bilden zu können, so dass sie beim Erhitzen dann oft Salzsäure abgeben und Metalloxyd zurücklassen, wie z. B. das wasserhaltende Chlormagnium, Chloraluminium u. a.

In gleicher Weise wie die Chlormetalle wurden auch Wasser haltende oder in Wasser gelöste Haloidsalze von Brom, Jod, Fluor, Cyan u. a., sowie die Schwefelmetalle, Selen- und Tellurmetalle als Verbindungen der betreffenden Wasserstoffsäuren mit Metalloxyd betrachtet.

Diese Ansicht, welche z. B. in L. Gmelin's vortrefflichem Handbuch der Chemie als gültig angenommen ist, dürfte jetzt nur noch wenige Anhänger haben.

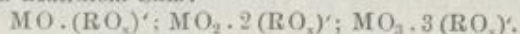
Verbindungsverhältnisse der Säuren und Basen. Wir sehen bei den Sauerstoffsäuren, dass sie sich mit den Sauerstoffbasen meistens in verschiedenen Gewichtsverhältnissen vereinigen können, und

¹⁾ Nimmt man wieder mit Schönbein das Chlor als Muriumtrioxyd MuO_3 und daher die Salzsäure als eine Verbindung von Muriumbioxyd MuO_2 mit Wasser, so sind die Chlormetalle allerdings Verbindungen von Metalloxyden mit Muriumbioxyd:

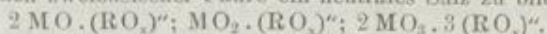


Hier ist also auch das Wasser Edukt, und das Chlormetall ein Sauerstoffsalz (vergl. Sauerstoff activer und Superoxyde).

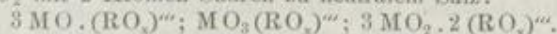
wir unterscheiden darnach neutrale, saure und basische Salze. Die neutralen Salze der Alkalien und Erdalkalien mit den stärkeren anorganischen und organischen Säuren verhalten sich gegen Pflanzenfarben meistens indifferent, sie reagiren „neutral“; das findet aber durchaus nicht bei allen als neutral bezeichneten Salzen statt, manche derselben reagiren, obschon wir sie neutral nennen, sauer (schwefelsaure Thonerde), andere basisch (kohlensaures Kali); umgekehrt reagiren auch manche basische Salze neutral oder sauer, oder saure Salze neutral oder basisch. Wir halten uns bei dieser Bezeichnung der einzelnen Salze nicht an das Verhalten derselben Salze gegen Pflanzenfarben, sondern nur an das Atomverhältniss zwischen Base und Säure, oder, was bei den Sauerstoffsalzen dasselbe ist, an das Gewichtsverhältniss zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Base (s. Sättigungscapazität). Als neutrale Salze bezeichnen wir die Verbindungen, in welchen das Hydratwasser der Säuren vollständig durch eine äquivalente Menge Base vertreten ist. Bei den Verbindungen der einbasischen Säuren tritt 1 Atom derselben $(RO)_x$ zu 1 Atom einer einsäurigen Base MO , oder 2 Atome der Säure treten zu 1 Atom einer zweisäurigen Base, oder 3 Atome der Säure zu 1 Atom einer dreisäurigen Base, bei der Bildung von neutralem Salz:



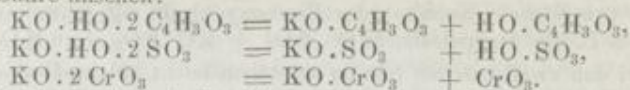
Bei den zweibasischen Säuren sind 2 Atome der einsäurigen Base oder 1 Atom einer zweisäurigen Base nöthig, um mit 1 Atom zweibasischer Säure, oder es sind 2 Atome dreisäuriger Base nöthig, um mit 3 Atomen zweibasischer Säure ein neutrales Salz zu bilden:



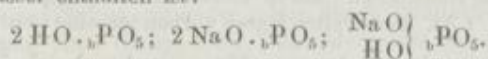
Bei den dreibasischen Säuren $(RO)_x$ verbindet sich 1 Atom mit 3 Atomen MO , oder mit 1 Atom M_3O_3 ; oder 3 Atome zweisäuriger Basen MO_2 mit 2 Atomen Säuren zu neutralem Salz:



Saure Salze werden diejenigen Verbindungen genannt, in welchen das Verhältniss der Säure gegenüber der Base ein grösseres ist als in den neutralen Salzen; enthalten die Salze, auf die gleiche Menge Basis bezogen, anderthalbfach, zweifach, dreifach, vierfach soviel Säure als das neutrale Salz, so nennen wir es Anderthalbfach-, Zweifachsaures-, Dreifachsaures-, Vierfachsaures- u. s. w. Salz. Die sauren Salze der einbasischen Säuren lassen sich auch als Verbindungen von neutralem Salz mit Säurehydrat, oder in seltenen Fällen mit wasserfreier Säure ansehen:

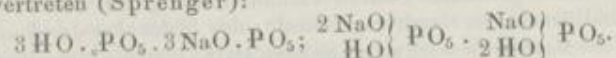


Bei den mehrbasischen Säuren nennen wir die Salze sauer, wenn nicht alles Hydratwasser der freien Säure durch eine äquivalente Menge Base ersetzt ist; so werden bei den zweibasischen Säuren die Salze sauer genannt, in welchen neben 1 At. einer einsäurigen Base noch 1 At. basisches Wasser enthalten ist:



Bei den dreibasischen Säuren giebt es demnach zwei Reihen saurer Salze, anderthalbfachsaure, in welchen nur 2 Aeq. Hydratwasser durch Basen ersetzt, das dritte Aequivalent basisches Wasser

noch unvertreten ist; und dreifachsaure Salze, in welchen nur 1 Aeq. Wasser durch Base eliminirt, und 2 Aeq. Wasser noch die Stelle einer Base vertreten (Sprenger):



Die basischen Salze enthalten die Base gegenüber der Säure in einem grösseren Verhältniss als die neutralen Salze, wir kennen solche Verbindungen hauptsächlich von den ein- und zweibasischen Säuren, und betrachten sie als Verbindungen neutraler Salze mit Base oder Basenhydrat. Wir bezeichnen sie als $\frac{1}{2}$ saures oder zweifachbasisches, $\frac{1}{3}$ saures oder dreifachbasisches, $\frac{1}{4}$ saures oder vierfachbasisches u. s. w., je nachdem sie 2, 3 oder 4 mal soviel Base, oder also $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ soviel Säure enthalten, als das neutrale Salz.

Wenn wir die Säurehydrate als Wasserstoffverbindungen ansehen, so sind die Salze die Verbindungen, welche aus den Säuren entstehen, indem der Wasserstoff durch Metalle oder andere elektropositive Radicale ersetzt ist; die neutralen Salze sind solche, in denen aller vertretbarer Wasserstoff ersetzt ist, während in den sauren Salzen nur ein Theil desselben verdrängt, ein Theil noch vorhanden ist. Die basischen Salze sind auch hier als Verbindungen anzusehen von neutralem Salz mit Base.

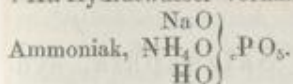
Da die Reaction der Salze für die Bezeichnung ob neutral, sauer oder basisch nicht maassgebend ist, so erscheinen auch diese Namen nicht sehr passend; man hat daher die neutralen Salze als normale bezeichnet; Gerhardt nennt *équisels* die Verbindungen, welche denjenigen Säuren entsprechen, die aus gleichen Volumen Wasserstoff und nicht metallischem Element bestehen (wie z. B. Chlorwasserstoff), oder denjenigen Sauerstoffsäuren, welche aus gleichen Volumen Wasser und Säureanhydrid bestehen (wie Schwefelsäurehydrat); er nennt *sousels* und *sursels* diejenigen Salze, welche mehr oder weniger Metalloxyd enthalten, als die *équisels*.

Dieselbe Säure kann nun gleichzeitig mit mehreren Basen, oder dieselbe Base mit mehreren Säuren verbunden sein, so entstehen die Doppelsalze. Meistens haben wir hier Verbindungen derselben Säure mit mehreren Basen. Bei den einbasischen Säuren müssen wir diese Doppelsalze als Verbindungen zweier verschiedener Salze ansehen. Neben wir die Schwefelsäure als einbasisch, so enthalten auch die Alkalisolche Doppelsalze: $\text{MO} \cdot \text{SO}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$, wie auch die Verbindungen von Nickel-, Kobalt- oder Eisenoxydulsalz mit schwefelsaurem Alkali, z. B. das Doppelsalz $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$.

Bei den zweibasischen Säuren entstehen leicht solche Doppelsalze, indem statt 2 At. derselben Base sich je 1 At. zweier verschiedener Basen mit 1 At. der Säure verbinden; so ist das Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron), $\begin{matrix} \text{KO} \\ \text{NaO} \end{matrix} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$, ein solches Doppelsalz.

Bei den dreibasischen Säuren entstehen die Doppelsalze so, dass 2 At. einer und 1 At. der zweiten Basen vorhanden sind; ein solches Doppelsalz ist das neutrale phosphorsaure Magnesia-Ammoniak, $\begin{matrix} 2 \text{MgO} \\ \text{NH}_4\text{O} \end{matrix} \text{PO}_5$. Eben solche Doppelsalze giebt es bei den arsensauren Salzen. Oder in den sauren Salzen können je 1 At. von zwei verschiedenen Basen neben

1 At. Hydratwasser vorhanden sein, so bei dem phosphorsauren Natron-



Seltener enthalten die Doppelsalze Verbindungen derselben Basis mit verschiedenen Säuren, wie z. B. essigsäures und salpetersäures Bleioxyd.

Sind hier auf 1 At. der dreibasischen oder auf 3 At. einbasischer Säure 3 At. von drei verschiedenen Basen vorhanden, so haben wir die Tripelsalze, die wenig bekannt sind.

Die Haloidsalze entstehen aus den Haloidsäuren durch Eintreten von Metall an die Stelle von Wasserstoff, so die Metallchloride aus Chlorwasserstoff u. s. w. Wie die Haloidsäuren verhalten sich die Wasserstoffverbindungen von Schwefel, Selen, Tellur. Die Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride der Metalle verbinden sich zuweilen unter einander zu Doppelverbindungen, Doppelhaloidsalzen, theils verbinden sie sich auch mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, so das Goldchlorid mit Chlorwasserstoff u. s. w., Verbindungen, die der Zusammensetzung nach den Hydraten der entsprechenden Oxyde analog sind. Aehnlich verbinden sich die Sulfide, die Telluride und Selenide der Metalle unter einander wie mit den Wasserstoffverbindungen.

So wie unter sich können die Haloidsalze sich auch mit den Amphidsalzen, z. B. den Sauerstoffsalzen, zu Doppelsalzen vereinigen; so verbindet sich Chlorcalcium mit essigsäurem Kalk zu einem krystallisirbaren Salze.

Viele der Haloidsalze können aber auch Krystallwasser aufnehmen, so manche Chloride, Bromide u. s. w. Sie verbinden sich ferner gleich wie die Sauerstoffsalze auch mit freiem Ammoniak, so das Chlorsilber, das Chlorcalcium u. a.

Unter passenden Umständen vereinigen die Metallchloride sich leicht mit basischen Metalloxyden zu Oxychloriden, Verbindungen, die man häufig als basische Metallchloride (früher basisch-salzsäure Metalloxyde) bezeichnet, so das basische Eisenchlorid, das basische Kupferchlorid u. a.

So wie mit Oxyden verbinden die Chloride u. a. sich auch mit Sulfureten zu Chlorosulfiden u. s. w., so das Quecksilberchlorosulfuret u. a. Die Oxyde und Sulfurete verbinden sich auch endlich unter einander zu Oxydsulfureten, so Bariumoxysulfuret, Quecksilberoxysulfuret u. a.

Die Sauerstoffsalze wie die Haloidsalze verbinden sich mit Wasser, welches sie theils als Krystallwasser, theils als Halhydratwasser aufnehmen (s. unter Wasser). Auch die Doppelsalze nehmen häufig noch Krystallwasser auf, so die Alaune, die Sulfate von Kali und Eisenoxydul und den letzterem isomorphen Oxyden, wobei dann zusammengesetztere Verbindungen entstehen.

Die Bildung der Salze erfolgt bei Einwirkung der Säure auf die betreffenden Basen oder deren Salze, oder durch Zersetzung eines Salzes mittelst einer Base oder eines anderen Salzes. Ebenso erfolgt die Zersetzung eines Salzes entweder schon durch Erhitzen für sich, oder bei Einwirkung einer Säure, einer Base oder eines Salzes.

Ueber Bildung, wie über Eigenschaften, Farbe, Geschmack, Löslichkeitsverhältniss und Zersetzung der Salze lässt sich im Allgemeinen wenig Wichtiges sagen; das auf die einzelnen Salze Bezügliche

wird bei den betreffenden Basen und Säuren, so wie unter den betreffenden Salzen aufgeführt. *Fe.*

Salzäther, leichter, leichte Salznaphtha, syn. mit Aethylchlorür.

Salzäther, schwerer, Chloräther zum Theil, schwere Salznaphtha, Salzöl. Mit diesen Namen bezeichnet man den ölartigen, in Wasser nicht löslichen Körper, den Scheele (1774) zuerst durch Destillation von Manganhyperoxyd und Chlornatrium mit Alkohol und Schwefelsäure und Waschen mit Wasser oder Kalkmilch erhielt. Am zweckmässigsten soll hier auf ein Gemenge von 2 Thln. Kochsalz und 2 Thln. Braunstein, 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Trall. und 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure genommen werden. Dasselbe Product wird dargestellt durch Behandlung von wasserhaltendem Alkohol mit Chlor in der Kälte, Vermischen des Productes mit Wasser und Auswaschen des sich abscheidenden ölartigen Körpers, so lange sich noch etwas löst. Nach Liebig wird die grösste Ausbeute davon erhalten, wenn mit Chlorkalk gesättigter Alkohol mit seinem doppelten Volumen Wasser gemischt, und dann das ganze Gemenge ohne Absonderung des niederfallenden ölartigen Körpers mit seinem halben Gewicht Braunstein versetzt wird; der Braunstein löst sich, die Flüssigkeit wird erst grün, später braun.

Es ist gut dabei die Mischung abzukühlen, da sie sich oft selbst bis zur Entzündung erhitzt. Das Gemenge wird dann destillirt und das schwerere ölartige von dem leichteren wässerigen Destillat abgesondert, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Das nach der einen oder der andern Weise erhaltene Product ist immer ein Gemenge sehr verschiedener Substanzen. Aethylchlorür, Essigäther, Chloral, und allen den Substitutions- und Zersetzungsproducten, welche durch Einwirkung von Chlor auf diese Verbindungen entstehen (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 477, so wie S. 117, 124 u. 126). Die Zusammensetzung dieses Gemenges ist eine sehr wechselnde nach den Mischungsverhältnissen, der Dauer der Einwirkung, Stärke des Alkohols u. s. w.

Der schwere Salzäther ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, sich gegen Pflanzenfarben indifferent verhaltend; sein specif. Gewicht = 1,227; er siedet bei 112° bis 125° C.; ist unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältnis löslich in Alkohol; eine solche alkoholische Lösung ist der sogenannte Salzätherweingeist (s. d. Art.). Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Salzäther beim Erwärmen geschwärzt; Kalihydrat zerlegt ihn unter Erhitzung, wobei eine braune harzartige Substanz zurückbleibt, während ein chlorhaltender ölartiger Körper von 1,07 specif. Gewicht übergeht, dessen Siedpunkt bei 104° C. liegt (Liebig¹⁾).

Der schwere Salzäther hat früher Anwendung in der Heilkunde gefunden, und es sind vielfache Versuche über seine Darstellung gemacht, von Scheele, von Westrumb, Pfaff u. s. w. *Fe.*

Salzbasen, syn. mit Basen.

Salzbilder, Halogene, Halyle. Berzelius nannte Chlor, Brom, Jod und Fluor, weil sie ohne Hinzutritt von Sauerstoff die Fähig-

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XXIV, S. 284.

keit haben, mit Metallen Verbindungen zu bilden, welche den Sauerstoffsalzen ähnlich sind, »Salzbilder«; hiermit wird gewöhnlich Haloïd (von *αλας*, Salz, und *ειδω*, ähnlich sein) als synonym genommen, aber weniger passend, da Haloïd der Wortbildung nach mehr die Bedeutung hat von salzähnlichen Körpern, als die von einem Körper, der salzähnliche Verbindungen zu bilden vermag. Die Verbindungen der Salzbilder mit den Metallen sind dann die Haloïdsalze, einfacher als Haloïde zu bezeichnen.

Zu den Salzbildern wird wegen des ähnlichen Verhaltens namentlich noch das Cyan und das Rhodan, so wie Mellon und analoge Körper gerechnet.

Salz, bitteres, englisches oder Epsomer, s. schwefelsaure Magnesia.

Salz der Weisheit oder Wissenschaft ist das Quecksilberchlorid-Chlorammonium (Bd. VI, S. 772).

Salze der verschiedenen Säuren, s. bei den einzelnen Säuren.

Salzgärten, *Marais salans*, sind gewöhnlich am Meeresstrande angelegte flache, mit Thon ausgestampfte Gräben oder Canäle, welche dazu dienen, Meerwasser darin an der Luft verdampfen zu lassen zur Gewinnung des Seesalzes (s. Kochsalz Bd. IV, S. 426).

Salzgas, zündendes, obsolete Bezeichnung für Chlor.

Salzgeist, rauchender s. Chlorwasserstoff.

Salzgeist, versüsster. Chlorätherweingeist, *Spiritus muriatico-aethereus*, *Spiritus vini chlorato-aethereus*, *Spiritus aetheris chlorati*, *Spiritus salis dulcis*, ist ein seit alten Zeiten angewendetes pharmaceutisches Präparat, welches durch Destillation einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist über Kochsalz und Braunstein gewonnen wird und neben Alkohol chlorhaltige Zersetzungsproducte desselben durch Chlor enthält. Die Vorschriften der Pharmakopöen weichen etwas von einander ab. Nach der Preussischen übergiesst man in einer Retorte 16 Unzen getrocknetes Kochsalz und 6 Unzen gepulverten Braunstein mit einer Mischung von 12 Unzen roher Schwefelsäure und 48 Unzen absolutem Alkohol und destillirt 42 Unzen ab. Das Destillat wird mit 3 Drachmen gebrannter Magnesia geschüttelt, abgossen und rectificirt.

Die Hannoversche Pharmakopöe schreibt dieselben Verhältnisse von Kochsalz, Braunstein, Schwefelsäure und Weingeist vor, aber der letztere ist nicht wasserfrei, sondern nur höchst rectificirt. Sie lässt ferner nur 36 Unzen abdestilliren und diese über eine Unze gebrannter Magnesia rectificiren.

Die Würtemberger Pharmakopöe und Geiger im Handbuch der Pharmacie Bd. II, S. 77 schreiben vor: 4 Unzen zerknistertes Kochsalz, 3 Unzen Braunstein, 8 Unzen Schwefelsäure und 12 Unzen höchst rectificirten Weingeist. Es sollen $9\frac{1}{2}$ Unze abgezogen werden. Das Product wird nöthigenfalls mit einer Auflösung von kohlen-saurem Kali entsäuert, abgossen und für sich rectificirt. Specificisches Gewicht

nach der Preussischen Pharmacopöe = 0,815 bis 0,820, nach der Hannoverischen, Württembergischen und nach Geiger = 0,840 bis 0,850.

Der Braunstein muss fein gepulvert und mit dem trockenen Kochsalz sorgfältig gemengt, beides mit der sauren Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol gehörig in Berührung gebracht werden, ehe die Destillation beginnt. Diese geschieht aus dem Sandbade. Statt aus der Retorte mit Vorlage kann sie auch aus einem Kolben mit Liebig'schem Kühlapparat vorgenommen werden. Die Rectification über Magnesia, ohne zuvoriges Abgiessen von derselben, ist wegen heftigen Stossens nicht zweckmässig, die Entsäuerung geschieht gleich gut durch kohlen-saures Kali und durch Magnesia, ja man kann auch Aetzkalklauge dazu gebrauchen, ohne Gefahr einer Zersetzung (Mohr). Der Rückstand in der Retorte, bestehend aus schwefelsaurem Natron und Manganoxydul, unzersetztem Kochsalz und Braunstein, erhärtet vollkommen. Man bringt ihn ohne Gefahr für den Apparat am besten durch Eingiessen von warmem Wasser, zuletzt von etwas Salzsäure heraus.

Der versüsste Salzgeist ist eine farblose, klare Flüssigkeit von dem schon angegebenen specifischen Gewicht. Er schmeckt und riecht eigenthümlich feurig, angenehm, ist neutral und erhält sich auch so beim Aufbewahren. Dies geschieht am besten in kleinen ganz gefüllten, wohl verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte. Mit 3 bis 4 Thln. Wasser vermischt, trübt er sich und lässt eine schwere Flüssigkeit (schweren Salzäther s. S. 214) fallen. Er lässt sich ohne Rückstand durch gelindes Erwärmen verflüchtigen.

Was die Zusammensetzung des Salzätherweingeistes betrifft, so weiss man darüber nichts Bestimmtes. Es ist bekannt, dass Chlor bei der Einwirkung auf Alkohol diesem nach und nach Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle tritt, dass Producte von verschiedenen Eigenschaften gebildet werden, die sich schwierig trennen lassen. Eine solche Reaction findet auch bei diesem Präparate statt, aber es ist nicht genau zu sagen, wie weit sie sich erstreckt. Es enthält den sogenannten, schweren Salzäther, eine flüssige, chlorhaltige Verbindung von nicht constanter Zusammensetzung. Eine Bildung von Aldehyd kann bei der Darstellung des versüssten Salzgeistes möglicher Weise auch stattfinden durch eine indirecte Oxydation des Alkohols durch Vermittelung des Chlors und zugleich Bildung von Essigäther. Die Gegenwart von Aldehyd lässt sich daraus abnehmen, dass das rohe Product bei der Rectification über gebrannte Magnesia zuweilen statt eines weissen einen von Aldehydharz bräunlich gefärbten Rückstand giebt. Die saure Reaction des rohen Destillats rührt gewiss von Salzsäure her.

Wp.

Salzhäutchen, Krystallhäutchen. Beim Abdampfen von wässrigen Salzlösungen zeigt sich bei hinreichender Concentration auf der Oberfläche dieser Lösungen ein sehr dünner hautähnlicher Ueberzug von festem Salz, ein Anzeichen, dass die Lösung concentrirt genug, so dass auf der Oberfläche schon die Krystallisation beginnt; man dampft daher die Lösungen oft bis zum „Krystallhäutchen“ ab. Wenn die Flüssigkeit stark aufwallt, so bildet sich ein solches Häutchen natürlich nicht; bei hygroskopischen Körpern zeigt sich dieses Krystallhäutchen auch nicht.

Fl.

Salzige Säure ward Ende des vorigen Jahrhunderts die

Salzkupfererz. — Salzsäure, hypothetisch trockene. 217

Salzsäure genannt, da man darin ihrem Verhalten nach weniger Sauerstoff als im Chlor annahm, und das letztere dann als Salzsäure benannte.

Salzkupfererz, Smaragdochalcit, Chlorkupfererz, syn. mit Atakamit (s. d. Art. Bd. II, Abth. 1, S. 400).

Salzlauge. Bezeichnung für Salzlösung.

Salzmesser s. Hallymeter s. d. Art. Bd. III, S. 767 u. d. Art. Bieruntersuchung 2. Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 1089.

Salznaphtha s. Salzäther, schwerer (S. 214), und Aethylchlorür (2te Aufl. Bd. I, S. 295).

Salzöl, schweres, syn. mit Salzäther, schwerer.

Salzradical nennt Graham die nach der Binartheorie in den Sauerstoffsalzen neben dem Metall enthaltenen Verbindungen NO_6 u. s. w. (s. d. Art. Säuren und Salz).

Salz, rothwerdendes, Rothsaltz, nannte Zeise das Kohlensulfidammonium ($\text{NH}_4\text{S} \cdot \text{CS}_2$) wegen der beim Auflösen eintretenden Färbung (s. Bd. IV, S. 534).

Salzsäure, Salzsäuregas s. Chlorwasserstoff.

Salzsäure, dephlogistisirte, nannte Scheele das Chlor.

Salzsäure, hypothetisch trockene. Der Umstand, dass in verschiedenen Säuren Sauerstoff nachgewiesen war, brachte auf die Vermuthung, dass alle Säuren Sauerstoff enthielten. Unter Betrachtung der übrigen Eigenschaften von Chlor und Salzsäure und ihres Verhaltens gegen andere Körper kam man zu der Annahme dass sie auch Sauerstoff enthielten, und Oxyde eines unbekanntes Radicals seien, welches den Namen Murium oder Muriaticum erhielt; 1 Aeq. Murium ($\text{Mu} = 11,5$) sollte sich dann mit 2 Aeq. Sauerstoff zu »hypothetisch-trockener Salzsäure«, MuO_2 , nach Berzelius also Muriumbioxyd, verbinden, mit 3 Aeq. MuO_3 zu »oxydirter Salzsäure« oder Chlor (*Superoxydum Muriaticum*); mit 8 Aeq. zu »hyperoxydirter Salzsäure«, MuO_8 , oder Chlorsäure u. s. f. Die Verbindung von 1 Aeq. hypothetisch-trockener Salzsäure mit 1 Aeq. Wasser, $\text{MuO}_2 + \text{HO}$ (*Murias hydricus*), bildet dann das salzsaure Gas oder Chlorwasserstoffgas, in welchem das Wasser so fest gebunden ist, dass es durch die gewöhnlichen Mittel nicht nachgewiesen werden kann. Die Phosphorchloride sind dann z. B. Verbindungen von hypothetisch-trockener Salzsäure mit phosphoriger Säure oder mit Phosphorsäure ($\text{P}\text{Cl}_3 = \text{PO}_3 + 3 \text{MuO}_2$; $\text{P}\text{Cl}_5 = \text{PO}_5 + 5 \text{MuO}_2$); die Metallchloride sind hypothetisch-trockene salzsaure Metalloxyde ($\text{K}\text{Cl} = \text{KO} \cdot \text{MuO}_2$). Die Bildung dieser Verbindungen aus oxydirter Salzsäure (Chlor) und Metall erfolgt in der Weise, dass das erstere 1 Aeq. Sauerstoff an die Metalle abtritt, und sich so hypothetisch-trockenes salzsaures Metalloxyd bildet $\text{K} + \text{MuO}_3 = \text{KO} \cdot \text{MuO}_2$. Beim Zusammenkommen von oxydirter Salzsäure (Chlor) mit Metalloxyden scheidet sich Sauerstoff aus der ersten Verbindung aus: $\text{CaO} + \text{MuO}_3 = \text{CaO} \cdot \text{MuO}_2 + \text{O}$. Beim Zusammenkommen von gewöhnlichem Salzsäuregas und Metalloxyden wird Wasser aus der ersten Ver-

bindung abgeschieden, und es entsteht hypothetisch-trockene Salzsäure, die sich mit dem Oxyd vereinigt, $KO + MnO_2 \cdot HO = KO \cdot MnO_2 + HO$. Nachdem diese antichloristische Theorie zuerst hauptsächlich von Humphry Davy bekämpft war, wurde sie endlich (um 1820) von Berzelius aufgegeben, und so die chloristische Theorie allgemein angenommen. In neuester Zeit giebt jedoch Schönbein an, dass viele Gründe ihn veranlassen, das Chlor wieder als Sauerstoff haltend zu betrachten, und zwar als Hyperoxyd eines unbekanntes noch nicht isolirten Radicals (s. Sauerstoff, activer und Superoxyde). *Fe.*

Salzsäure, oxydirte oder oxygenirte, *Acidum muriaticum oxydatum s. oxygenatum*, nannte Berthollet das Chlor (s. d. Art.).

Salzsäure, rauchende, wässerige s. Chlorwasserstoff.

Salzsäure, salpetrige, syn. Königswasser oder Salpetersalzsäure.

Salzsäure-Superoxydul oder -Hyperoxydul nannte Berzelius früher das Chlor.

Salzsäure, trockene s. S. 217.

Salzsäure, überoxydirte, *Acidum muriaticum hyperoxygenatum*, nannte Berthollet die Chlorsäure.

Salzsäure, vollkommene, syn. Chlor.

Salzsaure Salze. Als solche wurden früher die trockenen Chlormetalle betrachtet (s. hypothetisch-trockene Salzsäure); L. Gmelin betrachtet als salzsaure Metalloxyde die gelösten oder wasserhaltenden Chlormetalle (s. d. Art.).

Salzseen ¹⁾. An verschiedenen Theilen der Erde finden sich Binnenseen, welche Chlornatrium und andere Bestandtheile des Meerwassers wie der Salzsoolen in grosser Menge enthalten, Bestandtheile, die ihnen durch die Bäche und Flüsse, welche sich in diese Seen ergiessen, zugeführt werden. Wenn hier in den wärmeren Jahreszeiten das Wasser mehr oder weniger stark verdampft, so scheidet sich hauptsächlich mehr oder weniger reines Chlornatrium ab, und das zurückbleibende Wasser nähert sich in seiner Zusammensetzung dann den Mutterlaugen unserer Salzsoolen, es hält namentlich reichliche Mengen Magnesium- und Calciumchlorid, und daher weniger Chlornatrium, überdiess Bromverbindungen, Kalisalze u. dgl.

Besonders bekannt als Salzsee ist seit alten Zeiten das Todte Meer in Palästina; sein Wasser ist öfter analysirt, aber von wechselnder Zusammensetzung gefunden, was sehr begreiflich ist, da zuweilen wohl der Zufluss von weniger salzreichem Wasser ein anderes Mal die Verdampfung stärker ist (s. unten).

¹⁾ Literatur. A. v. Humboldt's Asie central, T. I.; Göbel's Reise in die Steppen des südlichen Russlands; G. Bischoff's Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, Bd. II; Blum's Lithurgik, S. 359.

Sehr zahlreich finden sich die Salzseen in der grossen Niederung im nördlichen Asien, deren tiefster Kessel das Kaspische Meer und der Aralsee ist, und die sich weit in das Innere des Landes erstreckt, und bis jenseits Sarepta, wie bis zum Eltonsee und in die Steppen von Bogdo zwischen der Wolga und dem Jack sich hinzieht. Man kennt im Gouvernement Astrachan 129 solcher Seen, von welchen 32, und im Kistiari, Gouvernement des Kaukasus, 21 Seen, von welchen 18 ausgebeutet werden. Diese Seen haben meist eine elliptische Gestalt, und selten mehr als 9000 bis 12000 Fuss im Umfang. Der Salzgehalt wird diesen Seen durch die Bäche und Flüsse zugeführt, welche das Salz theils aus Steinsalzlagerstätten, theils aus dem oft mit Salz sehr stark imprägnirten und nur wenige Salzpflanzen hervorbringenden Boden aufnehmen.

Indem das Wasser dieser Seen in der wärmeren Jahreszeit verdunstet, an seichten Stellen wohl ganz austrocknet, setzt sich das Kochsalz besonders im Juli und August am Boden ab, oft in mehrere Zoll dicken Lagen. So scheiden sich aus den Seen bei Massahir und Sich auf der Halbinsel Abscheron am Kaspischen Meer jährlich 2 bis 3 Zoll dicke Salzsichten ab, und man gewinnt aus ersterem See an 60000, aus dem zweiten an 8000 Ctr. trockenes Salz. Einer der bedeutendsten dieser Salzseen ist der Eltonsee in der Kirgisiensteppe im Saratowschen Gouvernement, zwischen der Wolga und dem Uralflusse. Sein Durchmesser ist zwischen 16 und 20 Werste; sein Umfang 4 Werste; er hat flache Ufer und ist überall zu durchwaten. Im Sommer verdampft das Wasser, und dabei scheidet sich, sobald es concentrirt genug ist, das feste Salz ab, in zuerst mehr lockern, später dicht werdenden Massen. Das Salz ist sehr unrein, enthält viel Chlormagnium, und schmeckt daher scharf und bitter. Bleibt das Salz im See, und kommt hier im folgenden Frühling frisches Wasser hinzu, so löst dieses, indem es das feste Salz durchdringt, hauptsächlich die fremden Salze auf, und lässt das reine Kochsalz als eine feste steinartige, bläuliche, rein salzig schmeckende Masse zurück. Zugleich schlägt sich aber nun ein schwarzer Schlamm nieder, bedeckt das Salz und trennt so den Absatz des einen Jahres von dem des folgenden, so dass sich auf diese Weise die Producte der einzelnen Jahre scharf von einander trennen. Man hat bei einem 1805 vorgenommenen Bohrversuche auf 2 Faden Tiefe 100 solcher Schichten durchsunken, dann aber das Bohren nicht weiter fortgesetzt.

Der Salzabsatz vieler dieser Seen wird nun gewonnen, und zwar einfach durch Aufbrechen und Sammeln, und ein grosser Theil Russlands erhält seinen Bedarf an Salz allein aus solchen Salzseen. Am Eltonsee sollen 1832 an 800000 Ctr. Salz gewonnen sein. Es werden nur die wenigsten dieser Salzseen benutzt, und die Ausbeute könnte, wenn das Bedürfniss es verlangt, bedeutend gesteigert werden.

Wir geben zum Schluss die Analyse des Wassers mehrerer solcher Salzseen.

- I. Wasser aus dem Todten Meere von C. G. Gmelin.
- II. Wasser aus dem Todten Meere, von Marchand, specif. Gewicht 1,185.
- III. Wasser aus dem Todten Meere, von Booth und Muckle, specif. Gewicht = 1,227.
- IV. Wasser aus dem Todten Meere (im Juni 1854 geschöpft), von Moldenhauer, specif. Gewicht 1,160.

V. Wasser aus dem Todten Meere (Frühjahr 1855 geschöpft), von Boussingault, specif. Gewicht 1,194.

100 Theile Wasser enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlornatrium	7,1	6,5	7,8	2,9	6,5
Chlormagnium	11,8	10,5	14,6	6,8	10,7
Chlorcalcium	3,2	2,9	3,1	1,5	3,6
Chlorkalium	1,7	1,4	0,6	2,4	1,6
Chlormangan	0,2	—	—	—	—
Chloraluminium	0,1	0,01	—	—	Spur
Brommagnium	0,4	0,2	—	0,2	0,3
Bromkalium	—	—	0,03	—	—
Schwefelsauren Kalk	0,05	0,08	0,07	0,06	0,04
Schwefelsaure Magnesia	—	—	—	—	—
Wasser	74,5	78,2	73,6	86,1	77,2

In dem Wasser des Todten Meeres sind ausserdem zum Theil nachgewiesen: Spuren von Eisen, Chlorammonium, Kieselsäure, kohlen-saure Erden, stickstoffhaltende und bituminöse organische Substanz.

VI. Oroomiahsee im nordwestlichen Persien, von Hitchcock, specif. Gewicht 1,155.

VII. Eltonsee, von Göbel (im Frühjahr geschöpft).

VIII. " " Erdmann (im Sommer geschöpft).

IX. " " G. Rose (im Herbst geschöpft).

G. Rose fand in dem Leimboden des Ufers dieses Sees Gyps-krystalle, so wie auf dem Wasser kleine Krystallgruppen von schwefelsaurer Magnesia.

X. Bittersalzsee von Kigatsch, einem Arm, durch welchen sich die Wolga ins Kaspische Meer ergiesst. Auf dem Boden dieses Sees findet sich ein Fuss mächtiger Absatz von dem Doppelsalz $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{HO}$.

XI. Salzsee Tusly, unweit der grossen Strasse von Sympheropol nach Eupatoria.

100 Theile Wasser enthalten:

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Chlornatrium	19,0	13,1	7,4	3,8	10,5	18,1
Chlormagnium	0,5	10,5	16,3	19,7	9,9	5,7
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	0,2	—	0,2	—	0,6
Schwefelsauren Kalk	0,1	—	0,04	—	—	0,3
Schwefelsaure Magnesia	0,8	1,6	2,2	5,3	8,2	2,3
Wasser	79,5	74,4	73,5	70,8	71,3	72,9

XII. Bogdosee, nordöstlich vom Bogdoberg in der Kaspischen Steppe.

XIII. Salzsee von Tschakraskoi, unweit Kertsch, nur durch einen 6 bis 10 Faden breiten Landstreifen vom Asowschen Meere getrennt.

XIV. Stepanowsee.

XV. Inderskscher See.

XVI. Faules Meer an der Ostküste der Krimm, vom Asowschen Meere nur durch eine schmale Landzunge getrennt. Das Wasser enthält etwas Schwefelcalcium, riecht nach Schwefelwasserstoff und nach Salzsäure.

XVII. Salzsee von Arsargar, nach dem Bogdosee der grösste in der Steppe zwischen Wolga und Uralfuss.

100 Theile Wasser enthalten:

	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
Chlornatrium	21,6	28,9	22,4	23,9	14,2	17,8
Chlormagnium	4,9	4,2	0,9	1,7	1,9	0,2
Chlorealcium	0,9	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	0,1	—	—
Schwefelsauren Kalk . . .	0,1	—	0,05	0,04	—	0,08
Schwefelsaure Magnesia	1,0	4,2	0,7	0,3	1,2	0,04
Wasser	71,5	73,5	75,9	73,8	82,6	81,9

Die Analysen X. bis XVII. sind von Göbel; nur bei einigen derselben wurde das Wasser auf Brom- und Kalisalze untersucht, welche beide sich auch darin fanden; es ist wahrscheinlich, dass alles Wasser diese Bestandtheile enthält. *Fe.*

Salz, Seidschützer oder Seidlitzer, syn. schwefelsaure Magnesia.

Salzsoole. Quellen, welche im Verhältniss zu anderen Bestandtheilen vorwaltend Chlornatrium enthalten, und daher zur Gewinnung von »Soolensalz«, Kochsalz oder Siedsalz dienen. In manchen Salinen werden die »Salzsoolen« auch durch Auflösen von Steinsalz oder Seesalz in Meerwasser oder schwach salzhaltendem Wasser dargestellt. Die Zusammensetzung der Soolen, ihr Gehalt an Chlornatrium und an anderen Salzen ist sehr verschieden (vergl. Kochsalz Bd. IV, S. 422). Eine genaue Untersuchung der Soolen der preussischen Provinz Sachsen ist von L. J. Heine ¹⁾ ausgeführt; die durch Bohrung erhaltenen concentrirten Soolen der Württembergischen Salinen sind von H. Fehling ²⁾ untersucht.

Samadera indica, Gärtn. (*Vitthannia elliptica* Vahl), von den Malayen Galip Pahit genannt, ein auf Java wachsender Baum, zu der Klasse der Terebinthaceen, Ordnung der Simarubeen gehörig. Die sehr zahlreichen Früchte, welche in lederartigen Schläuchen eingeschlossen sind, die Form der Mandeln haben und etwa $1\frac{1}{5}$ Grm.

¹⁾ Archiv f. Mineral., Geogn., Bergbau u. Hüttenk. v. Karsten u. v. Decken, Bd. XIX, S. 1; im Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 184. — ²⁾ Chem. Untersuchung der Soolen etc. d. Königl. Württemb. Salinen, Stuttgart 1847; im Auszug Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 276; Pharm. Centralbl. 1848, S. 293.

wiegen, und die Rinde zeichnen sich durch einen besonders intensiv-bitteren Geschmack aus. Nach C. L. Blume ¹⁾ enthalten 100 Theile

	der Früchte:	der Rinde:
in Aether lösliche Theile	34,2	1,4
in Weingeist „ „	8,4	5,1
in Wasser „ „	10,6	1,2
in Kali „ „	0,1	Spur
Cellulose	39,0	70,6
Wasser	4,6	11,8
Aschenbestandtheile . .	2,7	7,9

Aether zieht aus den Früchten ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, durch Alkalien verseifbar.

Der alkoholische Auszug der Früchte enthält hauptsächlich ein brannes, sehr bitter schmeckendes Harz (?), welches in Wasser etwas löslich ist, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt.

Der wässrige Auszug der Früchte giebt ein an der Luft zerfließendes Extract, welches sehr bitter schmeckt, Gerbsäure, Bitterstoff und einen eigenthümlichen Bitterstoff, Samaderin genannt, enthält (s. unten).

Die Asche der Früchte enthält kohlen sauren Kalk, Chlorkalium und Chlorcalcium.

Aus der Rinde zog Aether ein hellgelbes Fett von weicher harzartiger Consistenz, welches durch Alkalien nur theilweise verseift wird, und ein Gemenge von Harz und Fett zu sein scheint.

Der weingeistige und der wässrige Auszug der Rinde haben dieselben Eigenschaften und Bestandtheile, wie die der Früchte.

Unter diesen Bestandtheilen ist namentlich ein, wie es scheint, eigenthümlicher Bitterstoff, das Samaderin, welches am leichtesten aus dem wässrigen Auszug der Früchte oder Rinde dargestellt wird, indem man diesen zum Extract verdampft, das man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol behandelt; das Samaderin bleibt zurück und wird durch Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt.

Das Samaderin ist glänzend weiss, blattförmig, etwas federartig krystallinisch; es schmeckt anhaltend und intensiv bitter, stärker als vielleicht irgend ein anderer Körper; es ist in Wasser leichter löslich als in Alkohol, löst sich auch etwas in gewöhnlichem Aether. Seine Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt es und giebt Dämpfe von scharfem, bitterem Geschmack. Salzsäure und Salpetersäure färben das Samaderin gelb, concentrirte Schwefelsäure giebt damit sogleich eine prächtig-rothviolette Färbung, die nach einiger Zeit verschwindet, es bilden sich dabei federartige stark irisirende Krystalle in reichlicher Menge. Gegen die Lösungen der Salze wie Kupfersalz, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz, Silbersalz, Platinchlorid, wie gegen Jodtinktur, chromsaures Kali und Ferridcyanalium verhält die Lösung von Samaderin sich vollkommen indifferent.

Ueber die Zusammensetzung des Samaderins, so wie die eigenthümliche Zersetzung mit Schwefelsäure, sollen weitere Untersuchungen angestellt werden.

F.

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. CXLVI, S. 265; Chem. Centralbl. 1859, S. 90.

Samaderin s. Samadera indica.

Samarskit, Uranotantal, Yttrilmenit. Unter den Mineralen, welche Niobverbindungen enthalten, ist das von H. Rose Samarskit genannte Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, ohne dass bisjetzt eine endgültige Formel gefunden wurde, was wohl darin seinen Grund hat, dass die Niobverbindungen noch nicht genügend bekannt sind. Peretz¹⁾, R. Hermann²⁾ und Chandler³⁾ haben als wesentliche Bestandtheile Niobsäure oder eine andere Verbindung des Niobium (Hermann⁴⁾, Eisenoxydul, Yttererde, Uranoxydul oder Oxyd gefunden, ausser denen noch geringe Mengen von Kalk- und Talkerde, Cer- und Lanthanoxyd und Manganoxydul vorkommen, und Hermann⁵⁾ unterscheidet davon den Yttrilmenit, den H. Rose damit vereinigte. Das am Imengebirge bei Miask vorkommende Mineral scheint, wie Hermann⁶⁾ gewiss annimmt, in der Gestalt mit dem Niobit übereinzustimmen, und bildet undeutliche, körnige, platte Krystalloide mit muscheligen Bruche. Er ist samtschwarz, stark halbmatt glänzend, undurchsichtig, spröde, hat dunkelröthlichbraunen Strich und die Härte = 5,0 bis 6,0. Die Angaben über das specifische Gewicht sind abweichend, meist ist es = 5,6 bis 5,7 angenommen, wogegen Hermann das des Yttrilmenits = 5,39 bis 5,45 angiebt. Im Kolben erhitzt, zerknistert er etwas, verglimmt, berstet auf, wird schwärzlich braun und leichter (specifisches Gewicht des Yttrilmenits), vor dem Löthrohre schmilzt er an den Kanten zu einem schwarzen Glase und giebt mit Flussmitteln die Reactionen auf Niobium, Eisen und Uran. In Salzsäure ist er schwer, doch vollständig auflöslich, die Lösung ist grünlich; leichter wird er durch Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali zerlegt.

Neuerdings berechnete R. Hermann⁴⁾ die metallische Säure des Samarskit als niobige Niobsäure.

Nach C. U. Shepard⁷⁾ hat sich auch in Rutherford County in Nord-Carolina Samarskit in Gestalt eckiger Körner in goldhaltigem Sande gefunden, dessen physikalische Eigenschaften mit denen des Samarskit übereinstimmen. Auch die von T. S. Hunt⁸⁾ gefundenen Bestandtheile sprechen für die Identität mit Samarskit.

Sambucus. Eine zu den *Caprifoliaceae* gehörende Pflanzengattung. Die Beeren von *S. Ebulus* L., Attichbeeren, enthalten nach Braconnot Aepfelsäure, nach Zeller auch ein sehr klebriges Weichharz, welches sich als Vogelleim benutzen lässt. Man erhält letzteres, wenn die durch Auspressen vom Saft befreiten Beeren mit Wasser bis zum Kochen erhitzt und dann warm ausgepresst werden. Es sondert sich am Rande des Presssacks ab. Nachdem es mit Wasser mehrmals ausgekocht und dann in gelinder Wärme getrocknet ist, stellt es eine olivengrüne, in Fäden ziehbare, dem Vogelleim ähnlich riechende Masse dar, die in absolutem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich ist,

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 157. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 218; Bd. L, S. 176; Bd. LXVIII, S. 96. — ³⁾ Liebig u. Kopp's Jahresber. 1856, S. 871. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 96. — ⁵⁾ Vergl. Kennigott's Uebers. 1855, S. 86. — ⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 176. — ⁷⁾ Sill. Amer. Journ. T. XII, p. 220; T. XIV, p. 341. — ⁸⁾ Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 341.

von Alkalien selbst in der Hitze wenig angegriffen wird und sich in kochender Salpetersäure in ein gelbes, nicht mehr klebendes Harz verwandelt.

Von *Sambucus nigra* L., schwarzer Hollunder, Flieder, einem baumartigen Strauche, enthält die Wurzelrinde, nach Simon, ein Erbrechen und Purgiren bewirkendes Weichharz, welches man aus dem alkoholischen Extract derselben mit Aether und Verdunsten der Lösung erhält. Die Rinde des Stammes enthält eisenbläuenden Gerbstoff. — Die häufig als Heilmittel angewendeten Blumen enthalten, nach Eliason ¹⁾, flüchtiges Oel, Kleber, Eiweiss, Schleim, Harz, Gerbstoff, Extractivstoff, Chlorcalcium, schwefelsaures Kali, schwefelsauren und phosphorsauren Kalk und äpfelsaures Kali. Das flüchtige Oel ist in Wasser leicht löslich und kann deshalb durch Destillation der Blumen mit Wasser nicht gut gewonnen werden, man erhält es aber, nach Winkler, wenn man das über frische Hollunderblumen abgezogene concentrirte Wasser mit Kochsalz sättigt und mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten des letzteren bleibt es zurück. Es ist farblos, leichter als Wasser und von einem dem der Blumen entsprechenden, durchdringenden Geruche, der, ähnlich wie Moschus, grosse Räume schnell erfüllt. Bei 0° geseht es zu einer krystallinischen Masse, ähnlich dem Rosenöl. Durch Destillation über Chlorcalcium lässt es sich entwässern. Der Siedepunkt desselben liegt sehr hoch. An der Luft färbt es sich schnell braun, verdickt sich und riecht dann veralteten Hollunderblumen sehr ähnlich. Es soll schwefelhaltig sein. — Die Beeren des Hollunders enthalten, nach Scheele, Aepfelsäure, aber keine Citronensäure, ferner Zucker, Gummi, den unbekanntes, schweisstreibendes Bestandtheil der Blüthen und einen rothen Farbstoff, der durch wenig Alkali blau, durch mehr grün wird. Es gelingt, nach Bley, nicht, daraus durch Gährung einen brauchbaren, schmackhaften Wein zu erzielen. Wp.

Samech Paracelsi. So ward früher das neutrale weinsaure Kali bezeichnet (Kopp).

Samenflüssigkeit (*Sperma*). Die von den Hoden abgesonderte thierische Samenflüssigkeit erscheint gemengt mit dem Secrete der Prostrata als eine schleimige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und neutraler oder alkalischer Reaction. In Wasser sinkt sie unter und vertheilt sich darin beim Umrühren; sie ist indessen nur wenig darin löslich. Die Lösung wird durch Tannin gefällt, durch Ferrucyankalium, nicht aber durch Sublimat getrübt. Durch Alkohol wird die Flüssigkeit coagulirt. Das Coagulum löst sich in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bei gelinder Erwärmung auf und die Lösung wird durch Verdünnen mit einer hinreichenden Menge Wassers flockig gefällt. Der in Alkohol unlösliche Theil des eingetrockneten Samens giebt an kochendes Wasser noch einen Theil ab und diese wässerige Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür, Sublimat, Silbersalpeter und Tannin schleimige Niederschläge.

Als wesentlichen Formbestandtheil enthält der reife thierische Samen die Samenfäden (Samenkörper, Spermatozoiden), mit einer endlichen Verdickung versehene, meist büschelweise vereinigte Fäden

¹⁾ Trommsdorff N. Journ. Bd. IX, S. 1. 248.

von etwa 0,004^m Länge. Es kommt denselben durch verschiedene physikalische und chemische Einflüsse Bewegung zu. Chemisch wirkende Agentien, z. B. Alkohol, Metallsalze, können diese Bewegung aufheben, auch bedeutende Temperaturveränderungen beschränken dieselbe oder heben sie ganz auf. Die Samenfäden widerstehen der Fäulniss ziemlich lange. In Säuren und Alkalien lösen sich die Fäden beim Erwärmen und zwar löst sich der verdickte Endtheil am schwierigsten. Sie scheinen sehr reich an festen Bestandtheilen zu sein, denn bei vorsichtigem Einäschern des Samens erhält man eine Asche, welche die Formen der Samenfäden noch vollständig erkennen lässt (Valentin).

In chemischer Beziehung weiss man in Betreff der Zusammensetzung der Samenflüssigkeit nicht viel mehr oder weniger als von anderen schleimigen thierischen Flüssigkeiten. Man suchte daraus wie gewöhnlich einen eigenthümlichen Stoff, das Spermatin, darzustellen und, nach Vauquelin, sind in 100 Thln. Samenflüssigkeit, neben 90 Thln. Wasser, 3 Thln. phosphorsauren Kalk und 1 Thl. Natron, 6 Thle. dieses eigenthümlichen Stoffes enthalten. Kölliker fand im Sperma des Stiers etwa 2,2 Aetherextract und 15 Proc., in dem des Pferdes etwa 16,5 Proc. organischer Substanz. Aus dem Sperma des Karpfen erhielt er 24,1 Proc. festen Rückstandes. In letzterem Sperma soll, nach Goble, Glycerinphosphorsäure enthalten sein.

Von anorganischen Verbindungen sind im Sperma besonders Schwefelsäure, Phosphate und Chloride der Alkalimetalle, so wie Phosphate von Calcium und Magnesium enthalten. Die Gesamtmenge derselben beträgt, nach Kölliker, beim Stier etwa 2,6 Proc., beim Pferde 1,6 Proc., beim Frosche 1,36 Proc., nach Vauquelin beim Menschen gegen 4 Proc., nach Frerichs bei den Samenfäden des Karpfen 5,21 Proc. In letzteren fand Frerichs ausserdem noch etwa 4 Proc. eines butterähnlichen Fettes. Frerichs glaubt, dass die Samenfäden in ihrer Jugend aus einer eiweissartigen Substanz bestehen, an deren Stelle später eine der Hornsubstanz näher verwandte Substanz trete.

Die Ausmittelung von Samenflecken kann für den Chemiker ein Interesse gewinnen und es mag hier noch bemerkt werden, dass man sich in diesem Falle hauptsächlich an die mikroskopische Untersuchung zu halten hat. Der Flecken wird mit wenig lauwarmem Wasser ausgezogen und dieser Auszug auf Samenfäden untersucht. Nöthigenfalls kann man die Flüssigkeit 24 Stunden in einem spitz zulaufenden Glase (Champagnerglas) stehen lassen und die abgesetzten Massen unters Mikroskop bringen. — Nach Orfila besitzen Samenflecken noch nach langer Zeit beim Aufweichen mit lauwarmem Wasser den eigenthümlichen Samengeruch, und nach diesem Forscher hätte man den herausgeschnittenen Flecken in einer kleinen Retorte mit sehr wenig Wasser schwach zu erwärmen, in welchem Falle die in der Vorlage zuerst sich ansammelnde Flüssigkeit einen nicht zu verkennenden Samengeruch besitze.

Sf.

Samenmilch nennt man wegen der milchähnlichen Beschaffenheit die aus öligen Samen dargestellte Emulsion (s. d. Art.).

Samoit. Dieses dem Allophan verwandte Mineral¹⁾ findet sich stälaktitisch in der Lava auf Upolu in der Navigatorgruppe, ist weiss-

¹⁾ J. D. Dana System of Min. 4. edit. T. II, p. 251.

lich, schalig abgesondert, schwach perlmutterartig glänzend, hat die Härte = 4,0 bis 4,5, das speciſische Gewicht = 1,7 bis 1,9 und enthält, nach B. Silliman jr., 31,25 Kieselsäure, 37,21 Thonerde, 30,45 Wasser, 4,06 Talkerde, 0,01 kohlenſauren Kalk, 0,06 Natron; zuſolge einer anderen Analyſe aber 35,19 Kieselsäure, 31,95 Thonerde, 30,80 Wasser, weſhalb die Formel noch zweifelhaft iſt. K.

Sampang iſt der Name eines aus Indien kommenden Harzes oder Gummiſ, über deſſen Abſtammung und Verhalten man biſlang nichts Näheres weiſſt. Wp.

Samphanholz s. Sapanholz.

Sand. Mit dem Namen Sand bezeichnet man gewöhnlich den loſe körnig vorkommenden Quarz, deſſen Körner höchſtens die Größe einer Erbſe erreichen. Da jedoch Gebirgsarten in Folge chemiſcher und mechaniſcher Einwirkungen häufig zerkleinert, die davon herrührenden Gesteinsbrocken oder Bröckchen oft durch Waſſer abgerundet werden, überhaupt dieſelben als loſe Körner von verſchiedener Größe bezüglich ihres Vorkommens Aehnlichkeit untereinander und mit dem Quarzsande haben, der auch oft mit anderen loſen Mineralkörnern gemengt vorkommt, ſo gebraucht man den Namen Sand im Allgemeinen um den ſogenannten Verwitterungſchutt verſchiedener Gebirgsarten damit zu bezeichnen, wenn die Bröckchen nur hinreichend klein ſind, ſtaubartig biſ zur Größe der Erbſen hinauf, während bei zunehmender Größe die Ausdrücke Grus, Gerölle, Geſchiebe u. a. gebraucht werden. Dieſen Sanden mit verſchiedenen mineralogiſchen Gemengtheilen ſchließt ſich der vulcaniſche Sand an, welcher durch vulcaniſche Eruptionen klein zertheilte Gesteinsarten darſtellt. Hiernach ſind alſo die Sande ſehr verſchiedene, je nachdem die zertrümmerten Gebirgsarten beſchaffen waren, und man hat weſentlich bei dem Gebrauche deſ Namens auf die geringe Größe deſ Kornes und auf deſ Vorkommen der Körner alſ loſer zu achten. Wenn eſ von Intereſſe erſcheint, den Sand näher kennen zu lernen, ſo iſt eſ am zweckmäßigſten, durch Schlämmen die miteinander gemengten Mineralarten nach dem ſpecificiſchen Gewichte zu ſondern, mit dem Magnetſtabe magnetiſche Theile auszuſcheiden und mit der Loupe die Körner zu unterſuchen, um zu erſehen, wie verſchiedenartig die Gemengtheile ſind. So wie der Quarzsand für ſich rein oder doch vorherrſchend in Sanden vorkommt, können auch andere Minerale Sande bilden, ſo daſſ man dann Quarzsand, Dolomitsand, Magneteiſenerzſand, Titaneiſenerzſand u. a. zu unterſcheiden hat. K.

Sandarach, Sandarak, ſyn. mit Arſenſulfür.

Sandarach, Sandarak-gummi oder -harz kommt von einer in der Berberei einheimiſchen Conifere, *Callitris quadrivalvis* Vent., (*Thuja articulata* Deſf.). Eſ flieſt entweder von ſelbſt auſ oder nach Einſchnitten, welche man in die Rinde deſ Baumes macht. Eſ bildet kleine, tropfenförmige, längliche Stücke, wovon oft mehrere aneinander haften, iſt hellgelb, durchſichtig, auſſen meiſt weiſſlich beſtäubt, auf dem Bruche glaſglänzend, läſſt ſich zwiſchen den Zähnen zerreiben, ohne weich zu werden, ſchmilzt leicht, entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen baſamiſchen Geruch, und löſt ſich leicht in Alkohol.

Specif. Gewicht = 1,05 bis 1,09. Nach Unverdorben¹⁾ besteht das Sandarak aus drei Harzen, Alpha-, Beta- und Gammaharz, die sich folgendermaassen trennen lassen. Das Sandarak wird in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit Aetzkali versetzt; dadurch bildet sich ein klebriger Niederschlag, bestehend aus einer Verbindung des Gammaharzes mit Kali, wovon sich in der Kälte noch mehr ausscheidet. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gemischt, wodurch die beiden anderen Harze niedergeschlagen werden. Nach dem Waschen und Trocknen trennt man sie durch kochenden 67procentigen Weingeist, welcher das Alphaharz auflöst und das Betaharz zurücklässt.

Das Alphaharz wird aus seiner Lösung in Alkohol durch Wasser gefällt. Der Niederschlag ist weich und enthält noch Alkohol, wird aber durch Auskochen mit Wasser und Trocknen hart. Er wird von Steinöl nur theilweise gelöst, dagegen löst er sich leicht und vollständig in Kali und Ammoniak. Die Kaliverbindung wird durch Ueberschuss an Kali oder durch Salze mit alkalischer Basis gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen braun und spröde, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser. Das Ammoniakresinat wird durch Kochen oder Zusatz von Ammoniak unter Abscheidung des Harzes zersetzt. Durch Doppelzersetzung erhält man Verbindungen des Alphaharzes mit Erden und Metalloxyden, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind. Ein Kupferoxydresinat scheidet sich auch ab, wenn die alkoholische Lösung des Alphaharzes mit essigsäurem Kupferoxyd versetzt wird.

Das Betaharz bleibt beim Ausziehen des Alphaharzes als weiche, alkoholhaltige Masse zurück. Man entfernt den Alkohol durch Kochen mit Wasser und Trocknen. Darnach bildet es eine bei gewöhnlicher Temperatur harte, spröde Masse, die bei 100° C. ölartig fließt, in Steinöl und Terpentinöl unlöslich, in Kümmelöl, Aether und wasserfreiem Alkohol hingegen löslich ist. Die Lösung des Betaharzes in Kali wird durch einen Ueberschuss der letzteren oder durch Salze mit alkalischer Basis ebenso gefällt, wie die des Alphaharzes. Der Niederschlag löst sich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether. Säuren scheiden das Harz in gallertartiger Form daraus ab. Die Ammoniakverbindung des Harzes wird durch Kochen sogleich nicht zersetzt. Die Resinate der Erden und Metalloxyde sind pulverig, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Das Gammaharz wird durch heisse Fällung des in 67procentigem Alkohol aufgelösten Kaliresinats mit Salzsäure erhalten. Es scheidet sich als wasserhaltiges Pulver ab. Das Wasser lässt sich in gelinder Wärme austreiben, ohne dass das Harz dabei schmilzt, dies geschieht erst in etwas höherer Temperatur. Es wird nur von 90procentigem oder stärkerem Alkohol und von Aether gelöst, in Terpentinöl, Stein- und Kümmelöl ist es unlöslich. Das wasserhaltige Gammaharz ist in Kali leicht, das trockene schwer löslich. Die Lösung wird durch überschüssiges Kali oder Alkalisalze gallertartig gefällt. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen gelblich, harzartig, verliert bei 280° C. sein Wasser, ohne sich zu zersetzen, und löst sich in Alkohol nur, nachdem es durch Berührung mit kaltem Wasser wieder wasserhaltig geworden

¹⁾ Schweigg. Journ. Bd. LX, S. 82.

ist. Mit Ammoniak verbindet sich das pulverige, wasserhaltige Gamma-harz, ohne davon gelöst zu werden. Diese Verbindung ist in kochendem wasserfreien Alkohol löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast ganz wieder ab. Durch Kochen mit Wasser wird das Ammoniak nicht ausgetrieben. Die Verbindungen mit Erden und Metalloxyden sind in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Das Sanderak wird zu Pflastern, Salben, Firnissen und Räucherpulver gebraucht. Das Pulver desselben verhindert das Auslaufen der Dinte auf radirtem oder schlecht geleimtem Papier (Radirpulver).

Wp.

Sandaracin nannte Giese¹⁾ den in kaltem, gewöhnlichem Alkohol unlöslichen, in Aether und Terpentinöl löslichen Antheil des Sanderakharzes, der aber nur ein Gemisch vom Beta- und Gammaharz des Sandaraks sein kann (vergl. den vorhergehenden Artikel). Wp.

Sandarakgummi s. Sandarak.

Sandbad s. Bäder Bd. II, Abth. 1, S. 610.

Sandcapelle s. Bäder u. Capelle.

Sanddorn, *Hippophaë rhamnoides*, eine strauchartige Pflanze, deren rothe Beeren, nach Erdmann, so viel Aepfelsäure enthalten, dass sie vortheilhaft zur Darstellung dieser Säure verwendet werden.

Sandelholz, Santelholz, rothes, kommt von *Pterocarpus santalinus* A., Familie der *Papilionaceae*, einem in den Ländern des tropischen Asiens einheimischen Baume. Der Handel liefert es theils in grossen, schön rothen, schweren Stücken (Caliatur-Holz) theils als lockeres, staubendes Pulver von rother Farbe. Beim Erwärmen oder Reiben entwickelt es einen schwachen, angenehmen Geruch, der Geschmack ist etwas herbe.

Das Sandelholz enthält einen rothen, harzartigen Farbstoff²⁾, das sogenannte Santalin, welches mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nach Pellétier erhält man das Santalin, indem man das Sandelholz mit Aether auszieht und die zuweilen gelb gefärbte Lösung unter Zutritt der Luft verdunsten lässt. Es bleibt als ein dunkelrothes in Masse glänzend grünes, geschmackloses Harz zurück, welches in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol Alkalien und Essigsäure löslich ist, bei 100° C. schmilzt und von Zinnsalz purpurroth, durch essigsaures Blei violett gefärbt wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers soll = C₁₆H₈O₃₈ sein.

Preisser giebt an, aus dem durch Verdunstung concentrirten ätherischen Auszug des Sandelholzes mit Bleioxydhydrat (basisches Bleinitrat) einen rothen Lack erhalten zu haben, der mit Wasser gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit gab, die im Vacuum verdunstet, ein weissliches, kry-

¹⁾ Scheerer's Journ. 1802 Bd. IX, S. 536.

²⁾ Pellétier, Bullet. d. Pharm. T. VI, p. 484; Annal. de chim. et de phys. T. LI, p. 182; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 28. — Voget, ebendasselbst S. 38. — Preisser, Journ. d. Pharm. 1844, T. V, p. 249; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 145. — Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 150 ff. — L. Meier, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 285. ff. u. Bd. LVI, S. 41 ff. — Weyermann u. Häffely, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 226 ff.

stallinisches Pulver hinterlässt, das Preisser Santalin nennt. Es soll sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, die Lösungen absorbiren nach seiner Angabe Sauerstoff aus der Luft und färben sich roth, von Alkalien werden sie dunkler. Essigsäure und verdünnte Mineralsäure geben rothe Lösungen. Wird die wässrige Lösung des Santalins gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein rothes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver aus, welches Preisser Santalein nennt und für den reinen rothen Farbstoff ausgiebt.

Bolley hat die Preisser'schen Angaben nicht bestätigt gefunden. Er untersuchte zwei Sorten von Sandelholz, nämlich helle Stücke aus dem Inneren des Stammes und dunkle von der Farbe der gewöhnlichen Handelswaare. Der Farbstoff wurde auf zweierlei Art dargestellt, 1. durch Ausziehen mit Alkohol und nachheriges Fällen mit Wasser, und 2. durch Extraction mit Kali und Präcipitiren mit Salzsäure. Im letzteren Falle wurde der Niederschlag nochmals in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Durch Erwärmung bis 100° C. wurden die Niederschläge von Alkohol befreit. Die Analyse derselben gab folgende Resultate.

	Weingeist Extract. d. hellen Sorte		dergl. d. dunklen Sorte.		Mit Alkali ber. Extract	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	69,22	67,16	65,28	66,18	64,26	64,65
H	5,67	6,02	5,55	5,43	5,27	4,88

Es geht hieraus hervor, dass Kohlenstoff und Wasserstoff mehr und mehr abnehmen und dass eine fortschreitende Oxydation stattgefunden. Constante Bleiverbindungen liessen sich mit der alkoholischen Lösung nicht darstellen, nur schien in den Niederschlägen ein noch höher oxydirter Farbstoff enthalten zu sein. Abgesehen von der Verschiedenheit der Zusammensetzung, zeigten alle diese Körper in ihrem Verhalten fast gar nichts Abweichendes, als etwa nur eine zunehmende Schmelzbarkeit oder vielmehr ein leichteres Weichwerden. Sie bildeten unkrystallinische, harzartige Massen, die sich zu einem rothen Pulver zerreiben liessen und sonst die von Pellétier seinem Santalin zugeschriebenen Eigenschaften zeigten, obschon sie in der Zusammensetzung keineswegs damit stimmten.

Die ausführlichste Untersuchung des Sandelholzes ist die von L. Meier. Er hat daraus sechs verschiedene Stoffe dargestellt und benannt, nämlich Santalsäure und Santaloxyd, Santalid, Santaloid, Santalidid und Santaloidid. Die beiden erstern sind durch Alkohol, die vier letztern durch Wasser ausziehbar.

Zur Darstellung der Santalsäure zieht man gepulvertes Sandelholz mit Aether aus, bei dessen Verdunstung eine geruch- und geschmacklose, aus kleinen, dunkelgefärbten Krystallen bestehende Masse zurückbleibt. Man kann auch mit kaltem Alkohol extrahiren und die Flüssigkeit zur Trockne verdampfen. In beiden Fällen behandelt man den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser, welches sich dadurch gelblich färbt. Das im Wasser ungelöst Gebliebene ist in Aether und in 60- bis 80procentigem Alkohol vollkommen löslich. Die alkoholische Lösung wird mit einer gleichen Lösung von essigsäurem Blei versetzt, wodurch ein dunkelvioletter Niederschlag von santalsäurem Blei entsteht; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt gelb gefärbt. Der Bleiniederschlag wird durch Auskochen mit Alkohol fast schwarz, man zersetzt ihn unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und erhält so eine blutrothe Lösung von Santalsäure, die zur Trockne verdampft wird.

Die Santalsäure ist schön roth, geruch- und geschmacklos. Sie ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich in kaltem 80procentigen und heissem 60procentigen Alkohol und schießt daraus in mikroskopischen Prismen an. Die Lösungen sind blutroth, im verdünnten Zustande gelb, reagiren sauer und werden durch Alkalien dunkelviolett, unter Abscheidung eines eben so gefärbten Niederschlags. Metalloxyde nehmen daraus beim Kochen die Säure auf und färben sich roth. In Aether ist die Santalsäure mit gelber Farbe löslich, die Lösung röthet Lackmus nicht und wird von Wasser nicht getrübt. Beim Verdunsten hinterbleibt eine scheinbar unveränderte Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Santalsäure mit dunkelrother Farbe, Wasser scheidet sie unverändert wieder ab. In concentrirter alkoholischer Lösung wird sie von Salpetersäure, selbst beim Kochen, wenig angegriffen, es entwickeln sich keine rothen Dämpfe. Durch Wasser wird aus der sauren Flüssigkeit ein gelblich braunes, geschmack- und geruchloses, in Aether unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit mit Barytwasser neutralisirt giebt ausser salpetersaurem Baryt kleine gelb gefärbte, zerfließliche, geschmacklose Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind. Die Santalsäure schmilzt bei 104°C . wie Harz. In höherer Temperatur entzündet sie sich und brennt unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs mit heller Flamme. Beim Einäschern bleibt eine aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Kalk bestehende Asche. Sie neutralisirt die Alkalien vollständig und giebt damit dunkelviolette, in Wasser lösliche Salze. Das Kalisalz, durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung mit Aetzkali und Eindampfen dargestellt, ist in Aether unlöslich, aber löslich in kochendem 80procentigen Alkohol. Das Natronsalz scheidet sich schon beim Neutralisiren aus. Das Ammoniaksalz hinterlässt beim Verdunsten seiner Lösung reine Säure. Das Kalk- und Barytsalz werden mit Kalk- und Barytwasser dargestellt, die Salze der schweren Metalloxyde durch Doppelzersetzung.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Santalsäure mit etwas Salzsäure versetzt und sie dann durch Wasser fällt, so erhält man die Säure frei von unorganischen Aschenbestandtheilen. Sie hat alsdann, nach Weyermann u. Häffely, die Zusammensetzung $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$, was mit Pellétiérs Analyse des Sandelroths keineswegs zusammentrifft. Das Bleisalz, aus einer alkoholischen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei gefällt, war $= \text{PbO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{13}\text{O}_9 + \text{PbO} \cdot \text{HO}$. Das Barytsalz, mit Chlorbarium aus einer wässrigen Lösung der Santalsäure in Ammoniak gefällt $= \text{BaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{13}\text{O}_9$.

Das Santaloxyd bleibt in der Flüssigkeit, wenn die Santalsäure durch essigsaures Blei aus der Lösung des mit Aether oder Alkohol bereiteten und durch Kochen mit Wasser gereinigten Sandelholzextracts gefällt wird. Die Flüssigkeit ist gelb und giebt nach Abscheidung des überflüssigen Bleies mit Schwefelwasserstoff beim Eintrocknen eine glänzende gelbe Masse, die in 80procentigem Alkohol löslich ist. Essigsaures Blei schlägt daraus wieder santalsaures Bleioxyd nieder. Man muss die Flüssigkeit mit dem überschüssigen Bleisalz eintrocknen und den violetten Rückstand mit 80procentigem Alkohol auskochen, welcher santalsaures Blei hinterlässt und sich gelb färbt. Die alkoholische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, abgedampft, das Zurückgebliebene, um die Essigsäure völlig zu entfernen,

mit Wasser gekocht, in Alkohol gelöst und mit ein wenig Aetzkali versetzt, welches sogleich eine braune Färbung hervorruft. Wird diese Lösung zur Trockne abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht, so hinterbleibt das Santaloxyd als braune, amorphe, luftbeständige, geruch- und geschmacklose Masse von etwas klebriger Beschaffenheit. Es schmilzt beim Erhitzen unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, entzündet sich später und brennt mit Ausstossung weisser Dämpfe. Die Asche desselben enthält Gyps und Eisenoxyd. Das Santaloxyd ist selbst in kochendem Aether nur wenig löslich, in Wasser gar nicht, dagegen löst es sich leicht und mit brauner Farbe in absolutem und in 80procentigem Alkohol. Diese Lösungen sind neutral und werden durch Wasser getrübt, von Säuren rothgelb gefärbt. Dampft man die mit einer Säure, z. B. mit Weinstein- oder Oxalsäure versetzte Lösung ab, so erhält man einen rothgelben Rückstand, welcher, nachdem daraus die freie Säure durch Auskochen mit Wasser entfernt worden, noch immer etwas davon in Verbindung zurückhält. Salpetersäure giebt auf diese Weise kleine, körnige Krystalle, die übrigen Säuren geben amorphe Verbindungen, welche sämmtlich in Aether, in 60procentigem und absolutem Alkohol löslich sind und neutral reagiren. In Aetzkali und kohlen-saurem Kali, so wie auch in Aetzammoniak ist das Santaloxyd mit branner Farbe löslich. Das erstere scheint beim Abdampfen eine theilweise Zersetzung hervorzubringen, indem sich ein braunes Pulver abscheidet, von dem noch mehr zugleich mit unveränderter Substanz gefällt wird, wenn man die Lösung mit einer Säure versetzt.

Weyermann und Häffely erhielten das Santaloxyd nach Meier's Angabe nicht. Durch Abdampfen der vom santal-sauren Bleioxyd abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Flüssigkeit bekamen sie einen gefärbten, harzartigen Körper, der sich mit Thierkohle nicht entfärben liess. Aus der alkoholischen Lösung desselben liess sich durch allmäligen Zusatz von essig-saurem Blei ein Farbstoff vorabfällen. Das so entfärbte Harz gab beim Abdampfen seiner Lösung in absolutem Alkohol seideglänzende, farblose Krystalle, welche sich in der Hitze wie ein Harz verhielten und ohne Rückstand verbrennen liessen. Unter heissem Wasser schmolzen sie zusammen.

Das Santalid nebst den übrigen von Meier namhaft gemachten Körpern, befindet sich in dem wässerigen Decoete des Sandelholzes. Man erhält es durch Fällen des Decoets mit essig-saurem Blei. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine rothbraune, amorphe Masse, aus der Aether etwas Harz und Gallussäure auszieht. Das Zurückbleibende wird mit heissem Wasser von etwas Santaloid und Santalidid befreit und ist dann reines Santalid.

Das Santalid stellt eine dunkelrothe, geschmack- und geruchlose Masse dar, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich aufbläht und zuletzt eine aus Eisenoxyd und kohlen-saurem Kalk bestehende Asche liefert. Mit Aether, absolutem und 80procentigem Alkohol giebt das Santalid rothe, neutrale Lösungen. Die alkoholische wird von essig-saurem Blei chocoladebraun gefällt und völlig entfärbt. Essig-saures Kupfer, salpetersaures Silber und Eisenchlorid färben sie braun ohne Niederschlag. Zinnchlorür veranlasst keine Färbung, so wenig wie

Kalk- oder Barytwasser. Kohlensaures Kali bewirkt beim Kochen eine braune Färbung, ätzendes Kali und Ammoniak thun dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur. Säuren sind ohne Wirkung.

Das Santaloid wird aus dem wässerigen Sandeldecocte gewonnen, indem man dasselbe mit kohlensaurem Blei digerirt. Dieses färbt sich dabei hellbraun, die überstehende Flüssigkeit gelb. Letztere wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 80procentigem Alkohol behandelt, welcher einen braunen, gummiartigen Körper zurücklässt. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung scheidet sich eine Masse von gelben, mikroskopischen Prismen aus, die in absolutem Alkohol nicht völlig wieder löslich sind, sondern ein wenig von einem braunen Körper hinterlassen. Aus dem absoluten Alkohol wird durch Verdunsten ein Gemenge von Santaloid und Santaloidid gewonnen, aus dem man ersteres mit Wasser auszieht. Zu weiterer Reinigung von Santaloidid löst man das Santaloid wiederholt in Wasser und dampft ab, so lange bis die Lösung ohne Rückstand stattfindet und mit essigsauerm Blei keine braune Färbung mehr eintritt. In diesem Zustande bildet das Santaloid nach dem Eintrocknen eine amorphe, schön gelbe, geruchlose, etwas herb schmeckende Masse. In der Hitze verkohlt es, ohne zu schmelzen und hinterlässt eine kalkhaltige Asche. Es ist unlöslich in Aether, aber von kaltem absoluten und 80procentigem Alkohol, so wie von Wasser wird es leicht aufgelöst und bildet dabei einen braunen Absatz. Die Lösungen sind neutral, in auffallendem und durchfallendem Lichte gelb; enthalten sie aber zugleich etwas essigsaueres Blei oder Kalk, so erscheinen sie, von oben gesehen, blau. Sie werden von ätzenden und kohlensauren Alkalien braun gefärbt, durch essigsaueres Blei, Platin- und Eisenchlorid nicht gefällt.

Die Darstellung des Santaloidids ergibt sich aus der des vorhergehenden Körpers. Es bleibt bei der Behandlung mit kaltem Wasser ungelöst. Zur Reinigung kocht man es mehrmals mit Wasser aus. Alsdann bleibt eine dunkelbraune, harzähnliche, etwas klebrige Masse, die weder Geruch noch Geschmack hat, in Wasser und Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwer, in kochendem 80procentigen leicht löslich ist. Die Lösungen sind braungelb, neutral und geben einen braunen Absatz. Sie werden von Alkalien roth gefärbt, Säuren stellen das ursprüngliche Braun wieder her ohne Fällung. Essigsaueres Blei, in Alkohol gelöst, giebt einen braunen Niederschlag.

Zur Gewinnung des Santalidids verfährt man wie oben beim Santalid angegeben. Man erhält dabei eine Lösung von Santalidid mit Santaloid, die man hier aber nicht mit heissem, sondern mit kaltem Wasser bereitet. Diese, mit essigsauerm Blei gefällt, giebt einen Niederschlag von Santalidid-Bleioxyd, der mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt wird. Beim Verdunsten des Wassers bleibt das Santalidid als braune, unkrystallinische Masse zurück, die in Aether, absolutem und 80procentigem Alkohol unlöslich, in kochendem 60procentigen schwer, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich ist. Die Lösungen sind braun, neutral, werden von essigsauerm Blei und Eisenchlorid braun gefällt, von Alkalien braun, von Säuren gelb gefärbt. *Wp.*

Sandelroth s. Santalin u. Santalsäure.

Sanderz. So soll zuweilen der im Sandstein eingesprengte Bleiglanz bezeichnet werden.

Sandkalk, Sandstein, wo das kalkige Bindemittel vorherrscht, wie in dem sogenannten Grobkalke, so dass der Sandkalk als ein mit Quarzsand und anderen sandigen Theilen gemengter Kalkstein erscheint, der fest bis zerreiblich vorkommt und so wieder in Sand übergeht. *K.*

Sandkohle. Die pulverförmige oder sandige Coaks liefernde Steinkohle (s. d.).

Sandsteine nennt man aus Sandkörnern mechanisch zusammengebackene Gesteine, in denen gewöhnlich die Körner aus Quarz oder vorherrschend aus Quarz bestehen. Nach dem relativen Alter, nach den sonstigen Beimengungen und nach der Art des Bindemittels, desjenigen Minerals, welches als ein Cement die an sich losen Sandkörner zu ganzen Gesteinsmassen verkittet, werden mannigfache Sandsteine unterschieden. Zahlreiche Untersuchungen der Bindemittel haben gezeigt, dass dieselben sehr verschiedene sind, kalkige, mergelige, thonige, kieselige, talkige u. s. w., und von ihnen hängt besonders die Benutzung der Sandsteine ab. *K.*

Sanguinaria s. Sanguinarin.

Sanguinarin ist ein von Dana¹⁾ in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, Fam. der *Papaveraceen*, entdecktes Alkaloid, nach Shiel²⁾ identisch mit dem in der Wurzel des Schöllkrautes (*Chelidonium majus* Fam. der *Papaveraceen*) vorkommenden Chelerythrin oder Pyrrhopin (vergl. d. Art.). Formel: $C_{38}H_{16}NO_8$ (Shiel).

Man erhält das Sanguinarin auf folgende Art. Die Wurzel von *Sanguinaria can.* (oder *Chelidonium majus*) wird mit Wasser ausgezogen, das durch Schwefelsäure angesäuert ist. Die Flüssigkeit wird mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, mit Thierkohle entfärbt und als schwefelsaures Salz durch Schwefelsäure gefällt, die mit Aether verdünnt worden. Aus der Lösung des Salzes in Wasser wird die Basis durch Ammoniak niedergeschlagen.

Nach einer andern Methode³⁾ erschöpft man die trockene, gepulverte Wurzel mit Aether und leitet Salzsäuregas in die ätherische Flüssigkeit, wodurch unreines, salzsaures Sanguinarin als schön rother Niederschlag ausgeschieden wird. Diesen löst man in Wasser, fällt daraus das Alkaloid mit Ammoniak und wiederholt die Behandlung mit Aether, Salzsäure und Ammoniak.

Das Sanguinarin ist ein gelbes, geschmackloses, Niesen erregendes Pulver, das sich durch Säuren sofort roth färbt, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren deutlich alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es wie Oel und verbrennt darnach. Mit Säuren giebt es rothe, bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, die durch Platinchlorid und Gallusaufguss dunkler und heller gelb gefärbt werden. Von concentrirter Salpetersäure wird das Sanguinarin zersetzt.

¹⁾ Silliman and Dana American. Journ. of Pharm. April, 1835. — ²⁾ Ebendas. [2.] Vol. XX, p. 220 ff. u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 233. — ³⁾ Shiel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 233 ff.

Nach Riegel¹⁾ enthält die Sanguinaria noch ein zweites Alkaloid. Die Wurzel wird mit sehr verdünntem Essig ausgezogen, das Sanguinarin durch Ammoniak gefällt, die alkalische Flüssigkeit mit Essig neutralisirt und nun Gallusaufguss zugesetzt. Den dadurch entstehenden Niederschlag wäscht man und digerirt ihn mit alkoholischer Kalilösung, leitet Kohlensäure hinein und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen, dieses verdunstet und das Zurückbleibende mit Aether behandelt. Nach Verflüchtigung desselben bleibt eine weisse, krystallinische Masse, die in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt, in kleinen farblosen Tafeln krystallisirt. Diese sind in Wasser schwer löslich, geruch- und geschmacklos und geben mit Säuren farblose, krystallinische, bitter schmeckende, in Wasser lösliche Salze.

Wp.

Sanguisorba praecox, Sperberkraut, Wiesenkopf, eine zu den Rosaceen gehörende, früher als blutstillendes Mittel angewendete Pflanze. 100 Thle. der frischen Pflanze enthalten, nach Sprengel²⁾, 71,0 Wasser, 10,3 in Wasser, 9,2 in verdünnter Kalilauge lösliche Theile, 8,9 Holzfaser und 1,9 Asche, kohlenstofffrei; diese enthalten in 100 Thln., nach Abrechnung der Kohlensäure: 13,7 Kali, 7,7 Natron, 27,0 Kalk, 3,9 Magnesia, 0,9 Thonerde und Eisenoxyd; 33,9 Kieselsäure, 4,1 Schwefelsäure, 7,6 Phosphorsäure und 1,2 Chlor.

Fe.

Sanidin, glasiger Feldspath. Das wegen seiner meist tafelförmigen Krystalle Sanidin genannte Mineral, welches vorzüglich als Hauptgemengtheil der trachytischen Gebirgsarten vorkommt und häufig darin vollkommen ausgebildete (oft Zwillings-) Krystalle bildet, ist nur eine Varietät des Orthoklas oder Kalifeldspath, mit welchem es in allen wesentlichen Eigenschaften übereinstimmt. Die Krystallgestalten, Spaltbarkeit, Härte, specifisches Gewicht und die Zusammensetzung bedingen keinen Unterschied, nur ist in Folge der besonderen Entstehungsweise das Aussehen etwas verschieden, indem die durchsichtigen bis durchscheinenden Krystalle von zahlreichen unregelmässigen Rissen und Sprüngen durchzogen sind, was bei anderen Varietäten des Orthoklas weniger vorkommt oder nicht so auffällt. Die Anwesenheit von Natron neben Kali wurde besonders als unterscheidendes Merkmal angesehen, jedoch haben auch andere Varietäten des Orthoklas oft Natrongehalt nachweisen lassen, so dass dieser Unterschied nicht als specifischer gelten kann.

K.

Sanidophyr wird Trachytporphyr wegen der in ihm ausgeschiedenen Sanidinkrystalle genannt.

Santalein s. S. 229.

Santalid, **Santalidid** s. Sandelholz S. 231 u. 232.

Santalin ist früher der rothe durch Weingeist ausziehbare Farbstoff des Sandelholzes genannt, der nach Pellétier 75,0 Kohlenstoff und 6,3 Wasserstoff enthält; das Santalin ist unreine Santalsäure (s.

¹⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XI, S. 100 ff. — ²⁾ Journ. für techn. Chem. Bd. IV, S. 15.

unter Sandelholz) und kommt mit diesem in seinen Eigenschaften überein.

Santaloid	} s. unter Sandelholz.
Santaloidid	
Santaloxyd	
Santalsäure	

Santonin, Cinin, Santonsäure ist der Name eines eigenthümlichen, den Harz- oder Fettsäuren sich anschliessenden Körpers, welcher (1830) von Kahler und bald darauf von Alms in dem sogenannten Wurmsamen, *Semen cinæ s. santonici*, d. h. in den Blüthenköpfchen von *Artemisia Vahlia* Kost., *A. contra Vahl*, und *A. Santonicum* L. entdeckt wurde. Einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung ist: C_3H_3O , wahrscheinliche Formel $\equiv C_{30}H_{18}O_6$ (Trommsdorff und Heldt ¹⁾).

Nach Trommsdorff ²⁾ bereitet man das Santonin auf folgende Art: eine Mischung von 4 Thln. gröblich zerkleinertem levantischen Wurmsamen mit $1\frac{1}{2}$ Thln. trockenem Aetzkali wird dreimal, jedesmal mit 16 bis 20 Thln. Alkohol von 0,93 bis 0,94 specif. Gewicht in Digestionswärme ausgezogen und von den vereinigten gelb gefärbten Auszügen der Weingeist bis auf 12 bis 16 Thle. abdestillirt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten filtrirt, zur Hälfte abgedampft, mit Essigsäure übersättigt und einige Minuten damit gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Santonin in fedrigen Krystallen ab, die durch ein braunes Harz verunreinigt sind. Die überstehende Flüssigkeit wird abgossen, zur Syrupsdicke abgedampft und mit kaltem Wasser vermischt, welches einen flockigen, mit Santoninkrystallen gemengten Niederschlag erzeugt. Diesen wie das übrige Santonin reibt man mit sehr wenig kaltem Alkohol an, um das Harz aufzulösen, filtrirt und wäscht so lange mit kaltem Alkohol, bis er fast farblos abfließt. Durch Auflösen des Santonins in 8 bis 10 Thln. siedendem Alkohol, Digeriren mit Thierkohle, Filtriren und langsames Abkühlen wird es vollends gereinigt.

Nach Calloud ³⁾ stellt man das Santonin folgendermaassen dar: 10 Kilogr. levantischer Wurmsamen, 80 Litres Wasser und 600 Grm. Aetzkalk in Form von Kalkmilch werden mit einander gekocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, dann seihet man sie durch grobes Leinen, wäscht den Rückstand aus und wiederholt mit demselben das Auskochen u. s. w. 1- bis 2mal. Aus den abgeseihten Flüssigkeiten setzt sich nach einiger Zeit ein Sediment ab, welches den überschüssigen Kalk und die färbende Substanz des Wurmsamens, zugleich aber auch Santonin enthält. Die davon abgessene Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Nach einigen Tagen scheidet sich daraus das Santonin in Gestalt einer braunen, schmierigen, etwas zähen Masse ab, welche man sammelt, wäscht, zwischen Leinen presst und zuletzt in 50 Grm. Aetzammoniakflüssigkeit vertheilt. Der färbende, harzartige Körper löst sich leicht darin auf, das Santonin bleibt zurück. Man wäscht es,

¹⁾ Brandes Archiv Bd. XXXIV, S. 318. Bd. XXXV, S. 216 u. 219; Bd. XXXIX, S. 190. — ²⁾ Annal. d. Pharm. Bd. XI, H. 2. August, 1834, S. 190 ff. — ³⁾ Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. XV, p. 106 ff.

löst es in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt heiss und lässt erkalten. Die sich ausscheidenden Krystalle sind völlig rein.

Das oben erwähnte Kalksediment wird auch noch auf Santonin benutzt. Man vertheilt dasselbe in dem sauren vom Santonin abgossenen Wasser, setzt nöthigenfalls noch etwas Salzsäure zu, bis diese vorwaltet und reinigt den nach einigen Tagen entstandenen Harzniederlag mit Ammoniak, Alkohol und Thierkohle wie oben. Zur Ersparung von Alkohol kann man ihn nach Einwirkung des Ammoniaks auch nochmals in Kalk auflösen und aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung mit Salzsäure fallen. Die letzte Reinigung geschieht dann mit Alkohol.

Die alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen das Santonin auskrystallisirt ist, werden destillirt, um den Alkohol wieder zu gewinnen. Dabei setzt sich noch unreines Santonin ab, welches bei späteren Operationen wieder mit benutzt wird.

Bertram schlägt vor, das Auskochen des Wurmsamens im Destillationsapparat vorzunehmen, um nebenbei das ätherische Oel desselben zu gewinnen.

Das Santonin krystallisirt aus seinen Lösungen in Alkohol in luftbeständigen, perlmutterglänzenden Prismen des ein- und einaxigen Systems, denen man unter dem Mikroskope stets einige kleine rhombische Säulen oder Tafeln beigemengt sieht. Es ist farb- und geruchlos, schmeckt bei längerem Kauen schwach bitter, die alkoholische Lösung ist stark bitter. Specif. Gewicht bei 21° C. = 1,247. Im directen Sonnenlichte, im blauen und violetten Strahle wird es schwefelgelb bis goldgelb, im gelben, grünen und rothen Strahle bleibt es unverändert, im zerstreuten Tageslichte tritt die Färbung langsamer ein. Diese Veränderung findet statt an der Luft und im Vacuum, unter Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, Alkalien und Säuren. Dabei zerspringen zugleich die Krystalle. Gut getrocknetes Santonin schmilzt ohne Gewichtsverlust zwischen 179° bis 180° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder erstarrt. Schnell abgekühlt, bildet es zuweilen eine zähe, gummiartige Masse, die aber durch Alkohol oder Aetherdampf, oder durch Benetzen mit diesen Flüssigkeiten alsbald wieder krystallinisch wird; Erwärmung auf 40° bis 50° C. bewirkt dasselbe. In einem flachen Gefässe vorsichtig einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt sich das Santonin in weissen, zum Husten reizenden Dämpfen, welche ein krystallinisches Sublimat geben. Bei stärkerer Hitze zersetzt es sich und bildet gelbe Dämpfe, die sich zu einer gelben Masse verdichten, welche sich mit Alkalien intensiv carminroth färbt. Zuletzt entzündet es sich und verbrennt mit gelber, stark russender Flamme. Es löst sich in 4000 bis 5000 Thln kaltem, in 250 Thln. kochendem Wasser, in 43 Thln. Alkohol von 0,848 specif. Gewicht bei 18° C., in 12 Thln. bei 50°, in 2,7 Thln. bei 75°; in 280 Thln. Weingeist von 0,928 specif. Gewicht bei 18°, in 10 Thln. bei 84° C.; in 75 Thln. kaltem und 42 Thln. kochendem Aether, in ätherischen und fetten Oelen; warmes Baumöl nimmt sehr viel davon auf. Die Lösungen zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben (nach Ettling reagirt die alkoholische Lösung sauer); die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das durch Licht gelb gewordene Santonin giebt gelbe Lösungen, die alkoholische wird indess bald farblos und giebt beim Erkalten

oder Abdampfen farblose, dem unveränderten Santonin ganz ähnliche Krystalle, die sich jedoch gegen Alkalien anders verhalten. Das weisse Santonin giebt mit alkoholischer Kalilösung eine carminrothe Flüssigkeit, die allmählig farblos wird, das gelbe aber eine gelbe, selbst nachdem es durch Umkrystallisiren aus Alkohol wieder farblos geworden ist. Nur durch Auflösen in Kali und Abscheiden mit Salzsäure kann man das Santonin wieder mit den Eigenschaften des ursprünglichen Körpers herstellen.

Chlor wirkt auf in Wasser vertheiltes Santonin nur unregelmässig ein. Aus der heissen alkoholischen Lösung erhält man nach Behandlung mit Chlor und Verdunsten des Alkohols eine gelbrothe, harzähnliche Substanz. Aus schmelzendem Santonin entwickelt Chlor Salzsäure und erzeugt ein braunes Harz. Ein krystallinisches, chlorhaltiges Product wird erhalten, wenn man Santonin in Salzsäure und Alkohol löst und in kleinen Portionen chlorsaures Kali zusetzt. An der Oberfläche scheidet sich eine weisse amorphe Masse aus, die nach dem Waschen in absolutem Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten desselben krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= C_{20}H_{16}Cl_2O$, demnach sind 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Er ist geschmacklos und knirscht zwischen den Zähnen, giebt mit Alkohol eine stark bittere Lösung, löst sich auch in Aether, nicht aber in Wasser. In höherer Temperatur liefert er ein gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel. Ammoniak hat keine Wirkung darauf. Durch Digestion mit Aetzkali und Alkohol erhält man eine orangerothe Lösung, die beim Abdampfen Tropfen einer indigblauen Kaliverbindung ausscheidet. Scheidet man das Kali durch verdünnte Schwefelsäure ab und entfernt den Ueberschuss der letztern durch kohlen sauren Baryt, so erhält man nach dem Abdampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten ein rothes Harz hinterlässt. Die Krystalle erleiden mit der Zeit eine Zersetzung, indem sie sich an der Oberfläche unter Entwicklung von Salzsäure mit einem braunen Harze bedecken, welches sich durch Weingeist von der darunterliegenden unveränderten Substanz trennen lässt.

Brom, tropfenweise zu einer sehr verdünnten Santoninlösung hinzugesetzt, erzeugt einen der obigen Chlorverbindung sehr ähnlichen Körper, der sich beim freiwilligen Verdunsten ausscheidet und im Sonnenlichte gelb, im feuchten Zustande selbst im Dunkeln purpurroth färbt. Uebergiesst man Santonin mit Brom, so tritt unter Bromwasserstoffentwicklung sogleich Zersetzung ein. In Wasser oder Weingeist gelöstes Santonin wird durch Brom in ein braunes Harz verwandelt, das in Alkohol und Aether löslich ist.

Jod wirkt auf Santonin in alkoholischer Lösung nicht ein, beim Schmelzen zersetzt es dasselbe.

Phosphor entzündet sich auf schmelzendem Santonin und erzeugt ein braunes Harz. Schwefel lässt sich nicht damit zusammenschmelzen.

Von concentrirter Essigsäure und Salzsäure wird das Santonin ohne Veränderung gelöst. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich nach längerem Erwärmen ölige Tropfen aus, die beim Erkalten fest werden. Verdünnte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung in der Wärme auf, beim Erkalten scheidet es sich theilweise wieder ab. Nach längerer Einwirkung in der Wärme bildet sich ein dem durch Salzsäure erzeugten ähnlicher Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe

und zersetzt es. Salpetersäure, selbst rauchende, löst das Santonin in der Wärme und scheidet es beim Erkalten zum Theil unzersetzt wieder ab. Beim Digeriren bildet sich eine klebrige, bittere Substanz, und endlich scheint sich Bernsteinsäure zu bilden. Chromsäure oder ein Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zersetzen das Santonin. Ueber geschmolzener Phosphorsäure erhitzt, giebt es eine gelbrothe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Harzmasse erstarrt. Galläpfelaufguss erzeugt in kochend heissen, wässerigen Santoninlösungen beim Erkalten einen gelben, flockigen, in Alkohol löslichen Niederschlag.

Bleisuperoxyd mit Santonin gemischt und bis zum Schmelzen desselben erhitzt, bewirkt Entzündung der Masse. Kühlt man sogleich ab, so entwickelt sich ein stechender, gelber Dampf, der sich an den Wänden des Gefässes zu netzartigen Figuren eines in Weingeist mit rother Farbe löslichen Körpers condensirt. Uebermangansäure oder ein Gemisch von übermangansaurem Kali und Salpetersäure wirken selbst auf eine weingeistige Lösung des Santonins nicht ein ¹⁾.

Gegen Alkalien verhält sich das Santonin wie eine Säure, es verbindet sich damit. Seine Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien geben alle bei der trockenen Destillation als Hauptproduct eine ölige Materie, die beim Erkalten fest wird und sich in alkoholischer Kalilösung mit carminrother Farbe auflöst.

Santonin-Ammoniak scheint nicht zu existiren.

Santonin-Baryt = $\text{BaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 2\text{HO}$ (bei 100° C.), wird wie das Kalksalz dargestellt, und bildet beim Abdampfen der Lösung eine mehr gallertartige Kruste, die nach dem Trocknen als lockeres weisses Pulver erscheint.

Santonin-Bleiöxyd = $\text{PbO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{HO}$ (?). Eine Bleiverbindung erhält man durch Vermischen einer heissen alkoholischen Santoninlösung mit einer Auflösung von Bleizucker in Wasser und Abdampfen bei 30° bis 40° C. unter Abschluss der atmosphärischen Kohlensäure, in warzenförmigen, krystallinischen Krusten, die zur Entfernung von basisch-essigsäurem Blei mit Wasser gewaschen werden müssen, wobei sie sich theilweise mit auflösen. Man kann auch eine Bleizuckerlösung mit Santonin (Kali oder Natron?) fällen. Der Niederschlag ist weiss.

Santonin-Kali wird ebenso dargestellt wie das Natronsalz. Es krystallisirt nicht, sondern bildet eine gummiartige nicht krystallinische Masse. Wird Santonin in schmelzendes Kali eingetragen, so färbt sich die Masse intensiv roth; unter Entwicklung eines brennbaren Gases bildet sich Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich Essigsäure, das Santonin wird dabei in eine harzartige Substanz verwandelt ²⁾.

Santonin-Kalk = $\text{CaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{HO}$ (bei 100° C.), bildet sich durch Digestion einer alkoholischen Santoninlösung mit Kalkhydrat, bis die anfänglich rothe Färbung wieder verschwunden ist. Man filtrirt, dampft bei 30° C. zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, welches die reine Verbindung auflöst und etwas kohlen-sauren Kalk zurücklässt. Die Lösung giebt beim Abdampfen

¹⁾ Trommsdorff, *Annal. d. Pharm.* Bd. XI, S. 190. — Heldt, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXIII, S. 10 ff. — ²⁾ Banfi, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XCI, S. 112.

krystallinische Krusten, welche nach dem Abwaschen und Trocknen seidenglänzend sind und sich an der Luft und im Lichte unverändert erhalten. Man erhält auch Santonin-Kalk durch Fällung von Chlorcalcium mit Santonin-Kali.

Santonin-Natron, $\text{NaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 8\text{HO}$, bei $+100^\circ\text{C}$. getrocknet $= \text{NaO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{HO}$, erhält man durch Digestion einer alkoholischen Santoninlösung mit trockenem kohlen-sauren Natron. Die anfangs carminroth gefärbte Flüssigkeit wird, nachdem sie wieder farblos geworden, bei 30°C . zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, welches doppelt-kohlensaures Natron zurücklässt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Verbindung in feinen verfilzten Nadeln, welche im Lichte unveränderlich sind, stark alkalisch schmecken und reagiren. Mineralsäuren scheiden daraus das Santonin sogleich, Essigsäure scheidet es erst nach einiger Zeit aus. In höherer Temperatur verliert das Santonin-Natron alles Wasser und wird carminroth, nimmt dasselbe aber in feuchter Luft wieder auf und entfärbt sich.

Santonin-Kalk erzeugt ferner in concentrirten Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Zinkoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen, weisse schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzen einen isabellfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben, mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Alle diese Präcipitate zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder Weingeist in ihre Bestandtheile. Santonin-Magnesia ist in Wasser löslich und bildet sich durch Digestion von gebrannter Talkerde mit alkoholischer Santoninlösung.

Das Santonin wird in der Medicin als wurmtreibendes Mittel angewendet. Nach dem Gebrauche desselben sehen die Patienten zuweilen alle Gegenstände gelb. In grösseren Dosen soll es Delirien bewirken und namentlich bei Erwachsenen leicht giftige Wirkungen hervorbringen.

Wp.

Santoningelb, das durch Licht veränderte und gelb gewordene Santonin (s. d. Art. S. 236).

Santonsäure nennt Hantz das Santonin, weil es sich mit Basen verbindet und selbst das kohlen-saure Natron zersetzt.

Santorin ist ein auf der Insel Santorin vorkommendes trassartiges Mineral, welches ein vortreffliches Kieselcement abgiebt; nach Elsner enthielt es:

Kieselsäure 68,5; Eisenoxyd 5,5; Thonerde 13,3; Manganoxydul 0,7; Kalk 2,3; Kali 3,1; Natron 4,7; Spuren von Kochsalz, schwefelsaures Natron und organische Substanzen.

Saphanholz, von Caesalpinia Sapan, ein Rothholz (s. d. Art. Bd. VI, S. 910).

Saphir s. Sapphir.

Sapo chemicus Dippelii, Mixtura topica¹⁾, ist ein veraltetes pharmaceutisches Präparat, welches auf folgende Art dargestellt wurde: Ein Pfund gereinigtes kohlen-saures Kali, $\frac{1}{2}$ Pfund

¹⁾ Buchner's Repert. Bd. XLIX, S. 39 ff.

Schwefelantimon und 3 Unzen zerschnittenes Kupferblech werden miteinander gemengt und zusammengeschmolzen. Die dabei sich bildende Schlacke wird mit 9 Unzen Wachholder- oder Terpentinöl zum Brei angerührt, dieser ein paar Finger hoch mit Alkohol übergossen und damit einige Tage digerirt. Die gefärbte spirituöse Flüssigkeit wird decantirt, noch einigemal frischer Alkohol aufgegossen und von den vereinigten Flüssigkeiten ein Theil des Alkohols abdestillirt. Man erhält eine rothbraune, der *Tinctura kalina* oder *Tinct. Antimonii acris* ähnliche Tinctur, die nach Terpentinöl riecht, alkalisch schmeckt und reagirt und mit Säuren nur wenig Kohlensäure entwickelt. Sie ist im Wesentlichen eine Harzseife, welche überschüssiges Alkali und Zersetzungsproducte von Alkohol enthält. Beim Abdampfen derselben bleibt eine braune, glänzende, hier und da weisse, alkalische Salzmasse zurück, die mit Harzgeruch verbrennt, in Wasser löslich ist und mit Säuren unter Brausen einen weissen, in Alkohol und Aether löslichen Harzniederschlag giebt. Antimon oder Kupfer enthält diese Salzmasse nicht, denn wenn sie mit Salzsäure versetzt und dann zur Auflösung des ausgeschiedenen Harzes mit Alkohol gemischt wird, so trübt sich die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff durchaus nicht. Schüttelt man das trockene Salz mit Alkohol, so entstehen zwei Schichten, die obere braune schwach alkalische und mit Säuren nicht brausende enthält Harzseife, die untere besteht aus an der Luft gebildetem kohlensauren Kali, aufgelöst in dem Wasser des Alkohols. Der Vorgang bei Bereitung der Dippel'schen Seife scheint dieser zu sein: Das Kupfer reducirt das Schwefelantimon, es scheidet sich *Regulus antimonii* ab. Ein Theil des Kupfers, Antimons und Schwefels oxydirt sich aber auf Kosten des kohlensauren Kalis, wobei Kohlenoxydgas, antimonigsaurer Kupferoxyd und Kali, schwefelsaures und unterschwefligsaures Kali und Aetzkali entstehen, welches letztere das Terpentinöl verharzt und den Alkohol zum Theil zersetzt. Abgesehen vom Harze ist demnach dies Präparat der *Tinctura kalina* zu vergleichen. Wp.

Sapogenin, Zersetzungsproduct des Saponins nach Bolley, s. S. 242.

Sapo medicatus s. Seife, medicinische.

Saponarin, ein nicht gehörig untersuchter Körper, welcher sich nach Osborne in der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis* vor dem Blühen der Pflanze, aber nicht nachher findet. Es ist krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt bitter und lässt sich schmelzen. Wp.

Saponification s. Verseifung unter Seife.

Saponin, Struthiin, Seifenstoff, nach Bolley identisch mit Senegin. Ein eigenthümlicher, indifferenten Körper, (1809) von Schrader in der Wurzel von *Saponaria officinalis* (Fam. der *Caryophyllaceen*) entdeckt. Henry und Boutron-Charlard fanden ihn in der Rinde von *Quillaga Saponaria* (Fam. der *Rosaceen*), Braconnot in der Rinde von *Gymnocladus mascula* und *canadensis* (Fam. der *Cassieen*) Bley und Bussy in der levantischen Seifenwurzel von *Gypsophila Struthium* (Fam. der *Caryophyllaceen*), daher der Name Struthiin; nach Frémy ist er auch in den Früchten der Rosskastanie von

Aesculus Hippocastanum enthalten. Nach einer kurzen Notiz von Rochleder ¹⁾ ist in diesen Samen ein krystallisirbarer gepaarter Körper, der mit dem Saponin wenigstens gleiche Zusammensetzung hat. Nach Malapert ²⁾ soll das Saponin ferner vorkommen in *Agrostemma Githago*, *Silene nutans*, *Dianthus Caryophyllus*, *D. caesi*, *D. Carthusianorum*, *D. prolifer*; *Lychnis dioica*, *L. Chalcedonica*, *L. flos cuculi*, *Silene inflata*, *Cucubalus Behen*, *Gypsophila fastigiata*, *G. acutifolia*, *G. altissima* (sämmtlich zu der Familie der Caryophyllaceen gehörig), ferner in *Anagallis arvensis*, *A. coerulea* (Fam. der Primulaceen). Ob alle als Saponin bezeichneten Substanzen identisch sind, ist sehr zweifelhaft, und nicht zu entscheiden, so lange das Saponin selbst noch nicht genau untersucht ist.

Ueber die Zusammensetzung des Saponins herrscht grosse Unsicherheit. Rochleder ³⁾ giebt die Formel $C_{24}H_{20}O_{14}$; Overbeck ⁴⁾ $C_{42}H_{38}O_{20}$, Bolley ⁵⁾ $C_{36}H_{28}O_{24}$.

Nach Bussy ⁶⁾ erhält man das Saponin aus der levantischen Seifenwurzel auf folgende Art: Die zuvor mit Aether ausgezogene Wurzel wird mit Alkohol von 0,847 specif. Gewicht (36°B.) einige Minuten gekocht, der heiss filtrirte Alkohol lässt beim Erkalten das Saponin zum Theil fallen. Die Operation wird so oft wiederholt, bis die Wurzel erschöpft ist. Ein Theil des Saponins bleibt in den alkoholischen Flüssigkeiten zurück. Man verdunstet dieselben zur Trockne und behandelt den Rückstand wieder mit kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten ein etwas gelb gefärbtes Product liefert, das aber durch wiederholtes Auflösen u. s. w. weiss wird.

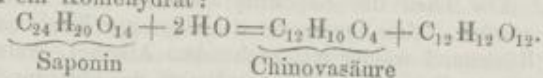
Rochleder und Schwarz lassen die zerschnittene Wurzel von *Gypsophila Struthium* mit 40grädigem Alkohol auskochen; die siedend-heiss filtrirte Lösung bildet in der Kälte nach einiger Zeit einen weissen Absatz von Saponin, welches abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und bei 100° C. getrocknet wird.

Nach Frémy ⁷⁾ erhält man Saponin aus den gepulverten Roskastanien, wenn man sie mit kaltem Alkohol behandelt und den Alkohol verdunsten lässt. Es bildet in diesem Falle eine gallertartige, schwach gelb gefärbte Masse, die mit Fett und einer in Wasser löslichen krystallisirbaren, bitter schmeckenden Substanz verunreinigt ist.

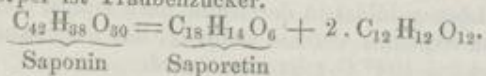
Das Saponin ist ein weisser, unkrystallisirbarer, leicht zerreiblicher, geruchloser Körper. Es schmeckt anfangs süsslich, hinterher anhaltend scharf und kratzend, erregt Niesen, löst sich leicht in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit und ertheilt demselben auch in sehr kleinen Mengen die Eigenschaft, beim Schütteln stark zu schäumen. Eine concentrirte wässrige Lösung eignet sich zum Suspendiren von in Wasser unlöslichen Pulvern. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leichter löslich, die Löslichkeit nimmt ab mit der Stärke des Alkohols, so dass es in absolutem, nach Bley, ganz unlöslich ist. 500 Thle. kochender Alkohol von 0,828 specif. Gew. (40°B.) lösen 1 Thl. Saponin auf, welches beim Erkalten nicht vollständig wieder ausgeschieden wird.

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 42. — ²⁾ Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. X, p. 339 ff. — ³⁾ Sitzungsber. der Akad. der Wissenschaften zu Wien. Bd. XI, S. 384. — ⁴⁾ Archiv der Pharm. [2.] Bd. LXXVII. — ⁵⁾ Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XC, 211. — ⁶⁾ Journ. de pharm. 1833. Janv. 1. — ⁷⁾ Annal. de chim. et de pharm. 1838. Janv. 101.

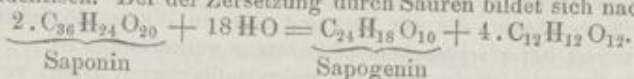
Aether löst nichts davon auf. Die wässrige Lösung des Saponins giebt, nach Bussy, mit Bleizucker keinen Niederschlag, wohl aber mit basisch-essigsäurem Blei. Dieser Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Saponinlösung wieder auflöslich. Nach Rochleder entsteht mit Bleizucker in der Kälte allerdings ein gelatinöser Niederschlag, und ein zweiter, wenn die davon abfiltrirte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht zersetzt das Saponin in ein saures, gelbes Harz, in Schleimsäure und Oxalsäure. Kocht man eine verdünnte wässrige Lösung des Saponins mit Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure, so entsteht alsbald ein gelatinöser Niederschlag von schwach gelblicher Farbe, der sich rein darstellen lässt, wenn man ihn abfiltrirt, in siedender Essigsäure löst, siedend heiss filtrirt und das Filtrat mit Zusatz von Wasser erkalten lässt. In der sauren Flüssigkeit bleibt ein anderer Körper gelöst. Diese Art der Zersetzung bestätigen alle Chemiker, welche sich mit Untersuchung des Saponins beschäftigt haben, aber sie weichen bedeutend von einander ab, was den Charakter der Zersetzungsproducte betrifft, wie ja auch hinsichtlich der Zusammensetzung des Saponins eine wesentliche Abweichung unter ihnen stattfindet. Nach Rochleder und Schwarz bilden sich durch Einwirkung der Säuren aus dem Saponin Chinovasäure und ein Kohlehydrat:



Overbeck, dessen Formel für das Saponin aus *Saponaria officinalis* = $C_{42}H_{38}O_{30}$, nennt den daraus abgeschiedenen Körper Saporetin, und giebt ihm die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$. Der aufgelöst gebliebene Körper ist Traubenzucker.



Bolley stellte das Saponin aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* dar, doch ist nach ihm das Senegin (s. d. Art.) aus der Senagawurzel damit identisch. Bei der Zersetzung durch Säuren bildet sich nach ihm:



Frémy endlich erhielt sein Saponin aus Rosskastanien. Dasselbe wurde durch verdünnte Säuren auf schon angegebene Weise zersetzt; aber auch durch Einwirkung von Alkalien bildete sich daraus ein saurer Körper, den er Aesculinsäure nennt (s. d. Art. Bd. I, S. 200).

Payr¹⁾ hat nach einer kurzen Angabe durch Behandlung von Saponin mit Kali eine krystallisirbare Säure und eine amorphe Substanz erhalten, welche letztere durch Einwirkung von Salzsäure in zwei neue Producte zerfällt; weitere Angaben fehlen.

Die vorliegenden Verschiedenheiten erklären sich zum Theil vielleicht dadurch, dass die unter dem Namen Saponin aus verschiedenen Pflanzen gewonnenen Körper, wenn auch in mancher Beziehung ähnlich, doch nicht identisch sind.

Wp.

Saponinsäure, Sapogenin, Saporetin, Aesculinsäure. Das durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Saponin er-

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 42; Chem. Centralbl. 1858, S. 96.

haltene Product (s. Saponin und Aesculinsäure, letztere Bd. I, S. 200) hat von verschiedenen Chemikern diese Namen erhalten. Ob die mit diesen verschiedenen Namen bezeichneten Körper identisch sind, ist zweifelhaft, auch bei den vorliegenden unvollständigen Untersuchungen einstweilen durchaus nicht zu entscheiden. Fe.

Saponit Seifenstein, Speckstein z. Th., *Pierre de Savon*, *Soap-Stone*, *Soap-Rock* heisst wegen des seifenartigen Anfühlens ein wasserhaltiges Talk-Thonerde-Silicat, welches sich gangförmig im Serpentin am Lizard-Point in Cornwall und an einigen anderen Orten findet. Es ist unkrystallinisch, derb mit unebenem bis splitterigem Bruche, matt, im Striche, beim Anschneiden oder durch häufige Berührung wachsartig glänzend, weiss, grau, gelb bis braun, einfarbig oder gefleckt, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, Härte nahezu die des Talkes, spezifisches Gewicht = 2,266. Er lässt sich leicht schneiden, hängt nicht an der feuchten Lippe und zerfällt im Wasser. Vor dem Löthrohre schmilzt er mit Blasenwerfen zu einem farblosen blasigen Glase, giebt im Glasrohre erhitzt Wasser und wird von Schwefelsäure leicht zersetzt.

Die Analysen haben bisjetzt keine genaue Formel ergeben, was wohl darin seinen Grund hat, dass der Saponit nicht rein ist. So weichen Klaproth's ¹⁾ und Svanberg's ²⁾ Analysen des englischen von einander ab, so wie der von D. Owen ³⁾ Thalit genannte Saponit vom oberen See (in welchem er anfangs eine neue Erde, Thalia, vermuthete) nach den Analysen von Owen, L. Smith, G. J. Brush ⁴⁾, E. Reakirt und P. Keyser ⁵⁾ nicht vollständig übereinstimmende Mengen ergab. Auch S. Haughton's Analyse des von Kynance Cove und Gue Grase ⁶⁾ stimmt nicht genügend damit, um die Formel sicher zu stellen. — Ein dem Saponit ähnliches Mineral vom Kettle-Fluss in Minnesota in Nordamerika endlich analysirte D. D. Owen ⁷⁾, welches wahrscheinlich auch dazu gehört, und Svanberg's ⁸⁾ Piotin steht ihm gleichfalls sehr nahe. Im Allgemeinen ergaben die Analysen des Saponit gegen 50 Proc. Kieselsäure, 20 bis 30 Proc. Magnesia, gegen 10 Proc. Thonerde und 15 bis 20 Proc. Wasser, wozu wechselnde geringe Mengen von Eisenoxyd, Kalkerde, Kali und Natron kommen.

In neuester Zeit hat Nicklès ⁹⁾ unter dem Namen Saponit ein wie Seife aussehendes Mineral von Plombières beschrieben, nach ihm ein wasserhaltendes Thonerdesilicat = $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 12H_2O$, welches seinen äusseren Eigenschaften nach in der Gegend des Fundortes schon längst als *pierre à savon* bezeichnet wird. K.

Saporetin, Product der Zersetzung des Saponins (s. d. Art.).

Sappare, **Sapparit**, s. **Disthen**.

Sapparit s. **Sappare**.

Sapphir, syn. **Corund**.

¹⁾ Dessen Beiträge Bd. V, S. 24. — ²⁾ Hausmann Min. Bd. II, S. 818. — ³⁾ Sill. Amer. Journ. T. XIII, p. 420. — ⁴⁾ Sill. Amer. Journ. T. XVI, p. 368. — ⁵⁾ Ebendas. T. XVII, p. 131. — ⁶⁾ Philos. Magaz. Bd. X, S. 254. — ⁷⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 379. — ⁸⁾ Pogg. Annal. Bd. LIV, S. 267; Bd. LVII, S. 165. — ⁹⁾ Compt. rend. T. XLVIII, p. 695.

Sapphirin. Das von Giesecke Sapphirin genannte Mineral von Akudiek in Grönland, welches körnige und schalige Aggregate bildet, spaltbar und im Bruche unvollkommen muschlig, blau bis grün, glasglänzend und durchscheinend ist, die Härte = 7,5, das spezifische Gewicht = 3,42 bis 3,47 hat, soll nach der Analyse von Stromeyer¹⁾ und Damour²⁾ der Formel $3(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ entsprechen, wogegen die Analysen von Berzelius³⁾ und von Abich⁴⁾ eines ähnlichen Minerals von Aker in Schweden bedeutend weniger Kieselsäure ergeben haben. Es ist wahrscheinlich, dass der letztere dem Spinell angehört, während der erstere aus Grönland ein anderes Mineral ist.

K.

Sapphirquarz, ein durch beigemengten Krokydolith blau gefärbter Quarz von Golling im Salzburgischen in Ober-Oesterreich.

Saprochrom, Saprocyan, Saprocyanin, von *σαπρός*, faul, *χρώμα*, Farbe, und *ζαυρός*, blau, nennt Nees von Esenbeck⁵⁾ einen durch Fäulniss gewisser Oscillatorien sich bildenden blauen oder rothen Farbstoff, bei dessen Bildung der Stickstoffgehalt dieser Pflanzen im Spiele zu sein scheint, da andere ähnliche, stickstofffreie Substanzen nichts davon geben. Nachdem das mit den Oscillatorien zugleich geschöpfte Mineralwasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage darüber gestanden hatte, war es, von oben gesehen, blutroth, im durchfallenden Lichte himmelblau geworden. Dieselbe Färbung erhielten wiederholt aufgegossene Mengen frischen Wassers. Zugleich entwickelte sich deutlich Schwefelwasserstoff, die Pflanzen bildeten zuletzt einen moderartigen Niederschlag. Die blauen Flüssigkeiten wurden in der Sonne allmählig farblos, langsamer im Dunkeln. Beim Abdampfen derselben entwickelte sich ein widerlicher Geruch, es blieb ein violetter Rückstand, der auch nach dem Waschen mit Weingeist fortwährend fibel roch und in Salzsäure mit blauer Farbe löslich war. Die letzten blaugefärbten Aufgüsse, welche von dem Mineralwasser nichts mehr enthielten, gaben folgende Reactionen: mit Weingeist einen purpurrothen, mit Gallustinctur einen blauen, mit salpetersaurem Silber einen schmutzig braunen, mit essigsaurem Blei einen weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blauen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen violetten, mit Quecksilberchlorid einen dunkelblauen Niederschlag. Alaun, kohlen-saures Kali und Kalkwasser gaben weisse Präcipitate, Schwefelsäure färbte die Flüssigkeit violett, Salzsäure erhöhte deren Farbe.

Wp.

Saprocyan s. Saprochrom.

Sarcina, Sarcina ventriculi Goodsir. Es soll dieses mikroskopischen pflanzlichen Organismus hier nur insofern erwähnt werden, als derselbe für den Chemiker bei Untersuchung erbrochener Masse ein Interesse bieten könnte. Die schachbrettartig vereinigten (⌘) Felder dieser Alge finden sich besonders in dem von mit Verdauungsbeschwerden behafteten Individuen Erbrochenen. Indessen hat man die Sarcina hie und da auch bei ungestörter Verdauung gefunden. Nach Hasse kommt sie zuweilen auch in den Stühlen vor. Nach Heller soll sie auch manchmal im Harn vorkommen. Schlossberger giebt

¹⁾ Untersuchungen S. 397. — ²⁾ Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 735. — ³⁾ Abhandl. i Fys. T. I, p. 104. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. XXIII, S. 305. — ⁵⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 76 ff.

an, dass die gewöhnlichen Lösungsmittel sowie auch die Gährung die *Sarcina intact* liessen; Jod und Schwefelsäure giebt keine Färbung. Durch Schwefelsäure werden die einzelnen Zellen desaggregirt und lösen sich allmählig darin auf. Die Zellen scheinen einen eiweissartigen Inhalt zu besitzen.

J. Rossmann ¹⁾ unterscheidet eine in der menschlichen Harnblase vorkommende, etwa 0,0012 Millim. breite und in Aggregaten von höchstens 64 Zellen auftretende *Sarcina Welkeri* von *Sarc. ventric. Goods*, welche etwa 0,0025 Millim. breit ist und in Aggregaten von mehreren hundert Zellen vorkommt.

Itzigsohn ²⁾ vermuthet, die *Sarcina* sei keine vollständig entwickelte Pflanze, sondern nur ein Entwicklungsstadium eines im ausgebildeten Zustand weit complicirter gebauten pflanzlichen Organismus.

Sf.

Sarcocolla, **Sarcocollaharz** ist der Name eines Gummiharzes, welches in Aethiopien und am Cap wahrscheinlich von *Penaea mucronata*, *P. sarcocolla* und *P. squamosa*, Familie der *Penaeaceen*, gesammelt wird. Es bildet kleine, verschieden grosse, unregelmässige, gelbliche Körner, die mehr oder minder zusammenhaften, ist geruchlos, schmeckt scharf und süsslich bitter, bläht sich beim Erhitzen stark auf, ohne völlig zu schmelzen, und verbrennt unter Verbreitung eines caramelartigen Geruchs. Es besteht hauptsächlich aus Harz, Gummi und einem dem Glycyrrhizin ähnlichen, zuckerartigen Körper, dem sogenannten Sarcocollin, welcher von Thomson ³⁾ näher untersucht und nach Pelletier die Zusammensetzung $C_{13}H_{23}O_6$ hat. Die genannten drei Stoffe lassen sich auf die Art trennen, dass man das Harz mit Aether auszieht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Sarcocollin aufnimmt und das Gummi zurücklässt.

Das Sarcocollin bildet nach Verdunstung des Alkohols eine bräunliche, halbdurchsichtige, amorphe Masse, welche erst süsslich, dann bitter schmeckt, beim Erhitzen weich wird ohne zu schmelzen, dabei nach gebranntem Zucker riecht und endlich fast ohne Rückstand verbrennt. Es löst sich fast gleich gut in Wasser wie in Alkohol mit brauner Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Schwefelsäure nicht gefällt, wodurch es sich wesentlich vom Glycyrrhizin unterscheidet. Dagegen verursacht Salpetersäure unter geringer Gasentwicklung einen weissen Niederschlag. Von Metallsalzen erzeugen nur neutrales und essigsäures Blei sogleich weisse, käsige Präcipitate, schwefelsäures Eisenoxydul färbt die Lösungen des Sarcocollins dunkler und bringt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor, durch Alkalien werden sie grün gefärbt, durch Galläpfelinfusion nur getrübt, durch Galläpfeltinctur aber stark hellgelb gefällt.

Nach Johnston ist das Sarcocollin ein Gemenge von mehreren Körpern, die sich durch Basen von einander trennen lassen. Die Bleiverbindung, welche man durch Fällung der alkoholischen Lösung mit essigsäurem Blei erhält, enthält einen Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{50}O_{16}$. Ammoniak bewirkt einen weiteren Niederschlag, dieser ist noch nicht untersucht.

Wp.

¹⁾ Regensbg. bot. Zeïtg. Flora 1857, S. 641. — ²⁾ Virchow's Archiv. Bd. XIII, S. 547. — ³⁾ Annal. de chim. et. de phys. [2.] T. LI, p. 182; Schweigg. Journ. Bd. LXVII, S. 86; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 51, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 397.

Sarcocollin s. Sarcocolla.

Sarcolith. Das am Vesuv vorkommende fleischrothe bis röthlichweisse, quadratisch krystallisirende Mineral ist dem Wernerit verwandt und scheint nach einer unvollständigen Analyse Scacchi's¹⁾ der Formel $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$ zu entsprechen. Er ist glasartig glänzend, durchscheinend, hat die Härte = 5,5 bis 6,0, das spezifische Gewicht = 2,545, schmilzt vor dem Löthrore zu einem weissen blasigen Email und wird von Säuren, Kieselgallerte abscheidend, zersetzt. Eine genauere Untersuchung würde wahrscheinlich das Mineral als eine Varietät des Wernerit nachweisen. — Mit demselben Namen wurde auch der Gmelinit (s. d. Art.) von Vauquelin benannt. K

Sarder, syn. Carneol, (s. d. Art.).

Sardonyx s. unter Chalcedon.

Sarkin. Eine schwache organische Base, (1857) von Strecker²⁾ entdeckt, und von ihm bis jetzt allein untersucht. Formel im lufttrockenen Zustande: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Das Sarkin ist isomer mit Scheerer's Hypoxanthin³⁾, und Scheerer glaubt, dass beide vielleicht identisch seien; nach Strecker unterscheidet das Sarkin sich von dem Hypoxanthin durch seine krystallinische Beschaffenheit, durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und in kalter Salzsäure und durch seine Unveränderlichkeit beim Lösen in Salpetersäure. Diese Base ist in der Fleischflüssigkeit enthalten, und bleibt in der Mutterlauge zurück bei Darstellung von Kreatin. Es ist bis jetzt im Fleisch der Ochsen und Pferde gefunden; nach directen Versuchen enthalten 100000 Thle. Ochsenfleisch 22 Thle. Sarkin. Im Menschenharn findet sich ein Körper, der vielleicht Sarkin, vielleicht aber auch Guanin ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$) ist, sich aber nach dem sehr ähnlichen Verhalten gegen Reagentien nicht unterscheiden lässt; in der Zusammensetzung differiren beide um 1 Aeq. NH.

Das Sarkin wird aus der Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Kreatins nach Liebig's Verfahren (s. Bd. IV, S. 614) bleibt, erhalten, indem diese mit Wasser verdünnt zum Kochen erhitzt, und dann mit einem Metallsalz gefällt wird, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Chlorzink-Ammoniak, besser mit essigsäurem Kupferoxyd oder mit salpetersaurem Silber. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; aus dem gelblichen oder gelbgefärbten Filtrat wird beim Verdunsten unreines Sarkin erhalten; man löst dieses wieder in kochendem Wasser, setzt etwas Bleioxydhydrat zu, wodurch der Farbstoff, aber auch etwas Sarkin gefällt wird, filtrirt und zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, worauf nach dem Verdunsten des farblosen Filtrats beim Erkalten reines Sarkin krystallisirt; war die Lösung warm gesättigt, so scheidet es sich beim Erkalten als ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver aus; aus verdünnteren Lösungen setzt es sich oft an den Wänden der Gefässe in zusammenhängenden dichten Rinden ab. Um das Sarkin auszuziehen, welches mit dem Bleioxyd sich abschied, wird der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Sarkin geht dann in Lösung und nur

¹⁾ Quadri cristallographici, Naples, 1842, p. 66. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 204; Bd. CVIII, S. 129; Chem. Centralbl. 1857, S. 485. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 314.

ein kleiner Theil bleibt bei dem Schwefelblei, der sich durch Ammoniak ausziehen lässt.

Das Sarkin löst sich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser, und in 900 Thln. kochendem Alkohol; die Lösungen reagiren nicht basisch; in verdünnter Salzsäure, aber auch in wässrigem Kali oder Ammoniak und selbst in Barytwasser löst es sich leichter als in Wasser, in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst es sich in reichlicher Menge ohne die geringste Färbung oder Gasentwicklung. Wird Sarkin in rauchender Salpetersäure gelöst und abgedampft, oder eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure auf einem Platinspatel über der Lampe erhitzt, so bleibt ein gelber Körper, wahrscheinlich $C_{10}H_4N_4O_4$ (s. unter Xanthin).

Das Sarkin wird beim Erhitzen selbst über $150^{\circ}C$. noch nicht verändert, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen, es lässt einen kohligen Rückstand und giebt neben Blausäure ein weisses schwerflüchtiges Sublimat, vielleicht Cyanursäure.

Das Sarkin verbindet sich mit Säuren meistens zu krystallinischen Salzen, die zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden; wie andere schwache Basen giebt es auch mit Metalloxyden bestimmte Verbindungen.

Chlorwasserstoffsäures Sarkin: $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot HCl + 2HO$. Wird Sarkin in starker kochender Salzsäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Salz in farblosen perlmutterglänzenden Tafeln.

Chlorwasserstoffsäures Sarkin-Platinchlorid: $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot HCl + PtCl_2$. Aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes setzt sich auf Zusatz von Platinchlorid die Doppelverbindung als gelber krystallinischer Niederschlag ab.

Harnsäuress Sarkin, $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot C_{10}H_4N_4O_6$, wird durch Fällen von harnsäuress Kali mit salzsaurem Sarkin als unlöslicher Niederschlag erhalten; das Salz hat gleiche Zusammensetzung mit dem Xanthin ($C_{10}H_4N_4O_4$), beide Körper sind aber nicht identisch und lassen sich leicht unterscheiden; das Xanthin löst sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung, die Lösung wird durch salpetersäuress Silber nicht gefällt; harnsäuress Sarkin löst sich in Salpetersäure ohne Zersetzung und die Lösung giebt mit Silbersalz einen dicken weissen Niederschlag.

Salpetersäuress Sarkin krystallisirt aus der Lösung von Sarkin in warmer concentrirter Salpetersäure beim Erkalten in wasserhellen, dem essigsäuren Natron ähnlichen Krystallen, die an der Luft undurchsichtig werden. Wasser macht die Krystalle milchweiss, indem es ihnen die Säure theilweise oder ganz entzieht.

Schwefelsäuress Sarkin scheidet sich in farblosen Krystallnadeln aus der Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Alkohol ab; die Krystalle zerfallen auf Zusatz von Wasser zu einem weissen Pulver.

Das Sarkin verbindet sich mit den Alkalien und Erdalkalien, wie mit den schweren Metalloxyden. Es löst sich in Kalilauge und wird durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, eine krystallinische Verbindung mit Kali ist aber bis jetzt nicht dargestellt. Die Verbindungen mit den Metalloxyden sind schwer löslich und können daher zur Abscheidung des Sarkins dienen. Hierzu eignen sich besonders die Verbindungen mit Kupferoxyd, besser noch die mit Silberoxyd und mit salpetersäuress Silber; die letzteren können wegen ihrer Unlöslichkeit

selbst zur quantitativen Bestimmung von Sarkin benutzt werden, und das Verhalten der Silberlösungen ist charakteristisch zur Erkennung von Sarkin. Die wässrige Lösung von Sarkin giebt mit den meisten Metallsalzen in der Kälte keine Niederschläge; häufiger entstehen diese beim Kochen oder bei Zusatz von Alkali. Neutrales und basisch-essigsäures Bleioxyd fällt die Sarkinlösung in der Kälte nicht; das basische Salz fällt es beim Kochen. Bleioxydhydrat löst sich beim Erhitzen in wässriger Sarkinlösung, dagegen bleibt aber auch ein Theil der organischen Base beim überschüssigen Bleioxydhydrat ungelöst zurück. Sarkinlösung fällt die Lösung von Kupfervitriol nicht; auf Zusatz von wenig Kali entsteht ein hellblauer Niederschlag, der beim Kochen für sich nicht verändert, aber beim Kochen mit überschüssigem Kali zersetzt und schwarz wird, wobei das Sarkin sich löst. Chlorzink oder schwefelsaures Zinkoxyd geben mit Sarkin erst auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen weissen Niederschlag, der selbst beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nur wenig löst. Chlorkadmium verhält sich ähnlich. Auch durch salpetersaures Quecksilberoxyd und essigsäures Kupferoxyd wird es gefällt.

Sarkin-Baryt, $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot 2BaO + 2HO$, wird in farblosen Krystallnadeln erhalten, wenn Sarkin in kochendem Barytwasser gelöst und dann kalt gesättigtes Barytwasser zugesetzt wird.

Sarkin-Silberoxyd, $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot 2AgO + HO$, wird erhalten, indem eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber oder salpetersaurem Silber mit Sarkinlösung gemischt wird; der Niederschlag sieht wie Thonerdehydrat aus, schrumpft beim Trocknen stark zusammen und wird hart; er ist auch in siedendem wässrigem Ammoniak unlöslich und schwärzt sich nicht am Lichte. Bei $110^{\circ}C$. verliert die Verbindung 1 Aeq. Wasser.

Sarkin mit salpetersaurem Silberoxyd: $C_{10}H_4N_4O_2 \cdot AgO \cdot NO_5$. Gelöstes Sarkin wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; ein weisser flockiger Niederschlag, der in kalter verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich ist und sich erst beim Erhitzen in einem Ueberschuss starker Salpetersäure löst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in farblosen kleinen Krystallschuppen, die unter dem Mikroskop als einzelne feine nicht verwirrte Nadeln erscheinen. Ammoniak löst den Niederschlag nicht, entzieht ihm aber etwas Salpetersäure, so dass eine an Silberoxyd reichere Verbindung zurückbleibt.

Fe.

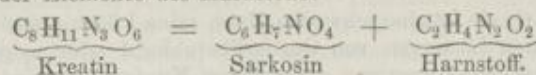
Sarkosin, Sarcosine. Eine schwache organische Base, von Liebig ¹⁾ (1847) entdeckt und untersucht, und als Zersetzungsproduct des Kreatins erhalten. Empirische Formel: $C_6H_7NO_4$; über seine rationelle Formel ist nichts weiter ermittelt; es lässt sich nach Dessaignes als ein Methylaminamid der Glycolsäure ($C_4H_4O_4$) betrachten:

$$\begin{array}{c} C_4H_3O_4 \\ C_2H_3 \left. \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \end{array}$$

Es ist isomer mit Alanin, Lactamid und Urethan oder carbaminsaurem Aethyloxyd (s. d. Art.).

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 310.

Das Sarkosin entsteht bei Einwirkung von Baryt auf Kreatin unter Austreten der Elemente des Harnstoffs:



Der letztere findet sich vor der beendigten Zersetzung des Kreatins durch Baryt in der Flüssigkeit, zerfällt aber sogleich weiter in Kohlensäure und Ammoniak.

Zur Darstellung von Sarkosin wird eine siedend gesättigte wässrige Lösung von 1 Thl. Kreatin mit 10 Thl. Barythydrat gekocht; die Flüssigkeit bleibt anfangs klar, bald entwickelt sich Ammoniak und es fällt kohlenaurer Baryt nieder. Unter Zusatz von neuen Mengen Barythydrat und Erhitzung des verdampften Wassers wird das Kochen unterhalten, so lange sich Ammoniak entwickelt; die von dem kohlen-sauren Baryt abfiltrirte klare Flüssigkeit wird dann durch einen Strom von gasförmiger Kohlensäure von dem überschüssigen Baryt befreit; die filtrirte und zur Syrupdicke abgedampfte Flüssigkeit erstarrt darauf beim ruhigen Stehen zu einem Haufwerk breiter farbloser durchsichtiger Blättchen. Um ganz reines Sarkosin zu erhalten, ist es zweckmässig, der unreinen, in angegebener Weise dargestellten Lösung desselben verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen, im Wasserbad abzdampfen und den syrupartigen Rückstand mit Alkohol zu versetzen, der mit Hilfe eines Glasstabes mit der Salzlösung gemischt wird. Das schwefelsaure Salz erstarrt zu einem weissen krystallinischen Pulver, das mit kaltem Alkohol abgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit kohlen-saurem Baryt zersetzt wird, bis sich kein Aufbrausen mehr zeigt und die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, worauf aus dem im Wasserbad abgedampften Filtrat beim ruhigen Stehen (nach 24 bis 36 Stunden) das reine Sarkosin heraustrystallisirt.

Es ist wesentlich, bei dieser Zersetzung reinen Baryt zu verwenden, der namentlich frei von salpetersaurem Salz, und von Kali, Natron u. s. w. ist, weil diese löslichen Bestandtheile sich nur schwierig von dem löslichen Sarkosin scheiden lassen. Neben Sarkosin und Harnstoff bildet sich oft noch eine andere nicht näher untersuchte Substanz, welche bei dem Auswaschen des schwefelsauren Salzes in Alkohol sich in diesem löst und nach Zusatz von Wasser und Neutralisieren mit kohlen-saurem Baryt daraus in farblosen langen Säulen krystallisirt, die schwach sauer reagiren, in der Hitze schmelzen und sich verflüchtigen und sich leicht in Wasser und Alkohol und in 30 Thln. Aether lösen.

Das Sarkosin bildet dem rhombischen System angehörende Krystalle, mit ∞P , $\bar{P}\infty$, selten und schwach P und OP ($\infty P : \infty P = 77^\circ$). Die Krystalle sind farblos und durchsichtig, sie sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether; die wässrige Lösung schmeckt süßlich scharf, etwas metallisch, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Krystalle behalten bei $100^\circ C$. getrocknet ihr Ansehen; bei etwas höherer Temperatur schmelzen sie und verflüchtigen sich ohne Rückstand; werden einige Krystalle zwischen zwei Uhrgläsern auf $100^\circ C$. erhitzt, so bildet sich ein krystallinisches Sublimat.

Das Sarkosin giebt beim Erhitzen mit Natron-Kalk Methylamin; wird schwefelsaures Sarkosin mit Wasser und Bleihyperoxyd erhitzt, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, die Flüssigkeit zeigt einen betäubenden

Geruch, reagirt alkalisch und enthält schwefelsaures Methylamin (Des-saignes¹⁾).

Das Sarkosin ist eine schwache Base, seine Lösung verändert nicht die verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird auf Zusatz von Sarkosin tief dunkelblau; bei langsamem Verdampfen der Flüssigkeit wird ein nicht näher untersuchtes Doppelsalz in dunkelblauen Krystallblättchen erhalten. Die Base verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Chlorwasserstoffsäures Sarkosin krystallisirt beim Verdampfen der Lösung von Sarkosin in wässriger Salzsäure in kleinen durchsichtigen Körnern und Nadeln.

Chlorwasserstoff-Sarkosin-Platinchlorid: $C_6H_7NO_4 \cdot HCl + PtCl_2 + 2HO$. Beim Vermischen von salzsaurem Sarkosin und Platinchlorid in wässriger Lösung entsteht kein Niederschlag; wird die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt das Doppelsalz in grossen honiggelben Octaëdern, welche nach dem Auswaschen mit Aether-Weingeist die angegebene Zusammensetzung haben; sie verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Krystallwasser.

Chlorwasserstoff-Sarkosin-Quecksilberchlorid wird in Krystallen erhalten, wenn man Krystalle von Sarkosin in eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid bringt, die Krystalle lösen sich sogleich, bald aber scheidet sich das Doppelsalz in feinen durchsichtigen Nadeln ab, so dass bei hinreichendem Zusatz von Sarkosin die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrt.

Schwefelsaures Sarkosin: $C_6H_7NO_4 \cdot HO \cdot SO_3 + HO$. Das Salz wird beim Reinigen des rohen Sarkosins erhalten (s. oben); das mit kaltem Alkohol gereinigte Salz löst sich in 10 bis 12 Thln. kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in farblosen durchsichtigen, sehr glänzenden vierseitigen Tafeln, ganz ähnlich wie chloresäures Kali, und ist dem Ansehen nach von diesem Salze kaum zu unterscheiden. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in grossen gefiederten Blättern; in kaltem Alkohol ist das Salz sehr wenig löslich; die wässrige wie die alkoholische Lösung reagiren sauer. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 1 Aeq. Krystallwasser.

Fe.

Sarsaparillwurzel oder Sarsaparillwurzel, Sassa-parill- oder Salsaparillwurzel. Die Wurzel von *Smilax Sarsaparilla* L., *Sm. sypullitica* Humb., *Sm. officinalis* Kunth, und wahrscheinlich anderer Arten derselben Gattung. Die Wurzel von dieser in Mittel- und Südamerika einheimischen Pflanze enthält neben Gummi, Stärkmehl und anderen Bestandtheilen einen eigenthümlichen Stoff, der von verschiedenen Chemikern als Pariglin, Parallin, Parillinsäure, Salseparin und Smilacin bezeichnet ist (s. Pariglin, Bd. VI, S. 94).

Sassafrascamphor, das Stearopten des Sassafrasöls (s. d. Art.).

Sassafrasholz wird das Holz der Sassafraswurzel genannt (s. d. Art.).

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1258; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVII, S. 339; Chem. Centralbl. 1856, S. 74.

Sassafrasöl, ein flüchtiges Oel, welches aus dem Wurzelholze von *Laurus sassafras* L., einem zu den Laurineen gehörigen Baume, gewonnen wird. Es ist im frischen Zustande farblos, färbt sich aber mit der Zeit gelb oder braun, riecht angenehm fenchelartig und schmeckt scharf gewürzhaft. Specif. Gewicht = 1,08 bis 1,09. Es soll, nach Bonastre, durch Schütteln mit Wasser in zwei Oele getrennt werden, von denen das eine leichter, das andere schwerer ist als Wasser, jenes ist aber vielleicht nur Terpentinöl, welches als Verfälschung dient. Von concentrirter Salpetersäure wird das Sassafrasöl scharlachroth gefärbt und beim Erhitzen in Oxalsäure verwandelt. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es stark. Von Chlor wird es dicklich, weiss und undurchsichtig, mit Alkalien verbindet es sich nicht. Bei längerem Aufbewahren oder wenn es stark abgekühlt wird, setzt es viel Stearopten in durchsichtigen, farblosen, geschoben vierseitigen oder unregelmässig sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung ab. Dieses Stearopten der Sassafrascamphor riecht und schmeckt wie das flüssige Oel, schmilzt schon bei Handwärme und erstarrt bei 7,5° C. wieder zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich unzersetzt verflüchtigen, löst sich nur wenig in Wasser und wird aus der Auflösung in absolutem Alkohol durch Wasser nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend, Salpetersäure giebt damit eine rothe Flüssigkeit, aus der sich bald ein zähes, braunes Harz absetzt. Salzsäure, Essigsäure und Kalilauge sind ohne Wirkung darauf.

Nach St. Evre¹⁾ fängt das Sassafrasöl bei 115° C. an zu kochen, der Kochpunkt steigt aber rasch bis 228° C. Es destillirt grösstentheils bei dieser Temperatur. Das Uebergegangene hat die empirische Formel $C_9H_5O_2$. Leitet man Ammoniak hinein und kühlt ab, so erhält man Krystalle, welche keinen Stickstoff enthalten. Mit Brom entwickelt das Sassafrasöl viel Bromwasserstoffsäure und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_2Br_8O_4$ repräsentirt. Durch kochende Kalilauge wird dieser Körper nur zum Theil seines Bromgehalts beraubt und in eine spröde, harzartige Substanz verwandelt.

Wp.

Sassafraswurzel, die Rinde der Wurzel von *Laurus Sassafras* L. einem in Nordamerika einheimischen, zu den Laurineen gehörigen Baume, enthält, nach Reinsch²⁾, in 100 Thln. durch Aether ausziehbare Substanzen 6,6 (leichtes und schweres ätherisches Oel, camphorähnliche und talgartige Substanz, balsamisches Harz und Wachs); durch stärkeren Alkohol ausziehbar 15,0 (Sassafrid 9,2 und Gerbsäure 5,8); mit schwächerem Weingeist extrahirbare Theile 6,8 (Gummi, Sassafrid und Gerbsäure); durch kaltes Wasser ausziehbar 3,6; durch kochendes Wasser ausziehbar 5,4; durch Kalilauge ausziehbar 28,9; Wasser und Pflanzenfaser 33,7.

Das Holz der Wurzel enthält ähnliche Bestandtheile wie die Rinde, nur in viel geringerer Menge.

Wp.

Sassafrid nennt Reinsch³⁾ einen Bestandtheil der Wurzelrinde von *Laurus Sassafras* L., welcher mit Alkohol ausgezogen wird, nach-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] 1844. Septbr. T. XII, p. 107 ff. — ²⁾ Buchn. Repert. d. Pharm. Bd. XXXIX. S. 180. — ³⁾ Buchner's Repert. Bd. XXXIX, S. 180 ff.

dem Aether zuvor flüchtiges Oel, Wachs u. s. w. daraus aufgenommen hat. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird das Sassafrid durch Wasser ausgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es gelbbraune krystallinische Körner, die stark abfärben und weder Geruch noch Geschmack haben. An der Luft erhitzt, bläht es sich auf und entwickelt einen stechenden Geruch, im Destillationsapparate giebt es weisse Dämpfe, die sich zu einem weissen Pulver condensiren, welches Eisenoxylösungen blaugrün fällt. Kaltes Wasser hat wenig Wirkung darauf, heisses bildet eine rothbraune Lösung, die sich beim Erkalten trübt. In Aether löst sich das Sassafrid schwer mit weingelber Farbe, von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und einen ölartigen Körper verwandelt. Die concentrirte Lösung wird von Kalk- und Barytwasser, sowie von verschiedenen Metallsalzen niedergeschlagen, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure heller gefärbt; Gallustinctur und Blutlaugensalz sind ohne Wirkung. Wp.

Sassafrin s. Sassarubrin.

Sassagummi, Pseudotraganthgummi. Ein in Wasser aufquellendes Gummi von *Inga Sassa* Wild., aus Abyssinien stammend. Es ist dem Traganthgummi ähnlich, quillt in Wasser auf, giebt aber keinen so dicken Schleim wie dieses, und enthält Stärkemehlkörnchen in viel grösserer Quantität eingemengt, so dass es mit Jod versetzt, dunkelblau gefärbt wird; unter dem Mikroskop erkennt man an der durch Jod gelb gefärbten Masse die blauen Körner von Jodstärkemehl in grosser Anzahl.

Sassaparilla syn. Sarsparilla.

Sassaparillin s. Pariglin, Bd. VI, S. 94.

Sassaparillwurzel, syn. Sarsaparillwurzel.

Sassarubrin nennt Hare¹⁾ ein Harz, welches sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sassafrasöl bildet. Werden gleiche Theile Alkohol, Schwefelsäure und Sassafrasöl erhitzt, so entsteht eine aufgeblähte, rothe, harzige Masse, die eine Verbindung von Sassarubrin mit Schwefelsäure ist. Letztere kann durch Behandlung mit Ammoniak und Auswaschen entfernt werden. Das Sassarubrin bleibt als geschmacklose, in Alkohol und Aether lösliche, in kleiner Menge Schwefelsäure roth färbende Masse zurück. Ganz ähnliche Reactionen geben übrigens Nelken- und Zimmtöl.

Beim Erwärmen des öligen Gemenges von Schwefelsäure, Alkohol und Sassafrasöl verflüchtigt sich anfangs eine gelbliche Flüssigkeit, welche Hare Sassafrin nennt. Nachdem sie durch Ammoniak von schwefliger Säure und durch Erwärmung von beigemengtem Aether befreit worden, ist sie neutral, im Geruch vom Sassafrasöle verschieden. Wp.

Sassolin, Sassolit, natürliche Borsäure, ist mehr oder weniger reine wasserhaltende Borsäure, $\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, welche sich meistens in krystallinischen, unregelmässig sechseckigen Blättchen, zuweilen als rindenartiger Ueberzug oder in stalaktitischen Massen als Ab-

¹⁾ Sill. Americ. Journ. Jan. 1837, S. 235 ff.

satz aus heissen Quellen oder Sümpfen (den Lagunen oder Lagoni) findet, so auf der Insel Volcano, namentlich bei Sasso (daher der Name), bei Lusignano u. s. w. (s. Borsäure). Der Sassolin ist weiss oder gelblich, perlmutterglänzend, leicht zerreiblich und von 1,48 specif. Gewicht. Er zeigt alle Reactionen der Borsäure. Fe.

Satinober, richtiger Satinocker, heisst wohl der feine hochgelbe Ocker, die bekannte Farbe, welche aus durch Eisenoxydhydrat gefärbtem mehr oder weniger reinem Thon besteht.

Satinocker s. Satinober.

Saturation s. Sättigung (d. B. S. 21).

Saturnit ward ein angeblich neues Metall genannt, welches Monnet (1784) in dem Bleierz von Poullaouen entdeckt haben wollte (Kopp).

Saturnus. Mit dem Namen und Zeichen des Saturns ♄ bezeichneten ursprünglich die Alchemisten das Blei und seine Verbindungen, Acetum Saturni, Sacharum S., Cinis S. u. s. w.; angeblich weil das Blei leicht mit anderen Metallen zusammenschmilzt und sie gleichsam verschlingt, wie Saturn seine Kinder.

Satzmehl, *Faecula, féculé*. Mit diesem Namen bezeichnet man den meistens grünen Absatz, der sich aus dem durch Auspressen frischer Pflanzen erhaltenen Saft in grösserer oder geringerer Menge absetzt und der aus Chlorophyll mit Pflanzenfibrin und mehr oder weniger Stärkmehl besteht, und der seiner Farbe nach auch als grünes Satz mehl bezeichnet wird. Sehr uneigentlich wird Satz mehl als gleichbedeutend mit reinem Stärkmehl genommen. Fe.

Sausalpit s. Zoisit.

Saueramfer. C. Sprengel¹⁾ hat den *Rumex acetosa* und *R. acetosella* untersucht. *R. acetosa* enthält im frischen Zustande 87 Proc. Wasser und 5,1 Proc. durch Wasser anziehbare Substanzen, darunter namentlich oxalsaures Salz. Die grüne Pflanze liefert 2,1 Proc. Asche, welche in 100 enthält: 15,2 Kali, 2,6 Natron, 17,6 Kalk, 4,5 Magnesia, 3,0 Thonerde, 2,6 Eisenoxyd, 0,7 Manganoxyd (?), 41,8 Kieselsäure, 2,0 Schwefelsäure, 5,6 Phosphorsäure, 2,1 Chlor. Die Pflanze von *Rumex acetosella* enthält 86 Proc. Wasser und 0,43 Proc. Asche. Die letztere besteht in 100 nach Abzug der Kohlensäure aus: 15,1 Kali, 18,4 Natron, 12,9 Kalk, 27,6 Magnesia, 1,3 Thonerde, 2,0 Eisenoxyd, 3,7 Manganoxyd, 7,4 Kieselsäure, 8,0 Schwefelsäure, 1,1 Phosphorsäure, 2,5 Chlor. Fe.

Sauerdorn, der deutsche Name der *Berberis vulgaris*.

Sauerkeit. So hat man Acidität übersetzt.

Sauerklee s. *Oxalis acetosella*.

Sauerkleesäure, syn. Oxalsäure.

Sauerkleesalz, syn. zweifach-oxalsaures Kali.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 2 u. 65.

Sauerkraut, Sauerkohl, heisst der feingeschnittene Kopfkohl (*Brassica oleracea capitata*), der eingesalzen an einem kühlen Ort sich selbst überlassen in Gährung übergegangen ist; hierbei bildet sich viel freie Säure, die dem Product seinen eigenthümlichen Geschmack giebt und vielleicht auch die abführende Wirkung bedingt; unter den Säuren findet sich, nach Liebig¹⁾, namentlich Milchsäure, und, nach Marchand²⁾, auch etwas Buttersäure.

Sauerstoff. Dieses in so vieler Beziehung wichtige Element kommt in verschiedenen allotropischen Modificationen vor. Am längsten bekannt ist der gewöhnliche Sauerstoff, der sich bei mittlerer Temperatur den meisten Körpern gegenüber ziemlich indifferent verhält, unter Einfluss des elektrischen Stromes sowie gewisser chemischer Agentien aber in die zweite Modification, das Ozon oder ozonisirten Sauerstoff, übergeht, welche Modification auch bei mittlerer Temperatur sogleich oxydirend einwirkt. Nach Schönbein giebt es wahrscheinlich noch eine dritte Modification des Sauerstoffs, welche bis jetzt noch nicht im freien Zustande dargestellt ist, nach seiner Ansicht aber in manchen Superoxyden und zwar in den von ihm als Antozonide bezeichneten (s. unter Superoxyden) enthalten ist. Diese Sauerstoffmodification bezeichnet er daher als Antozon, und sie kann, nach ihm, als positiv-activer Sauerstoff ($\overset{\ominus}{\text{O}}$) bezeichnet werden, wenn man den Ozonsauerstoff als negativ-activen Sauerstoff ($\overset{\oplus}{\text{O}}$) bezeichnet. Wenn bei gleichzeitiger Zersetzung von zwei Superoxyden verschiedener Gruppen, z. B. von Bleisuperoxyd oder Mangansäure, und von Wasserstoff- oder Bariumhydroxyd, sich äquivalente Mengen Ozon (aus den erstgenannten Oxyden) und Antozon (aus den letztbezeichneten Hydroxyden) entwickeln, so wird nur gewöhnlicher oder sogenannter inactiver Sauerstoff erhalten, eine Thatsache, die, nach Schönbein, wahrscheinlich darin begründet ist, dass gleiche Aequivalente von elektronegativem Ozon sich mit positiv-activen Antozon zu elektrisch indifferentem gewöhnlichen Sauerstoff vereinigt haben, wie etwa die optisch indifferente Traubensäure aus rechtsdrehender Weinsäure und aus linksdrehender Antiweinsäure besteht.

Demnach hätten wir zwei active Modificationen des Sauerstoffs, das Ozon: $\overset{\oplus}{\text{O}}$, und das Antozon: $\overset{\ominus}{\text{O}}$; und den durch Vereinigung beider entstandenen gewöhnlichen oder elektromotorisch indifferenten Sauerstoff: O. Schönbein nimmt übrigens nicht an, dass der negativ-active Sauerstoff und der positiv-active absolute Gegensätze bilden, sondern er hält die Zustandsunterschiede des Sauerstoffs für relative, so dass sich unter passenden Umständen der positiv-active Sauerstoff in Ozon (negativ-activen) und dieser umgekehrt in jenen überführen lasse. Die interessanten Versuche von Schönbein³⁾ hierüber verdienen die grösste Aufmerksamkeit und das sorgfältigste Studium, besonders da sie geeignet sind, in manche sogenannte katalytische Erscheinungen, z. B. die gegenseitige und gleichzeitige Zersetzung mancher Hydroxyde mit Wasserstoffhydroxyd (s. d. A.), etwas bessere Einsicht als bisher zu gestatten.

Fe

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 113. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 509. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 157.

Sauerstoff, activer. — Sauerstoff, gewöhnlicher. 255

Sauerstoff, activer s. Sauerstoff, ozonisirter.

Sauerstoff ¹⁾, gewöhnlicher oder inactiver, Sauerstoffgas, Säureerzeugender Stoff, *Oxygène*, *Oxygenium*, *Gas oxygène*, *Gas oxygenium* (Lavoisier); Lebensluft (Condorcet); reine Luft, Feuerluft (Scheele); dephlogistisirte Luft (Priestley). Der Name *Oxygène*, *Oxygenium* ist gebildet aus *οξύς*, sauer, und *γενναω*, ich erzeuge, wegen der Fähigkeit dieses Elementes, mit mehreren andern Stoffen Säuren zu erzeugen. Einfacher, zu den Metalloiden gehöriger Stoff. Chemisches Zeichen: O; Aequivalent = 8 oder 100; Aequivalentvolumen: 1.

Man hielt bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die atmosphärische Luft für eine einfache Materie, bis Priestley, Scheele und Lavoisier bewiesen, dass dieselbe der Hauptsache nach aus Stickstoff und Sauerstoff bestehe, indem es den beiden ersteren Chemikern gelang, den Sauerstoff mit seinen charakteristischen Eigenschaften zu isoliren. Priestley erkannte zuerst im August 1774 den Sauerstoff als einen eigenthümlichen Stoff, erhalten durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds. Ungefähr ein Jahr später entdeckte auch Scheele, ganz und gar unabhängig von der Entdeckung Priestley's und ohne von derselben etwas zu wissen, den Sauerstoff. Man erhält diesen Körper, nach Scheele, durch Erhitzen der Oxyde edler Metalle, so wie des Salpeters und Braunsteins. Schon früher hatten Hales 1727 den Sauerstoff aus Mennige, Priestley aus Salpeter (1771) und Bayer 1774

¹⁾ Literatur: Priestley: *experim. and observat. on differ. kinds of air*, London, 1775 — 1777; *Experim. and observat. relating to various branches of natural Philosophy*, London 1779, T. I, p. 192. — Scheele, *Abhandlung von der Luft und dem Feuer*; Upsala und Leipzig 1777; — *Neue Bemerkungen*; *Crell. Annal.* Bd. II, S. 229 u. 291; Lavoisier in *Crells chem. Journ.* Bd. IV, S. 140; Bd. V, S. 125. — *Crell. chem. Annal.* 1786, Bd. I, S. 33 u. 136; 1788, Bd. I, S. 354, 441, 528, 550 u. 552; Bd. II, S. 55, 262, 481 u. 433; 1789, Bd. I, S. 145, 162, 260 u. 323; Bd. II, S. 68, 145 u. 433; 1790, Bd. I, S. 69 u. 518; 1791, Bd. I, S. 71; *System der antiphlogistischen Chemie*, übers. von Hermbstädt, 1792, Bd. I, S. 29 bis 122; Berzelius, über die elektrochem. Verbrennungstheorie, *Schweigg. Journ.* Bd. VI, S. 119; Grotthuis: über Verbrennung, *Gilbert's Annal.* Bd. XXXIII, S. 212; *Schweigg. Journ.* Bd. IV, S. 238; *Gilbert's Annal.* Bd. LVIII, S. 345, Bd. LXIX, S. 241. — H. Davy, über die Flamme, *Schweigg. Journ.* Bd. XX, S. 134 u. 175; *Gilb. Annal.* Bd. LVI, S. 113 u. 225. — Walden, über die Flamme, *Phil. Magaz.*, T. XIII, p. 86; *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. XV, S. 223. — Einleitung der Verbrennung durch Platin u. s. w.; Erman, *Abhandl. d. Akad. d. Wissensch.* in Berlin f. 1818 u. 1819, S. 368. — Döbereiner, *Schweigg. Journ.* Bd. XXXIV, S. 91; Bd. XXXVIII, S. 321; Bd. XXXIX, S. 159; Bd. XLII, S. 60; Bd. LXIII, S. 465. — Karsten's *Archiv*, Bd. II, S. 225. — Ferner: Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins u. s. w., Jena 1823. — Dulong u. Thénard, *Annal. de chim. et de phys.* [2.] T. XXIII, p. 440; T. XXIV, p. 380 — Pleischl, *Schweigg. Journ.* Bd. XXXIX, S. 142, 201 u. 354. — C. G. Gmelin, *Schweigg. Journ.* Bd. XXXVIII, S. 315. — Pfaff, *Schweigg. Journ.* Bd. XL, S. 1. — Dana, *Sill. amer. Journ.* T. VIII, p. 198; *Schweigg. Journ.* Bd. XLIII, S. 330. — Schweigger, *Schweigg. Journ.* Bd. XXXIX, S. 223; Bd. XL, S. 10 u. 237. — Kamarsch, *Gilb. Annal.* Bd. LXXV, S. 83. — Chladni, *Gilb. Annal.* Bd. LXI, S. 346; Bd. LXXXV, S. 98. — Wöhler, *Berzelius 4ter Jahresber.* S. 69. — Turner, W.: *Phil. Journ.* T. XI, p. 99; T. XII, p. 311. — W. Henry, *Annal. Phil.* T. XXI, p. 364; T. XXV, p. 416. — W. Charles Henry: *Phil. Magaz.* T. VI, p. 354; *Journ. f. prakt. Chem.* Bd. V, S. 109; Bd. IX, S. 347. — Graham: *N. Quart. Journ. of Science*, T. VI, p. 354. — Faraday: *Annal. d. Phys.* Bd. XXXIII, S. 149. — De la Rive u. Marcet, *Annal. d. Phys.* Bd. XLVI, S. 489 u. 492; Bd. LIV, S. 386 u. 397.

aus Quecksilberoxyd entwickelt, ohne indessen seine Eigenthümlichkeit erkannt zu haben. Die Darstellung des Sauerstoffs durch Erhitzen des chlorsauren Kalis wurde zuerst von Berthollet 1785 angegeben. Die theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas waren in der ersten Zeit nach der Entdeckung desselben äusserst unklar und verworren. Priestley glaubte als Anhänger der Phlogistontheorie, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und verwandle sich dadurch bald in Stickgas, bald in Kohlensäure, beides Substanzen, welche man damals für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielt. Auf der anderen Seite dagegen meinte er auch wieder, das Sauerstoffgas sei entstanden durch Vereinigung eines erdartigen Körpers mit Salpetersäure und wenig Phlogiston, oder es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder dergleichen umgeändert sei; oder es enthalte etwas Phlogiston, eine vielleicht eisenartige Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; schliesslich verwarf er diese sämtlichen verschiedenen Ansichten. — Scheele hielt anfangs das Sauerstoffgas für einen Bestandtheil der Wärme, zugleich aber glaubte er auch, es sei zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; wenn nun ein Körper verbrennt, so vereinigte sich nach seiner Ansicht alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später, nachdem schon Lavoisier die Phlogistontheorie durch seine Fundamentalversuche gestürzt hatte, änderte Scheele seine Ansicht dahin ab, dass er nun in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm, welches bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper trete. — Nach Bergmann's erster Ansicht über das Sauerstoffgas besteht dasselbe aus fixer Luft und einem unbekanntem Elemente, welches grosse Neigung habe, sich mit Phlogiston zu verbinden; wenn daher ein Körper verbrenne, so trete das Phlogiston aus diesem verbrennlichen Körper heraus und an dieses Element, so dass dann schliesslich nur die fixe Luft (Kohlensäure) übrig bleibe, deren Auftreten bei dem Verbrennungsprocesse man allerdings beobachtet hatte. Später kam er zu der höchst sonderbaren Vorstellung, dass Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen seien. Durch Vereinigung der Salpetersäure mit wenig Phlogiston entsteht alsdann das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung resultirt die fixe Luft, aus dieser entsteht durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas, und aus diesem durch weiteren Zutritt von Phlogiston das Sauerstoffgas, welches dann endlich in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bildet. Alle diese und noch eine Menge anderer verschiedener Ansichten wurden indess verlassen, seit Lavoisier seine unsterblichen Untersuchungen über das Sauerstoffgas geführt und gezeigt hatte, dass dasselbe ein besonderer, für einfach zu haltender Körper sei. Lavoisier zeigte, dass die Verbrennung der Körper eine Verbindung derselben mit dem Sauerstoff sei, und gründete hierauf eine neue, einfache und jetzt noch gültige Verbrennungstheorie, die antiphlogistische Theorie, durch welche die von Becher und Stahl gegründete Phlogistontheorie, nach welcher die Körper beim Verbrennen nichts aufnehmen, sondern eine hypothetische Materie, das

Phlogiston, verlieren sollten, gestürzt wurde. Durch H. Davy's Forschungen wurden die Kenntnisse über die Natur des Verbrennungsprocesses und vorzüglich der Flamme bedeutend erweitert. E. Davy's Entdeckung eines Platinpräparats, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung des Weingeistes veranlasst, und eine ähnliche Beobachtung von Ermann führten Doebereiner zu der Entdeckung, dass fein zertheiltes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Verbrennung einiger gasförmigen Stoffe veranlasst.

Der Sauerstoff findet sich überall und in ausserordentlicher Menge in der Natur verbreitet und ist wohl von allen Elementen das in grösser Menge vorkommende; nirgends aber findet sich derselbe isolirt, sondern stets entweder mit anderen Gasarten gemengt oder mit anderen Elementen chemisch verbunden. Der Sauerstoff ist ein wesentlicher Bestandtheil der atmosphärischen Luft und bildet etwa $\frac{1}{5}$ derselben dem Volumen nach, oder 0,23 dem Gewichte nach; er ist ferner ein Bestandtheil des Wassers, und findet sich darin chemisch gebunden an Wasserstoff, und zwar enthält das Wasser $\frac{8}{9}$ Sauerstoff. Er macht ferner einen Bestandtheil der Gebirgsarten und Erden aus, aus denen unsere feste Erdrinde besteht, und findet sich endlich, mit sehr wenigen Ausnahmen, in den organischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreiches.

Obgleich die atmosphärische Luft mehr als eine Trillion Kilogramm Sauerstoff, und zwar nur als mechanischen Gemengtheil enthält, so hat doch erst Boussingault in neuerer Zeit ein etwas weniger kostspieliges doch immer umständliches Verfahren (s. S. 260) mitgetheilt, wonach man den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft in grösseren Quantitäten gewinnen kann. Die Schwierigkeit der Isolirung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft liegt darin, dass es bis jetzt noch an einem Mittel fehlt, den Stickstoff daraus zu beseitigen, so dass reines Sauerstoffgas zurückbliebe, während man umgekehrt den Sauerstoff selbst aus der Luft mit grosser Leichtigkeit fortschaffen kann, so dass der Stickstoff zurückbleibt. Man bedient sich daher bis jetzt noch zur Darstellung des reinen Sauerstoffgases solcher Sauerstoffverbindungen, aus denen der Sauerstoff entweder unter dem alleinigen Einflusse einer höheren Temperatur, oder unter gleichzeitiger Mitwirkung von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden kann.

Am besten eignet sich zur Darstellung des Sauerstoffs das chlorsaure Kali, welches beim Erhitzen die ganze, bedeutende Menge jenes Gases entlässt; es liefert das Gas sehr rein und steht jetzt so niedrig im Preise, dass es selbst zur Darstellung grösserer Mengen des Sauerstoffs benutzt werden kann. Man erhitzt das Salz in einer Glasretorte mit Gasleitungsrohr, welche, nach Buchholz, nur zu $\frac{1}{16}$ damit angefüllt wird, weil es sich in der Nähe des Schmelzpunktes stark aufbläht, über Kohlen oder einer Weingeistlampe; hierbei schmilzt das Salz, verwandelt sich zuerst in überchlorsaures und chlorigsaures Kali, welches letztere Salz bei seiner sofortigen Zersetzung eine mässige Sauerstoffentwicklung veranlasst. Bei fortgesetztem Erhitzen und gesteigerter Temperatur nimmt das im ersten Stadium dünnflüssige Liquidum eine zähe Consistenz an, schäumt sehr stark auf, und nun beginnt eine sehr heftige und rasche Sauerstoffgasentwicklung. Man darf wegen dieser heftigen Reaction die Retorte jedenfalls nur höchstens bis zur Hälfte mit dem Salze anfüllen. Wenn endlich bei gesteigerter Temperatur

nach längerem, anhaltendem Erhitzen keine Gasentwicklung mehr stattfindet, so hat das chlorsaure Kali sämmtlichen Sauerstoff verloren, sodass der Rückstand in der Retorte nur noch aus Chlorkalium besteht. 100 Grm. chlorsaures Kali liefern ungefähr 39,1 Grm. oder 27,8 Liter Sauerstoffgas (von 0° C. und 760^{mm}). Die Zersetzung des chlorsauren Kalis wird wesentlich erleichtert und beschleunigt, und findet schon bei einer sehr mässigen Temperatur statt, wenn man dem Salze eine geringe Menge fein gepulverten Braunstein oder Eisenoxyd u. s. w. beimischt. Das Gemenge giebt schon bei geringer Erhitzung einen lebhaften Strom von Sauerstoffgas; alsbald beginnt an einer Stelle ein Erglühen der Masse, welches sich mit solcher Schnelligkeit durch das ganze Gemenge verbreitet, dass die Zersetzung in einigen Minuten beendigt ist. Der Braunstein und das Eisenoxyd selbst erleiden dabei keine Veränderung und wirken demnach nur als Contactsubstanzen. Das auf diese Weise dargestellte Gas ist jedoch selten ganz rein, sondern enthält namentlich beim Anfang der Entwicklung häufig Chlor beigemischt, von Spuren unterchlorigsauren Kalis herrührend; ferner ist dasselbe leicht durch Kohlensäure verunreinigt, da der Braunstein oft mit kohlenhaltigen Theilchen vermischt ist, welche durch den freien Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt werden. Eine Verunreinigung des Braunsteins durch organische Substanzen muss sehr sorgfältig vermieden werden, da durch dieselbe leicht Explosionen bewirkt werden können. Wenn indessen die obigen geringen Verunreinigungen für den besonderen Zweck ohne Nachtheil sind, so verdient diese Methode vor allen übrigen den Vorzug. — Gerding¹⁾ empfiehlt zur Entwicklung von Sauerstoffgas eine der gewünschten Menge Sauerstoffgas entsprechende Quantität chlorsaures Kali mit einer beliebigen Menge Kupferoxyd oder Braunstein in einer 2¹/₂ bis 3' langen und 0,6 bis 0,9" weiten Verbrennungsröhre mit Gasleitungsrohr zu erhitzen. Bei der Füllung der Röhre hat man darauf zu achten, dass bis zur Mitte des Durchmessers ein leerer Canal bleibt.

Man erhält das Sauerstoffgas ferner, nach Priestley, durch Erhitzen des Quecksilberoxyds; da die Zersetzung des letzteren erst bei ziemlich hoher Temperatur stattfindet, so muss man hierzu eine Retorte von schwerschmelzbarem Glase anwenden. Um die gleichzeitig mit dem Sauerstoffgase übergehenden Quecksilberdämpfe zu condensiren und das Quecksilber abzuschneiden, giebt man dem Apparate zweckmässig eine solche Einrichtung, dass man mit dem Retortenhalse eine doppelt tubulirte Vorlage verbindet, in welcher sich sämmtliches Quecksilber ansammelt, während durch die mit der Vorlage verbundene Gasleitungsrohre das Sauerstoffgas entweicht. Noch zweckmässiger ist es jedenfalls, wenn man die Retorte durch eine etwa 8 Zoll lange Verbrennungsröhre ersetzt, welche man zur Hälfte mit dem Quecksilberoxyde anfüllt und in einem Verbrennungsofen wie bei einer Elementaranalyse erhitzt. — Das hierbei erhaltene Sauerstoffgas kann, wenn das Quecksilberoxyd Salpetersäure enthielt, durch Dämpfe von Untersalpetersäure verunreinigt sein. Aus reinem Quecksilberoxyd erhält man 7,4 Proc. Sauerstoff.

Eine andere Methode der Darstellung von Sauerstoffgas gründet sich auf das Verhalten des Manganhyperoxyds, welches mehr oder weniger rein als Braunstein im Handel vorkommt, in höherer Temperatur,

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 9; Chem. Centralbl. 1856, S. 590.

indem er bei Rothglühhitze einen Theil seines Sauerstoffgehalts abgibt, so dass die intermediäre Verbindung: Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , zurückbleibt. Am geeignetsten zur Sauerstoffbereitung ist der reine Pyrolusit, MnO_2 ; 3 Aeq. desselben zerfallen in zurückbleibendes Manganoxyduloxyd und 2 Aeq. Sauerstoff (12,3 Proc.), welche entweichen: $3 MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$. Man füllt zu dem Ende eine gusseiserne oder schmiedeeiserne Flasche (man kann hierzu die Flaschen benutzen, in denen das Quecksilber versandt wird) zur Hälfte mit grobem Braunsteinpulver oder, was noch viel besser ist, mit kleinen, ganzen Stückchen von Braunstein (da das Pulver, besonders wenn es nicht ganz trocken ist, sich leicht aufbläht, und so die Flasche und Gasleitungsröhre ganz ausfüllt, wodurch ein Zerspringen der Flasche veranlasst werden kann), legt die Flasche zwischen Ziegelsteine über einen Rost oder in einen gut ziehenden Ofen, steckt in den Hals derselben einen durch Einschleifen passend gemachten Flintenlauf, verschmiert denselben luftdicht durch einen Lehmkitt, und verbindet ihn mit einer Gasleitungsröhre. Da der Braunstein des Handels meistens Wasser, kohlensaure Salze, auch wohl organische Substanzen enthält, so entweichen zuerst beim Erhitzen des Gefässes Wasserdämpfe und Kohlensäure. Es ist daher rathsam, das Wasser, über welchem man das so dargestellte Sauerstoffgas auffangen will, mit etwas Kalkmilch oder Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure zu versetzen. 1000 Grm. reines Manganhyperoxyd geben 122,3 Grm. oder 85,5 Liter Sauerstoffgas; aus 1000 Grm. besten käuflichen Braunsteins werden also etwa 65 bis 80 Liter des Gases erhalten werden. — Irdene Retorten sind zu dieser Darstellung ganz und gar verwerflich, weil sie entweder schon in der Kälte porös sind, oder es in der Glühhitze werden, so dass das Sauerstoffgas durch die Poren entweicht und dagegen Kohlensäure und Stickstoff eintritt.

Der Braunstein kann auch noch auf andere als die eben beschriebene Methode zur Darstellung des Sauerstoffgases benutzt werden, indem man denselben mit seinem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $MnO_2 + HO \cdot SO_3 = MnO \cdot SO_3 + HO + O$; während man also durch Glühen des Manganhyperoxyds nur $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs erhält, gewinnt man auf diese Weise die Hälfte desselben. Ein Kilogramm. reines Manganhyperoxyd giebt 183,5 Grm. oder 128 Liter Sauerstoffgas; guter Braunstein giebt daher etwa 100 bis 120 Liter. Man übergiesst den grob gepulverten Braunstein in einem Kolben oder in einer Retorte mit concentrirter englischer Schwefelsäure, so dass das Ganze höchstens die Hälfte des Gefässes erfüllt; erst nachdem man durch anhaltendes Schütteln das Pulver vollständig mit dem Vitriolöl gemengt hat, wird das Erhitzen vorgenommen. Bei kleineren Gefässen geschieht dies auf der Berzelius'schen Lampe, grössere dagegen stellt man auf einen Dreifuss in den oberen Theil eines Windofens und giebt anfangs nur gelindes Feuer, welches indess allmählig bis zum Glühen des untern Theils der Retorte oder des Kolbens vermehrt wird. Das Gefäss wird fast immer, noch ehe die Zersetzung vollendet ist, durch das sich auf dem Boden festsetzende und wahrscheinlich in der Mitte sich stärker ausdehnende schwefelsaure Manganoxydul zersprengt, weshalb diese Methode nicht ganz so vorthellhaft ist, als sie nach der Berechnung erscheint. Eisengefässe dürfen nicht angewendet werden. — Ein sehr zweckmässiger

und wohlfeiler Apparat für diese Darstellungsweise, wenn nicht zu grosse Quantitäten von Braunstein verwendet werden, ist eine mit einer Gasleitungsrohre versehene Florentiner Flasche, welche man über der Argand'schen Lampe in einem kleinen mit Sand gefüllten eisernen Becken erhitzt. — Das auf diese Weise dargestellte Sauerstoffgas wird ebenfalls am besten über mit Kalkmilch oder Kalilauge versetztem Wasser aufgefangen, um es von der Kohlensäure und dem Chlor zu befreien, welches letztere von einem Gehalte des Braunsteins an Chlorcalcium oder der Schwefelsäure an Chlorwasserstoffsäure herrührt (Vogel).

Man erhält Sauerstoffgas ferner durch Erhitzen von 3 Thln. zweifach-chromsaurem Kali mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte oder einem Kolben mit Gasleitungsrohr über der Spirituslampe. Das Sauerstoffgas entwickelt sich in einem stetigen, leicht zu regulirenden Strome und im Rückstande bleibt ein Gemenge aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd (Balmain¹⁾). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $KO \cdot 2CrO_3 + 4SO_3 = KO \cdot SO_3 + Cr_2O_3 \cdot 3SO_3 + O_3$; bei vollständiger Zersetzung erhält man aus 1000 Grm. chromsaurem Kali 162,7 Grm. oder 113,7 Liter Gas.

Auch durch Glühen des Salpeters in Glasretorten oder besser in einer schmiedeeisernen Flasche wird Sauerstoffgas erhalten; dasselbe ist jedoch nur ganz zu Anfang rein, später aber sehr verunreinigt durch andere Gase, besonders Stickgas wesshalb man diese Methode auch jetzt nicht mehr anwendet, während sie früher sehr verbreitet war. Der Salpeter verwandelt sich, über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zuerst in salpetrigsaures Kali, unter Abgabe von 2 Aeq. Sauerstoff: $KO \cdot NO_3 = KO \cdot NO_2 + O_2$. Bei gesteigerter Temperatur wird später auch das salpetrigsaure Kali zersetzt, und entwickelt ein Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas.

Boussingault²⁾ hat ein Verfahren angegeben, um das Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft rein darzustellen, welches sich auf die Fähigkeit des Aetzbaryts gründet, bei dunkler Rothglühhitze aus darüber geleiteter atmosphärischer Luft den Sauerstoff aufzunehmen, unter Bildung von Bariumsuperoxyd, und auf die Eigenschaft des letzteren, in stärkerer Glühhitze wieder in Aetzbaryt und freien Sauerstoff zu zerfallen. Zu dem Ende füllt man eine Porzellanröhre oder Glasröhre von schwerschmelzbarem Glas mit groben Stücken von Aetzbaryt, erhitzt dieselbe in einem Verbrennungsofen zum Dunkelrothglühen und leitet alsdann mittelst eines Aspirators einen Strom von trockner, kohlenstofffreier atmosphärischer Luft so lange darüber, bis die Sauerstoffabsorption beendigt ist. Alsdann verbindet man die Porzellanröhre mit einem Gasometer und verstärkt die Hitze bis zum Hellkirschrothglühen, wobei Sauerstoffgas in das Gasometer einströmt. Lässt man, nachdem die Sauerstoffentwicklung aufhört, das Feuer schwächer werden und verbindet die Röhre zum Einsaugen der Luft wieder mit dem Aspirator, so absorbirt der Baryt abermals eine neue Menge Sauerstoff. Ist der Baryt rein, so kann man diese Operation beliebig oft wiederholen; enthält er aber, wie dies oft der Fall ist, Kieselsäure und Thonerde, so sintert

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 171. — ²⁾ Compt. rend. T. XXXII, p. 261 u. 821; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 230.

er bald zusammen und wird zur Sauerstoffabsorption unbrauchbar. Bei Anwendung von 25 Grm. reinem Aetzbaryt erhielt Boussingault in elf Operationen jedesmal nahezu $1\frac{3}{4}$ Liter Sauerstoffgas. — Anstatt des Aetzbaryts kann man auch Barythydrat anwenden, da dieses, nach Boussingault, in einem raschen Luftstrome bei dunklem Rothglühen sehr bald seinen Wassergehalt vollständig verliert. — Man kann hernach, wie Boussingault gezeigt hat, das obige Verfahren dahin abändern, dass man Barythydrat, welches zur Vermeidung des Schmelzens und zur feinern Vertheilung mit Kalkhydrat oder Magnesia gemengt ist, in die Porcellanröhre bringt, darin durch zwei Asbestpfropfen in seiner Lage erhält, und bei dunkler Rothglühhitze einen raschen Strom atmosphärischer Luft darüber gehen lässt, wobei sich das Barythydrat zuerst in Aetzbaryt und dann in Bariumsuperoxyd verwandelt. Verbindet man alsdann die Röhre mit dem Gasometer und lässt einen Strom von Wasserdampf hindurchstreichen, so verwandelt sich das Bariumsuperoxyd wieder in Barythydrat, während Sauerstoffgas in das Gasometer entweicht. Ueber das gebildete Barythydrat lässt man wieder einen Strom atmosphärischer Luft streichen u. s. w.

Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas; sein specif. Gewicht ist etwas höher als das der atmosphärischen Luft, es beträgt 1,1057 (Dumas u. Boussingault), 1,10563 (Regnault). 1 Liter Sauerstoffgas von 0° und 760^{mm} wiegt 1,43028 Grm. Das Sauerstoffgas gehört zu den permanenten Gasen, denn es ist bis jetzt noch in keiner Weise gelungen, dasselbe in einen andern Aggregatzustand überzuführen. Natterer ¹⁾ hat bei seinen Versuchen über Verdichtung von Gasen gefunden, dass Sauerstoffgas nur bis zu einem Druck von 1350 Atmosphären verdichtet werden konnte, indem sich bei höherem Druck das Oel, womit das Ventilleder befeuchtet war, entzündete. Gleichzeitig fand er den Stahl im Inneren des Apparates in Folge einer Oxydation blau angelauten. In lufthaltigem Wasser ist Sauerstoff so gut wie unlöslich, dagegen lösen 100 Volumen luftfreies, frisch ausgekochtes Wasser 4,6 Volumen Sauerstoffgas auf. Das reine Sauerstoffgas unterhält und befördert auf ausgezeichnete Weise die Verbrennung aller brennbaren Körper; diese verbrennen darin mit weit stärkerem Glanze als in atmosphärischer Luft. Ein glimmender Holzspan und glimmender Zunder verbrennen darin mit lebhafter Flamme, eine glühende Kohle mit Funkensprühen; angezündeter Schwefel verbrennt in dem Sauerstoffgase lebhaft mit blaurother Flamme, Phosphor und namentlich Magnesium mit blendendem sonnenähnlichem Lichte, glühender Eisendraht oder eine glühende Stahlfeder unter dem lebhaftesten Funkensprühen. Auch der Athmungsprocess geht in reinem Sauerstoffgase viel lebhafter und rascher von Statten, als in atmosphärischer Luft; Thiere sollen in diesem Gase länger leben, als in einem gleichen Volumen Luft eingeschlossen.

Der Sauerstoff ist im Stande, sich mit allen übrigen Elementen zu verbinden; nur mit dem Fluor ist bis jetzt noch keine Verbindung dargestellt worden. Man nennt im Allgemeinen den Process der chemischen Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Elementen Oxydation oder Verbrennung. Die durch diese Vereinigung entstehenden binä-

¹⁾ Sitzungsber. d. math. natur. Classe d. Kaiserl. Akad. d. Wissenschaft. Novemberheft 1850 u. Februarheft 1854.

ren Verbindungen führen den allgemeinen Namen Oxyde, welche man eintheilt in Sauerstoffsäuren, Sauerstoffbasen (Oxyde insbesondere) und indifferente Sauerstoffverbindungen (indifferente Oxyde und Salze). Die indifferente Oxyde zeigen weder den Charakter der Sauerstoffsäuren noch der Sauerstoffbasen; viele derselben gehen jedoch durch Aufnahme von Sauerstoff in erstere, durch Abgabe von Sauerstoff in letztere über. Die Sauerstoffsalze sind das Resultat der chemischen Vereinigung einer Sauerstoffsäure und einer Sauerstoffbase.

Die meisten Elemente verbinden sich mit Sauerstoff in mehr als einem Verhältnisse, sie haben mehrere Oxydationsstufen; auf 1 Aeq. des brennbaren Elements kommen 1, 2, 3, 4, 5 oder 7 Aeq. Sauerstoff, oder auf 2 Aeq. des ersteren 3 oder 5 oder 7 Aeq. des letzteren, zuweilen auf 3 Aeq. des ersteren 4 oder 5 Aeq. Sauerstoff. Der Sauerstoff bildet mit einem und demselben Elemente oft mehrere Säuren oder mehrere Basen, oder auch selbst beide Classen von Verbindungen. Die Säuren enthalten gewöhnlich mehr als 1 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. des anderen Elements; sie entstehen vorzugsweise durch Oxydation der Metalloide; indessen tragen doch auch die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle den Charakter der Säuren. Bildet dasselbe Element mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Säuren, so ist unter diesen immer die sauerstoffreichere Säure die stärkere. Sauerstoffbasen bildet der Sauerstoff nur mit den Metallen; selten beträgt die Anzahl derselben bei einem und demselben Metalle mehr als zwei. Die indifferente Oxyde endlich gehen keine oder nur sehr wenige und lose Verbindungen mit anderen Körpern ein; man theilt sie ein in Suboxyde, welche sich bei Aufnahme von mehr Sauerstoff in Basen oder Säuren verwandeln, und in Superoxyde oder Hyperoxyde, von denen einige durch Aufnahme von Sauerstoff in Säuren übergehen (s. übrigens den Art. Nomenclatur Bd. V, S. 596).

Die meisten Elemente, und vorzugsweise die elektropositiveren, haben zu keinem andern Körper eine so grosse Verwandtschaft, als zum Sauerstoff, und die chemische Vereinigung des letzteren mit demselben ist in allen Fällen von einer Wärmeentwicklung, in einigen auch von einer Lichterscheinung begleitet. Erfolgt die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff langsam, das heisst, verbinden sich in einer bestimmten Zeit nur geringe Mengen der beiden Körper, so lässt sich keine oder nur eine unbedeutende Temperaturerhöhung wahrnehmen, weil das geringe Quantum Wärme, welches in einer gewissen Zeit frei wird, von der Umgebung mehr oder weniger abgeleitet wird. Erfolgt dagegen jene Vereinigung sehr rasch, verbinden sich also in einer bestimmten Zeit beträchtliche Mengen der beiden Körper, so kann die Temperatur dadurch so hoch gesteigert werden, dass der sich oxydierende Körper sowie das Oxydationsproduct erglühen, oder unter Umständen mit Flamme brennen. Ein Körper, welcher sich unter Licht- und Feuererscheinung mit Sauerstoff verbindet, wird ein brennbarer Körper genannt; der Sauerstoff heisst dann der zündende Stoff. Die dem Sauerstoffe ähnlichsten Elemente, wie Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, zeigen nur geringe Affinität zu demselben; sie verbinden sich nur schwierig damit.

Die Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Körpern erfolgt nicht immer, sogar in den wenigsten Fällen, durch blosse Berührung beider; sehr oft wird dieselbe erst durch Wärme, Licht, Elektrizität, Compres-

sion oder Ausdehnung, oder durch Berührung mit Platin und einigen anderen Metallen, oder mit einer bereits im Oxydationsprocesse befindlichen Materie veranlasst. — Das Vereinigungsbestreben der Körper zum Sauerstoff wird durch Erhitzung desselben sehr erhöht, und zeigt sich fast stets nur erst in höherer Temperatur. Die Temperatur, welche erforderlich ist, um die Verbindung einzuleiten, heisst die Entzündungstemperatur, und ist nicht allein verschieden bei verschiedenen Körpern, sondern auch je nachdem die Verbindung eine rasche oder langsame sein soll, bei einem und demselben Körper. Dies ist namentlich der Fall bei dem Phosphor; die langsame Oxydation findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, während die rasche Verbrennung erst bei 60° C. erfolgt. Das Licht, welches sich häufig bei der raschen Oxydation zeigt, ist nur Folge der hohen Temperatur. Das Licht selbst veranlasst nur in wenigen Fällen die Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Körpern; ob es jedoch hierbei als solches wirkt, oder in Folge der durch dasselbe hervorgerufenen Wärme oder durch Bildung von Ozon (s. d.), ist noch unentschieden. Auch sind die meisten durch Elektrizität bewirkten Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Körpern der dabei entstehenden Temperaturerhöhung zuzuschreiben. Die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff dagegen erfolgt nur unter dem Einflusse der Elektrizität. Nach Versuchen von Schönbein und Baumert ist der freie ozonisirte Sauerstoff im Stande, mit Ammoniak salpetersaures Ammoniumoxyd zu bilden. — Compression des Sauerstoffgases scheint bloss dann, wenn sie sehr rasch erfolgt, eine Verbrennung zu veranlassen; alsdann ist aber auch gleichzeitig wieder eine Wärmeentwicklung damit verbunden, so dass man nicht mit Bestimmtheit sagen kann, welchen Antheil die Compression allein an der Verbrennung hat. Nach Beobachtungen von Thénard¹⁾ entzündet sich Holz in reinem Sauerstoffgase unter gewöhnlichem Luftdrucke erst bei einer Temperatur von 350° C., unter einem Drucke von 2,6 Meter dagegen schon bei 252° C. und darunter. Auf der andern Seite aber weiss man auch, dass Phosphor in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung bei einer um so niedrigeren Temperatur zeigt, je verdünnter jene Medien sind, und dass ferner ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches sich bei gewöhnlichem Luftdrucke bei einer Temperatur von 116,7° C. entzündet, unter einem 15mal stärkeren Drucke sich bei 18° C. noch nicht entzündet, während die Entzündung schon bei 20° C. eintritt, wenn das in einer geneigten Glasröhre über Quecksilber befindliche Gemenge durch senkrechtes Stellen der Röhre ausgedehnt wird. — Ein Versuch von Döbereiner scheint sogar zu beweisen, dass eine Compression in manchen Fällen die Fortpflanzung der Entzündung erschwert; denn wenn man ein Gemenge von gleichen Volumen Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickgas in eine Verpuffungsröhre bringt, so wird dasselbe durch den elektrischen Funken jedesmal entzündet, wenn die Röhre unten offen oder mit Wasser abgesperrt ist, während dies nicht immer der Fall ist, wenn man die Röhre durch einen Stöpsel verschliesst. — Bei Gegenwart verschiedener fester Körper in einem Gemenge aus Sauerstoffgas und einem brennbaren Gase geht die Verbindung beider Gase an der Oberfläche der festen Körper schon bei niedrigerer Temperatur vor sich. Die

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. T. XLIV, p. 181.

Temperatur des als Contactsubstanz wirkenden Körpers wird durch den Oxydationsprocess selbst gesteigert, so dass hierdurch der Verbrennungsprocess nicht bloss fortwährend unterhalten, sondern auch beschleunigt wird; die Temperatur kann selbst so hoch kommen, dass eine rasche Verbrennung erfolgt. Die Wirkung des festen Körpers ist im Allgemeinen um so energischer, eine je grössere Oberfläche derselbe darbietet. Platinblech, spiralförmig gewundener Platindraht, besonders aber Platinschwamm und Platinmohr sind in dieser Beziehung die kräftigsten Contactsubstanzen (s. übrigens Art. Platinschwamm, Platinschwarz und Platinf Feuerzeug). Dieselbe Eigenschaft, wie wohl in geringerem Grade, zeigen ferner auch Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Gold, Silber, Kobalt, Nickel, Kohle, Bimsstein, Porcellan, Glas, Bergkrystall und Flussspath. Ausserdem beobachtete Mahla, dass ein durch Fällung bereitetes geglähtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, wenn man dasselbe erwärmt in einen Strom von Wasserstoffgas hält, darin glühend wird und in diesem Zustande bleibt. Nach Böttger ¹⁾ wird ein lockerer Asbestdocht mit etwas Eisenoxyd bestreut beim Berühren des Dochtes einer eben ausgeblasenen Weingeistlampe in dem Alkoholdampf glühend, und bleibt glühend, so lange Alkoholdampf vorhanden ist. Fein gepulverter Braunstein so wie die Oxyde von Kobalt, Nickel, Zinn und Uran verhalten sich wie das Eisenoxyd. Fein vertheilte Metalle, wie Eisen (*Limatura ferri*), Kupfer- und Silberbronze, fein vertheiltes Gold zeigten diese Erscheinung nicht, so lange sie nicht Oxyd enthielten. — In manchen Fällen befähigt auch eine feinere mechanische Vertheilung die Körper, sich bei niedrigeren Temperaturen mit Sauerstoff zu verbinden, zu verbrennen; solche Körper führen den besonderen Namen der Pyrophore, wenn dabei ein Erglühen eintritt (s. den Art. Pyrophor).

So wie der Sauerstoff die wesentliche Bedingung des Verbrennungsprocesses im Allgemeinen ist, so ist er es auch insbesondere für den Athmungs- und Verwesungsprocess. Beim Athmen wird der Sauerstoff fortwährend von der Lunge aus der atmosphärischen Luft aufgenommen, um Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem venösen Blut zu Kohlensäure und Wasser zu oxydiren, welche alsdann wieder ausgeathmet werden. Von dieser Verbrennung innerhalb des Organismus rührt zum grössten Theile die thierische Wärme her. — Das Verwesen der organischen Körper ist ebenfalls eine Oxydation, eine langsame Verbrennung der oxydirbaren Elemente desselben, des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Nicht bloss durch freien oder den atmosphärischen Sauerstoff werden Oxydationen bewirkt, sondern auch durch chemisch gebundenen Sauerstoff; denn es giebt manche Sauerstoffverbindungen, die mehr oder weniger leicht ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise an oxydirbare Körper abtreten, und deren man sich deshalb sehr häufig zur Oxydation anderer Körper bedient. Die vorzüglichsten und am häufigsten angewendeten Oxydationsmittel sind die Salpetersäure und Chlorsäure, sowie deren Salze, einzelne Metalloxyde: Kupferoxyd, Uebermangansäure u. a. m.

In der Natur finden sich manche Sauerstoffverbindungen nutzbarer Metalle, bei denen es sich also darum handelt, letzteres aus seiner

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 117.

Verbindung mit Sauerstoff abzuschneiden. Man nennt diese Abscheidung Reduction oder Desoxydation. Die hüttenmännische Gewinnung der Eisenerze, Zinkerze und Zinnerze beruht auf einer solchen Reduction. Es giebt gewisse Körper, welche sich wegen ihres ausserordentlich kräftigen Vereinigungsbestrebens zum Sauerstoff, besonders in hoher Temperatur, ganz besonders dazu eignen, manchen Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise zu entziehen; man nennt sie deshalb reducirende oder desoxydirende Körper. Hierher gehören vorzugsweise der Kohlenstoff und Wasserstoff, organische Körper sowie auch sehr viele Metalle, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure u. s. w.

Man verwendet das reine Sauerstoffgas bis jetzt nur in den chemischen Laboratorien, so bei der Elementaranalyse organischer Körper zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bei der Gasanalyse zur Verpuffung und Bestimmung des Wasserstoffs (s. Analyse, organische, Bd. I, S. 854 und Analyse, gasometrische, Bd. I, S. 930). Der allgemeineren Benutzung des Sauerstoffgases zu energischen Verbrennungen, um dadurch bedeutende Hitzgrade oder starkes Licht hervorzubringen, steht bis jetzt noch die Kostspieligkeit der Gewinnung des reinen Gases entgegen, da auch Boussingault's Methode viel zu umständlich und weniger leicht ausführbar ist.

Das sehr helle Licht, welches sich entwickelt, wenn man durch in reinem Sauerstoff verbrennenden Wasserstoff Kalk glühend macht, hat man zur Beleuchtung von mikroskopischen Objecten (bei dem Hydrogen-Oxygengas-Mikroskop), so wie bei den sogenannten *dissolving views* benutzt, zuweilen auch zu Signalen auf Leuchttürmen u. s. w.

Die Menge des Sauerstoffs in Verbindungen wird in der Regel bei unorganischen Verbindungen durch Differenz oder bei bekannter Zusammensetzung durch Berechnung aus der Menge des damit verbundenen gewesenen Radicals gefunden. Bei einigen Metalloxyden verfährt man indessen auch so, dass man eine abgewogene Menge derselben in eine Kugelhöhle bringt, zum Rothglühen erhitzt, alsdann einen langsamen Strom trockenen Wasserstoffgases darüber leitet, und aus der gefundenen, durch ein Chlorecalciumrohr absorbirten Menge Wassers die des Sauerstoffes berechnet. Bei der Elementaranalyse wird der Gehalt der organischen Körper an Sauerstoff nur indirect bestimmt; das von v. Baumhauer vorgeschlagene Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffes ist wohl selten in Anwendung gekommen (vergl. Bd. I, S. 865).

Gr.

Sauerstoff, ozonisirter, oder activer, elektrolytischer. Zeichen O_o oder \dot{O} oder \ddot{O} . Ueber diesen interessanten, von Schönbein zuerst beobachteten Körper, nach der allgemeinen Annahme eine allotropische Modification des gewöhnlichen Sauerstoffes, sind seit der Bearbeitung des früheren Artikels (Ozon, Bd. V, S. 835) noch viele Arbeiten, namentlich wieder von Schönbein ¹⁾, veröffentlicht, deren Resultate wir hier in der Kürze nachtragen wollen. Nach wiederholten Untersuchungen herrscht kein Zweifel darüber, dass das durch den elektri-

¹⁾ Literatur: Schönbein, in den Abhandlungen der naturw. Comm. der Akad. in München 1857, Bd. I, S. 175; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 129; Bd. CIII, S. 157; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 78; Pogg. Annal. Bd. C, S. 1.

schen Funken oder auf chemischem Wege erhaltene Ozon reiner Sauerstoff sei. Baumert hatte (s. Bd. V, S. 844) nach einer sehr sorgfältigen Untersuchung angenommen, dass das bei der Elektrolyse von Wasser sich entwickelnde Ozon ein Oxyd von Wasserstoff oder hydrogenige Säure HO_2 sei; Andrew's¹⁾ untersuchte das elektrolytisch entwickelte Ozon, indem er den ozonhaltenden Sauerstoff durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung leitet; die Gewichtszunahme des Apparates ergab die Quantität des Ozons, und aus der Menge des aus dem Jodkalium abgeschiedenen Jods berechnet sich die Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs; da beide Mengen übereinstimmten, und da er weiter bei der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch Erhitzen kein Wasser erhielt, so schloss Andrews, dass auch das elektrolytische Ozon nur Sauerstoff sei. Baumert²⁾ hält die Versuche von Andrews, wenigstens die ersten, wohl mit Recht nicht für schlagend, weil die von Ozon (Andrews hatte in 29 Liter elektrolytischen Sauerstoff 0,1179 Gran Ozon) abgeschiedene Jodmenge verschwindend klein war gegenüber der von dem gewöhnlichen Sauerstoff aus dem freien Jodwasserstoff ausgeschiedenen. Der Gegenstand verdient daher eine wiederholte Untersuchung.

Nach Andrew's und Tait's Angaben enthält das bei der Elektrolyse mit $\frac{1}{8}$ Schwefelsäurehydrat versetztem Wasser erhaltene Sauerstoffgas $\frac{1}{350}$ Ozon; das aus gleichen Volumen Wasser und Säurehydrat erhaltene Gas etwa doppelt so viel.

Schönbein bezeichnet das Ozon als negativ-activirten $\ddot{\text{O}}$, früher als $\ddot{\text{O}}$. De la Rive spricht die Ansicht aus, dass der Ozonsauerstoff aus kleineren Molekülen bestehe als der gewöhnliche Sauerstoff, dessen grössere Moleküle daher weniger leicht geneigt seien, sich mit anderen Körpern zu verbinden, als dies bei den feineren Molekülen des Ozons der Fall sei, eine Ansicht für welche kein Beweis beizubringen ist.

Die Bildung von Ozon ist namentlich von Schönbein wiederholt untersucht worden.

Um ozonhaltendes Terpentinöl darzustellen, setzt man das Oel der Einwirkung der Luft unter Lichteinfluss aus; je vollständiger die Berührung mit Sauerstoff, je stärker das Licht, und je niedriger die Temperatur ist, desto ozonreicher wird das Oel; sonnenhelle kalte Wintertage sind daher am günstigsten.

Der Gehalt von Ozon stieg in sehr stark ozonisirtem Oel zuweilen auf 5,2 Proc., während es gewöhnlich nicht leicht mehr als 2 bis 2,5 Proc. enthält. Der Umstand, dass 5,2 Sauerstoff nahe 1 Aeq. desselben entspricht (berechnet 5,5 auf 1 Aeq. Terpentinöl $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$), veranlasst Schönbein zu der Annahme, dass Terpentinöl das Ozon nach Aequivalentenverhältniss aufnehme; in Verbindung kann es mit dem Oel aber nicht getreten sein, sonst würde es wohl nicht so leicht auf andere Körper übergehen.

Zu den Körpern die bei Berührung den gewöhnlichen Sauerstoff leicht in Ozon verwandeln, gehört neben Stibäthyl namentlich das

¹⁾ Chem. Gaz. 1855, p. 335; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 371.

²⁾ Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 88; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 88; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 446.

Bittermandelöl¹⁾). Wird das letztere Oel mit Luft geschüttelt, so geht der Sauerstoff desselben, ehe er den Benzoylwasserstoff zu Benzoësäure oxydirt, in Ozon über, welches sich nicht augenblicklich mit dem Benzoylwasserstoff verbindet, wenigstens zum Theil noch frei im übertragbaren Zustande vorhanden ist, wie sich leicht zeigt, wenn man dem Bittermandelöl etwas Indigolösung zumischt, es wird beim Schütteln rasch entfärbt, worauf sich alsbald auch Benzoësäure abscheidet. Der Ozonsauerstoff ist nicht lange als solcher in dem Bittermandelöl vorhanden, indem er sich bald mit demselben verbindet zu Benzoësäure, worauf natürlich dann sich keine Ozonreactionen mehr zeigen.

Das ozonhaltende Bittermandelöl wirkt nun überhaupt auf andere Körper leicht oxydirend ein, namentlich bei directem Sonnenlicht, langsamer im Tageslicht, während im Dunkeln keine oder eine sehr schwache Oxydation stattfindet. Lässt man auf einen Arsenspiegel, wie er aus Arsenwasserstoffgas in einer erhitzten Glasröhre erhalten wird, einen Tropfen Bittermandelöl fallen und vertheilt das Oel durch fortwährendes Drehen der wagerecht gehaltenen Röhre um ihre Achse, so verschwindet der Arsenring im Sonnenlicht in wenigen Secunden, wobei ein stark sauer reagirender Rückstand von arseniger Säure und Benzoësäure bleibt. (Wie Bittermandelöl verhält sich Terpentinöl gegen Arsen- und Antimonflecke). Wesentlich verschieden verhalten sich Antimonflecke, die, in gleicher Weise wie die Arsenflecke mit Bittermandelöl behandelt, auch nach längerer Zeit sich nicht merkbar verändern. Bringt man einige Tropfen Bittermandelöl auf blankes Blei, Kadmium oder Kupfer, so bildet sich neben Benzoësäure ein benzoësaures Metall-oxyd oft in deutlich krystallinischen Massen, was sich leicht beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser zu erkennen giebt. Beim Kupferblech zeigt sich die Bildung des Salzes bald durch die Färbung des Oels und die Abscheidung der blaugrünen krystallinischen Masse, Kupferbenzoat und Benzoësäure enthaltend. Selbst auf blankem Silberblech, mit Bittermandelöl befeuchtet, bildet sich in wenigen Minuten im Sonnenlicht so viel Silbersalz, dass Schwefelwasserstoff darauf gebracht Silbersulfuret giebt, und nach kurzer Zeit ist das Oel erstarrt zu einem Gemenge von Silbersalz und freier Säure. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Luft und Bittermandelöl zusammenschüttelt, scheidet im Sonnenlicht schnell basisches Oxydsalz ab. Manganhyperoxyd. Papiere, die durch Schwefelblei oder Schwefelkupfer gebräunt sind, werden, mit Bittermandelöl getränkt, im Sonnenlicht schnell oxydirt und dadurch entfärbt. Wird Jodkaliumkleister mit Bittermandelöl zusammengebracht, so färbt er sich auch nach längerer Zeit nicht im Dunkeln; dagegen leicht im Tageslicht, schneller im Sonnenlicht, besonders beim Schütteln. Mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier bläuet sich im Licht auch, wenn es in eine Flasche gebracht wird, die neben Luft noch Bittermandelöldampf enthält. Auch Guajakinctur bläuet sich mit Bittermandelöl und Luft im Licht geschüttelt, und zwar um so rascher, je heller das Licht.

Terpentinöl wirkt im Ganzen ähnlich auf oxydirbare Körper, meistens langsamer; jedoch ist die Wirkung bei manchen Metallen eine an-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 328; Bd. LXXV, S. 73.

dere, insofern bei der Oxydation des Bittermandelöls der Umstand hinzukommt, dass sich eine starke Säure, die Benzoësäure bildet, daher unter deren Einfluss aus den Metallen die basischen Oxyde sich bilden; bei der Berührung mit Terpentinöl entsteht keine Säure. Blei und Silber bilden daher in Berührung damit leicht Superoxyde.

Auch schweflige Säure verwandelt unter Einfluss von Sonnenlicht den Sauerstoff in Ozon, der z. B. Indigo schnell bleicht; das Bleichen beruht hier auch auf Oxydation, denn der Indigo geht in Isatin über, zugleich aber verwandelt sich die schweflige Säure in Schwefelsäure; es findet also gleichzeitig die Oxydation beider Körper statt, welche Erscheinung sich nicht wohl erklären lässt, wenn man nicht die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon durch die schweflige Säure annimmt, freilich ist damit noch nicht erklärt, welches der Grund dieser eigenthümlichen Umwandlung sei.

Auch die schwefligsauren Alkalien bilden unter Einfluss von Sonnenlicht an der Luft Ozon und wirken daher bleichend, und zwar rascher als freie schweflige Säure; das schwefligsaure Salz geht hiebei in schwefelsaures Salz über, und seine bleichende Wirkung dauert nur so lange, als es selbst noch nicht vollständig oxydirt ist¹⁾. Hieher gehört auch wohl die von Mohr²⁾ angegebene Thatsache, dass reines arsenigsaures Natron in Lösung sich an der Luft nicht verändert, bei Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron sich aber zugleich arsensaures und schwefelsaures Salz bildet.

Auch Platinschwamm scheint Ozon zu enthalten, wenigstens wirkt es selbst im Dunkeln bleichend auf Indigo und Schwefelblei, und zersetzend auf Jodkalium, wobei im letztern Fall sich Kaliumplatinjodid bildet.

So wie in den Kartoffeln (s. Bd. V, S. 858) ist auch in manchen Pilzen eine Substanz enthalten, welche die Fähigkeit hat, Sauerstoff zu ozonisiren; so hat der ausgepresste Saft von *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus* die Eigenschaft, beim Schütteln mit Luft Ozon zu bilden, das sich leicht auf andere Stoffe übertragen lässt; während der Saft, mit neuen Quantitäten Luft geschüttelt, wieder Ozon bildet, so lange er nicht erhitzt wird, wodurch er die Eigenschaft verliert. In dem alkoholischen ungefärbten Auszuge der genannten Pilze ist eine farblose Substanz enthalten, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert, durch Ozon aber blau gefärbt wird, wie Guajakharz.

Das faulende, im Dunkeln leuchtende Holz bleicht in Berührung mit Luft Indigo aber langsamer.

Während bisher das Ozon zunächst durch Umwandlung des gewöhnlichen Sauerstoffs oder durch Elektrolyse des Wassers darge-

¹⁾ Ganz anders verhalten sich die gelösten sauren schwefligsauren Alkalien, und die sauren schwefligsauren Salze von Zinkoxyd, Kupferoxyd u. s. w.; sie entfärben beim Schütteln die Indigolösung sogleich, aber die Farbe ist dabei nicht zerstört, weder oxydirt noch desoxydirt, denn sie wird leicht wieder hervorgerufen durch die verschiedensten Mittel, durch Erhitzen und durch Gefrierenlassen, durch Wasser oder Weingeist, durch Säuren und Alkalien, durch Bittermandelöl, Chlor und unterschwefligsaure Salze, wie durch Schwefelwasserstoff. Das Verhalten der sauren, schwefligsauren Salze gegen Indigo hat Schönbein (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 88) ausführlich untersucht.

²⁾ Lehrb. d. chem. analyt. Titrimethode. I, Abth. S. 291. Braunschweig 1855.

stellt war, hat Houzeau¹⁾ es durch chemische Zersetzung dargestellt, und zwar aus Bariumhyperoxyd mit Schwefelsäurehydrat. Man bringt Schwefelsäurehydrat für sich oder mit wenig Wasser versetzt in einen tubulirten Ballon, in dem man von Zeit zu Zeit Stückchen Bariumhyperoxyd wirft; schon in der Kälte, leichter in der Wärme, die aber nicht über 50° bis 60° C. steigen darf, entwickelt sich ozonhaltender Sauerstoff. Auch aus mangansaurem Kali beim Zersetzen durch verdünnte Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, bekommt man ozonhaltenden Sauerstoff (Bertazzi²⁾); ebenso wenn feingepulvertes Silberhyperoxyd mit Schwefelsäurehydrat in der Kälte zusammengebracht wird.

Die Eigenschaften des Ozons sind früher besprochen; nach Andrew und Tait³⁾ wäre das spezifische Gewicht desselben (nach derer Volumsvermehrung beim Umwandeln in gewöhnlichen Sauerstoff durch Erhitzen) das Vierfache von Sauerstoff, welche Angaben nicht zweifellos sind, jedenfalls nähere Bestätigung bedürfen. Von seinen chemischen Wirkungen führt Houzeau noch an, dass es Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Chlor zersetze; nach ihm verwandelt es sich beim Erhitzen auf 75° C. schon vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff; nach Schönbein geht das durch Elektrizität gebildete Ozon bei 250° C. in Sauerstoff über.

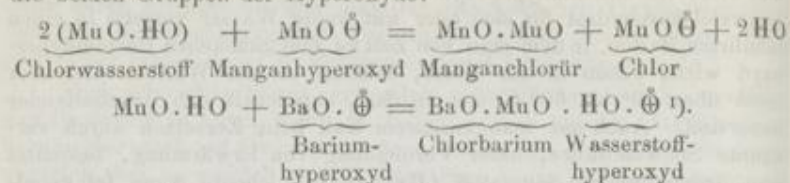
Nach Schönbein enthalten, wie auch schon früher erwähnt ist, manche Verbindungen den Sauerstoff oder wenigstens einen Theil derselben als Ozon, so die Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetrige Säure, welche nach ihm Stickstoffoxyd in Verbindung mit Ozon enthalten; das Eisenoxyd, welches nach ihm (in seinen Lösungen und Säuren) wie eine Verbindung von Eisenoxydul mit Ozon sich verhält. Besonders enthalten die Körper, welche wir als kräftige Oxydationsmittel benutzen, einen Theil ihres Sauerstoffs wenigstens als Ozon. Namentlich sind, nach seinen neueren Auseinandersetzungen, eine Reihe Hyperoxyde anzusehen als Verbindungen von Ozonsauerstoff, so die Hyperoxyde von Blei, Nickel u. s. w., überhaupt diejenigen, welche mit Chlorwasserstoff Chlormetalle, Wasser und freies Chlor bilden, welche Hyperoxyde er als Ozonide bezeichnet (s. Superoxyde). Gestützt auf das sehr ähnliche Verhalten des Ozons und der Halogene: Chlor, Brom, Jod und Fluor, kommt Schönbein auf die frühere Ansicht zurück, dass diese letzteren Körper zusammengesetzt seien, und zwar Sauerstoffverbindungen oder vielmehr Ozonverbindungen seien; dass sie die Hyperoxyde noch unbekannter Elemente seien, so das Chlor ein Hyperoxyd von Murium (des Radicals der hypothetisch trockenen Salzsäure der alten Chemiker), das Brom ein Bromiumhyperoxyd u. s. w.; das Chlor enthält dann einen Theil des Sauerstoffs als Ozon \ddot{O} , und sei Muriumhyperoxyd $MuO \ddot{O}$; Chlorwasserstoff sei daher $= MuO.HO$.

¹⁾ Compt. rend. T. XL, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 499; Pharm. Centralbl. 1855, S. 398; Chem. Soc. Qu. Journ. T. VIII, p. 237.

²⁾ Il. Cimento T. II, p. 291; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1855, S. 287.

³⁾ Chem. Geog. 1857, p. 319; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 128; Pogg. Annal. Bd. CII, S. 625.

Hiernach erklärt er das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure gegen die beiden Gruppen der Hyperoxyde:



Unsere bisherigen Erfahrungen berechtigen uns durchaus nicht zu solcher Annahme, sondern widerstreiten dieser aufs bestimmteste.

Das charakteristische Verhalten des Ozons, seine oxydirende Einwirkung auf Jodkalium, Guajakinctur, das Zerstören von Indigo u. s. w., ist früher ausführlich beschrieben.

Eigenthümlich ist es, dass ozonisirtes Terpentinöl für sich Indigolösung langsam entfärbt, Jodkaliumkleister langsam färbt, die Guajakinctur aber gar nicht bläuet, während bei Zusatz von in Wasser gelösten Blutkörperchen oder Eisenvitriol die Ozonreactionen sogleich eintreten. Nach Hiss nimmt die Wirkung der Blutkörperchen hiebei in dem Maasse ab, als ihnen das Eisen entzogen wird.

Das ozonisirte Terpentinöl oxydirt beim Schütteln leicht wässerige schweflige Säure, wie Eisenoxydsalze; eigenthümlicherweise verliert es beim Schütteln mit Bleihyperoxyd fast alles Ozon.

Da es Thatsache ist, dass viele organische Substanzen die Fähigkeit haben, Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, so kann man wohl von vornherein annehmen, dass unsere Atmosphäre auch Ozon enthalten muss, freilich nur vorübergehend, da es hier nirgends an oxydirbaren Substanzen fehlt, die es alsbald aufnehmen. Die Menge des Ozons muss daher immer gering sein; Zenger erhielt in 100 Liter Luft 1 bis 2, Pless und Pierre 7 bis 8 Milligramme Ozon; seine Menge wird natürlich nach localen und nach vorübergehenden Verhältnissen wechseln. Nach Neumann wächst mit der Lufterlektricität [als Quelle des Ozons (?)] der Gehalt an Ozon gleichmässig, der Gehalt von Ozon nimmt weiter zu, nach ihm, mit der Zunahme des Windes, der Abnahme der Temperatur und dem Fallen des Barometers.

Zur Bestimmung des Ozongehalts der Luft werden theils sogenannte ozonometrische Papiere angewendet, mit Jodkaliumkleister getränktes Papier, was zuerst von Schönbein vorgeschlagen wurde, Cloëz, Campani, Pless und Pierre, Zenger u. A. halten die ozonometrischen Papiere nicht für zweckmässig, während Bineau, Scoutetten u. A. die damit erhaltenen Resultate für hinreichend sicher halten. Pless und Pierre suchen den Ozongehalt der Luft zu bestimmen aus der Menge Jod, welche es aus Jodkalium, Zenger aus der Menge Jod, welche es aus Jodwasserstoff frei macht (welche letztere Methode nach Baumert's Angabe unrichtig sein muss, s. oben S. 266); Houzeau leitet das Ozon in eine verdünnte, mit einer bekannten Menge von Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung, verjagt das abgeschiedene Jod durch Kochen bis zur Entfärbung, und ermittelt dann die Menge des aus dem Jodkalium entstandenen Kalis. Die bei diesen Bestrebungen zu erzielende Genauigkeit der Resultate scheidet wesentlich an der sehr geringen

¹⁾ $\overset{\circ}{\text{O}}$ = Antozon s. oben.

Menge vorhandenen Ozons. Auch über die einzelnen Quellen des Ozons in der Natur herrschen Widersprüche; so behauptet Scopuletten gegenüber der widersprechenden Angabe von Cloëz, dass der von grünen Pflanzentheilen im Licht entwickelte Sauerstoff Ozon enthalte. Luca fand, dass die Luft aus einem Raum, der viele Pflanzen enthält, auch nachdem das Ammoniak abgeschieden wird, in Berührung mit Kali salpetersaures Salz zu bilden vermag, was er von dem Ozongehalt ableitet; Luft, welche an einem von jeder Vegetation entfernten Orte gewonnen war, gab unter denselben Umständen keine Salpetersäure. Alle diese Verhältnisse sind noch mit so wenig Sicherheit erforscht, es finden sich hier solch widersprechende Angaben, dass hier noch alles zu thun übrig ist. Schönbein nimmt an, dass bei allen Oxydationsprocessen, wie sie bei gewöhnlicher Temperatur in der anorganischen wie in der organischen Natur stattfinden, Ozonbildung der Oxydation vorhergehe. Der oxydirbare oder verwesende Körper verwandelt den atmosphärischen Sauerstoff zuerst in Ozon, welches dann nachträglich die Oxydation bewirkt, so dass also zuerst Ozonisirung dann erst Oxydation stattfindet. Nach Schönbein findet beim Verwesen, beim Bleichen, bei den langsamen Verbrennungen, überhaupt keine Oxydation statt, ohne dass vorher sich Ozon gebildet hatte. Beide Prozesse folgen also jedenfalls auf einander, bald langsamer, bald schneller, dies zeigt sich bei verschiedenen Körpern sehr verschieden. Das Terpentinöl enthält das gebildete Ozon längere Zeit aufgelöst oder beigemischt in übertragbarem Zustande, ehe es sich damit verbindet. Das im Benzoylwasserstoff vorhandene Ozon verschwindet schnell, indem sich Benzoesäure bildet, doch ist nach dem oben (S. 267) Gesagten es hinreichend lange als Ozon vorhanden, um sich als solches nachweisen zu lassen. Bei anderen Körpern, die sich an der Luft oxydiren, findet diese Oxydation unmittelbar statt, ohne dass sich Ozon vorher nachweisen lässt; Schönbein nimmt an, dass auch hier wie überhaupt bei allen Oxydationen der Sauerstoff zuerst in Ozon übergeht, dieses aber augenblicklich gebunden werde, und sich daher als solches nicht nachweisen lasse. Von der Annahme ausgehend, dass jeder Oxydation Ozonbildung vorausgehe, macht Schönbein namentlich auf die wichtige Rolle aufmerksam, welche die Doppelnatur des Sauerstoffs, der als chemisch thätiges Ozon und als verhältnissmässig indifferenten Sauerstoff existirt, diesem Element im Haushalt der Natur verleiht. Bei der grossen Masse des atmosphärischen Sauerstoffs und seiner Verbreitung würde das Vorhandensein von oxydirbaren Materien eine Unmöglichkeit sein, und namentlich könnte eine organische Welt, wie die vorhandene, nicht existiren, wenn aller Sauerstoff im activen Zustande vorhanden wäre. Würde plötzlich aller Sauerstoff in Ozon verwandelt, so wäre die alsbaldige und vollständige Vernichtung alles organischen, namentlich des thierischen Lebens die nothwendige und unausbleibliche Folge. Behielte der gewöhnliche Sauerstoff immer und unter allen Umständen seine indifferenten Eigenschaften, so könnte das thierische Leben im Sauerstoff so wenig stattfinden wie im Stickgas oder im luftleeren Raume. Der heutige Haushalt der Natur verlangt aber gebieterisch, dass der atmosphärische Sauerstoff in mannigfaltige Wechselwirkung mit einer grossen Zahl Materien tritt. Dies ist nun erreicht dadurch, dass die Oxydation der Körper an Bildung von Ozon, diese an gewisse Umstände geknüpft ist. Der thierische Körper muss z. B. um zu bestehen, fortwährend in Oxydation

begriffen sein, welcher Process stets bis zu einer gewissen Grenze gehen, diese jedoch nie überschreiten darf; wir finden in dem Blut der Thiere gewisse Bestandtheile, deren Gegenwart, ähnlich wie Phosphor und Bittermandelöl, die Ozonisation des Sauerstoffs und also die Oxydation der organischen Substanz bedingt, durch ihr beschränktes Vorhandensein zugleich diese so weit mässigt, als es zur Unterhaltung der Lebenszwecke nothwendig ist. Aehnliche Substanzen finden sich unstreitig auch in den Pflanzen, wie sie Schönbein z. B. in den Kartoffeln, in dem Saft mancher Pilze aufgefunden hat.

Dass das Ozon höchst zerstörend auf das thierische Leben wirkt, ist erwähnt und folgt aus seinem Verhalten oxydirbaren Körpern gegenüber; nach Schönbein starb ein Kaninchen unter den Erscheinungen der heftigsten Entzündung, nachdem es eine Stunde lang atmosphärische Luft geathmet hatte, welche höchstens $\frac{1}{2000}$ Gewichtstheil Ozon enthielt. Welche physiologischen und pathologischen Erscheinungen ein grösserer oder geringerer Gehalt der freien Atmosphäre an Ozon bedingt, darüber ist noch durchaus gar nichts ermittelt.

Dass Ozon beim Bleichen organischer Farbstoffe unter Einfluss von Luft und Licht wirksam sei, ist nicht zu bezweifeln; es ist zu hoffen, dass es gelingen wird, das Ozon zu solchen technischen Zwecken verwenden zu können, in ähnlicher Weise, wie wir jetzt das Chlor benutzen.

Man hat das Ozon angewendet zur Zerstörung von organischen Substanzen in der Atmosphäre, z. B. zur Reinigung der Luft in Krankenzimmern; man darf zu dem Ende nur einige Tropfen eines Camphens, Terpentinöl, Citronenöl oder auch Bittermandelöl verdampfen lassen, etwa indem man ein Stückchen Filtrirpapier oder Gewebe damit befeuchtet und in dem betreffenden Raume aufhängt; in Zimmern, wo sich durch Ausdünstungen thierischer Substanzen, von Speisen u. dergl. starke Gerüche zeigen, oder in Abtritten, zerstört das Ozon, was sich in Berührung mit dem Oel bildet, bald diese Gerüche, in Krankenzimmern auch die Miasmen. Die Entwicklung von schwefliger Säure (durch Verbrennen von Schwefel), welche Pettenkofer zum Desinficiren der Abtritte bei Cholera-Epidemien u. s. w. empfahl, beruht auch zum Theil wohl auf Bildung von Ozon, ebenso das Vermögen der sogenannten Davy'schen Glühlampe Gerüche zu zerstören. *F.*

Sauerstoffäther nannte Döbereiner das unreine, von ihm zuerst dargestellte Acetal (s. d. Art. Bd. I, S. 71), weil es eine durch Einwirkung von Sauerstoff erhaltene ätherische Flüssigkeit darstellt.

Sauerstoffbasen s. Basen, anorganische, Bd. II. Abth. 1, S. 683.

Sauerstoff-Chlorschwefelkohlenstoff. Product der Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Kohlenstoff, die vier angegebenen Elemente enthaltend; ist nach Kolbe schwefligsaures Kohlen-superchlorid (s. unter Chlorkohlenstoff).

Sauerstoffgas s. Sauerstoff.

Sauerstoffmesser, syn. mit Eudiometer, s. Analyse, volumetrische, für Gase (Bd. I, S. 930).

Sauerstoffpol, d. i. der Pol, an welchem bei Elektrolysen der Sauerstoff auftritt (s. Anode).

Sauerstoffs. — Saunder's gr. Quecksilberniederschlag. 273

Sauerstoffsäuren s. d. Bd. S. 23.

Sauerstoffsalze s. d. Bd. S. 207.

Sauerstoffsauger (Oxyrrophon) u. Sauerstoffträger (Oxyphor) nennt Döbereiner das Platinmohr oder den Platinschwamm wegen der Eigenschaft dieser Körper, Sauerstoff in ihren Poren zu verdichten, aufzusaugen und es auf andere Körper, mit denen es sich verbindet, zu übertragen, auf Wasserstoff, Alkohol, Ameisensäure u. s. w.

Sauerstoffung s. Oxydation.

Sauerstoffverbindungen s. Oxyde.

Sauerstoffwasser, syn. Wasserstoffhyperoxyd.

Sauerteig, *levain*, *leaven*, Brotteig, der sich schon zum Theil in saurer Gährung befindet, und daher im frischen Brotteig Gährung hervorruft (s. unter Brot).

Saugapparat s. Aspirator.

Saugschiefer, Saugkiesel, s. Polirschiefer.

Sauldammar oder Dhana-Dammar ist der Name eines Harzes, welches im nördlichen Hindostan von dem Saulbaum, *Shorea robusta* Roxb. gesammelt wird. Man weiss nichts Näheres über sein chemisches Verhalten.

Saunder's grauer Quecksilberniederschlag, Quecksilberchlorür-Amidür. Formel: $Hg_2Cl + Hg_2NH_2$; es ist die Chlorverbindung eines Bimercurammoniums, in welchem zwei Doppelmoleküle Quecksilber (Hg_2) an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums eingetreten sind, = $N(Hg_2)_2 H_2.Cl$. Ein jetzt nicht mehr gebräuchliches Präparat, welches zuerst von Saunder eingeführt wurde. Man bereitet es durch Schütteln von Quecksilberchlorür mit Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen und Trocknen. Dabei tritt das Chlor von 1 Aeq. Quecksilberchlorür mit 1 Aeq. Wasserstoff aus dem Ammoniak zu Salzsäure zusammen, welche sich dann mit einer entsprechenden Menge Ammoniak zu Salmiak verbindet, der in der Flüssigkeit bleibt. Das durch den Wasserstoffverlust in Amid verwandelte Ammoniak vereinigt sich mit dem reducirten Quecksilber zu Amidür und dieses hinwiederum mit unzersetztem Quecksilberchlorür oder das Quecksilber tritt an die Stelle des Wasserstoffs in Ammonium.

Dieser Körper ist im feuchten Zustande schwarz, wird aber beim Trocknen dunkelgrau. An der Luft und beim Erhitzen bis $82^{\circ}C$. wird er nicht verändert, auch nicht durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak. Im Glasrohr stärker erhitzt, giebt er viel Stickgas und Ammoniak, zuletzt ein Sublimat von Quecksilber und Quecksilberchlorür. In trockenem Salzsäuregas verwandelt er sich in Quecksilberchlorür und Salmiak; eine Auflösung von Jodkalium in Wasser entwickelt daraus beim Kochen allen Stickstoff in Form von Ammoniak, Kalilauge nur theilweise.

Wp.