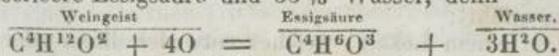


ACETUM.

Synonyme. Acetum crudum s. commune s. A. Vini. *Vinaigre.* Essig.

§ 1. *Essigbildung.* Wird Weingeist mit vielem Wasser verdünnt und mit einem Zusatze eines sogenannten sauren Ferments unter den erforderlichen günstigen Umständen der Einwirkung der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° C ausgesetzt, so absorbirt er Sauerstoff und zerfällt in Essigsäure und Wasser. Bei Vermeidung allen Verlustes durch Verdunstung und Entstehung fremder Producte würden 58 wasserleerer Alcohol und 40 Sauerstoff liefern: 64½ wasserleere Essigsäure und 33⅔ Wasser; denn



Die entstandene Essigsäure bildet mit dem schon vorhandenen und dem erst erzeugten Wasser den Essig, welcher demnach eine sehr verdünnte Essigsäure ist, vermengt mit etwas unverändertem Weingeist, einigen Nebenoxydationsproducten des Weingeist's, den Ueberresten des angewandten Ferments und den fremden salzigen Bestandtheilen des angewandten Wassers. — Als saures Ferment kann man entweder schon fertigen Essig, oder verschiedene stickstoffhaltige Substanzen benutzen, in welchen sich schon etwas Essigsäure gebildet hat; so z. B. Sauer Teig, Weissbier, säuerliches Brot in Essig geweicht u. s. w.

§ 2. *Verschiedene Arten des Essigs.* Nicht blos künstliche Mischungen aus Weingeist, Wasser und Ferment erleiden die eben erwähnte Umwandlung in Essig, sondern jede andere Flüssigkeit, welche an und für sich die genannten Stoffe entweder schon fertig gebildet enthält, oder zu erzeugen fähig ist, wie z. B. jede gegohrne Flüssigkeit und jeder Zucker und Stärkemehl haltige Pflanzensaft, kann Essig liefern.

Man unterscheidet daher im gemeinen Leben, je nach der zur Essigerzeugung verbrauchten Substanz, verschiedene Arten von Essig, nämlich:

1) *Den ächten Weinessig.* Er wird aus Wein bereitet und enthält daher neben der Essigsäure alle übrigen Bestandtheile des Weines, welche der Umwandlung in Essigsäure nicht unterworfen sind, so namentlich noch eine andere Säure, die Weinsäure oder Weinstein-säure, und ein eigenthümliches Aroma (Oenanthäther), von welchem der angenehme Geruch abhängig ist.

2) *Den künstlichen Weinessig,* richtiger Branntweinessig, welcher nach der im Eingang angegebenen Methode aus verdünntem Weingeist bereitet wird. Er besteht fast nur aus Essigsäure, Wasser und einer geringen Menge Essigäther; gewöhnlich wird er mittelst gebrannten Zuckers bräunlich gefärbt.

3) *Den Obst- und Cideressig.* Er wird aus dem gegohrnen Saft der Aepfel, dem Aepfelwein oder Cider, dargestellt, und enthält ausser der Essigsäure noch Aepfel- und Citronsäure, diejenigen Säuren, denen die Aepfel, so wie viele andere Früchte ihren säuerlichen Geschmack verdanken.

4. *Den Bier-, Malz- oder Getreideessig.* Er wird aus Getreide, d. h. aus einem gegohrnen Malzauszuge (Bier) bereitet, und enthält neben der Essigsäure noch fast alle Bestandtheile des Bieres, so phosphorsaure Salze, extractive Substanzen, Schleimzucker, Gummi.

In allen diesen Arten von Essig ist der den sauren Geschmack bewirkende Stoff ein- und derselbe, nämlich Essigsäure und nur in dem quantitativen Gehalt an letzterer, so wie in der Qualität und in der Quantität der ausserwesentlichen Bestandtheile finden Unterschiede statt. Die mehr oder weniger braune Farbe rührt entweder von aus den angewandten Materialien aufgenommenem Extractiv- oder Farbestoff her, oder sie wird künstlich durch geringen Zusatz von gebranntem Zucker hervorgebracht.

§ 3. *Bereitung.* Die Darstellung eines reinen zu allen pharmaceutischen Arbeiten tauglichen Essigs wird am zweckmässigsten folgendermaassen ausgeführt:

Man stellt in einem Lokale, welches entweder direct oder indirect zweckmässig erwärmt *) werden kann, ein eichenes Fass (oder nach Bedürfniss mehre), 5—6 Fuss hoch, oben $3\frac{1}{2}$, unten 3 Fuss weit, auf eine etwa 1 Fuss hohe Unterlage. 15 Zoll vom Boden des Fasses aufwärts befinden sich in der Peripherie eines horizontalen Kreises 16—24 runde Löcher von $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ Zoll Durchmesser in gleicher Entfernung von einander; sie dienen zum Einströmen der atmosphärischen Luft und sind etwas schräg von oben nach unten eingebohrt, damit die an den Wandungen des Fasses herablaufende Flüssigkeit nicht ausfliessen könne. Zum Ablassen des Essigs ist ein Zoll über dem Boden ein hölzerner Hahn angebracht. 5 Zoll vom obern Rand ist im Innern ein Reif von Buchenholz eingelegt, welcher genau an die Fasswände anschliesst, und worauf ein Einlegeboden von Eichenholz ruht, der von den Fasswänden etwa $\frac{1}{2}$ Zoll absteht, welcher Zwischenraum mit Werg ausgestopft wird. Im Einlegeboden sind 4—500 Löcher von 1 Linie Durchmesser gebohrt, jedes etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll vom anderen entfernt, und in einem jeden derselben ist der etwa 6—8 Zoll lange obere Theil eines ausgekörnten Kornhalms eingezogen, so dass die Aehre herausragt und die Löcher nur lose ausgefüllt werden; sind die Halme sehr dünn, so kann man auch 2—3 auf einmal einziehen. Diese Halme haben zum Zwecke, das Zusammenfliessen der aufgebossenen Flüssigkeit unterhalb des Bodens, wenn letzterer sich auf irgend eine Weise krumm gezogen

*) Die Erwärmung geschieht am zweckmässigsten durch einen von aussen zu heitzenden liegenden Zugofen mit doppeltem Rauchkanal. Derselbe kann von Backsteinen aufgeführt und mit Falzplatten von Gusseisen bedeckt sein. Nur die Feuerungsstätte muss mit Ziegelplatten, welche auf Stäben von Stabeisen ruhen, überdeckt sein. Dieser Ofen kann zugleich als Digerir- und Abdampfofen für Salze, welche keine riechende und scharfe Dünste geben, dienen. Auch das Wasser zum Nachgiessen wird in irdenen Töpfen auf demselben warm gemacht.

haben sollte, zu verhindern. Sie können entbehrt werden, wenn man denselben Zweck durch Aufnageln (mit hölzernen Nägeln) von sich in rechtem Winkel durchkreuzenden quadratischen Stäben auf der unteren Fläche des Einlegebodens, wodurch diese Fläche in quadratische Felder getheilt wird, zu erreichen sucht.

Ausserdem werden noch in demselben Einlegeboden in Form eines Dreiecks 3 grössere Löcher von etwa 2 Zoll Durchmesser gebohrt, und in jedes derselben ein 3—4 Zoll langes Glasrohr (etwa von einem abgesprungenen Retortenhalse) eingepasst, so dass dieselben sowohl über als unter dem Einlegeboden hervorragen. Der Einlegeboden selbst muss eine vollkommen wagerechte Lage haben, ebenfalls um das Zusammenfliessen der durchsickernden Flüssigkeit auf der unteren Seite des Bodens zu verhindern; unterhalb desselben ist eine Oeffnung in das Fass gebohrt, durch welche ein Thermometer eingesetzt werden kann, um die Temperatur zu beobachten.

Der ganze Zwischenraum zwischen dem unteren Boden und dem Einlegeboden wird mit Buchenholzhobelspännen angefüllt; das Fass (Essigbilder) selbst mit einem hölzernen Deckel, in dessen Mitte ein Loch für einen hölzernen Trichter eingebohrt ist, verschlossen, doch so, dass ein hinreichender offener Raum übrig bleibt, um der aus dem Fasse entweichenden, mehr- oder weniger entsauerstofften Luft als Ausgang zu dienen, und nun dessen Ansäuerung also ausgeführt.

Von 3 Eimern (180 Preuss. Quart) des reinsten und stärksten Essigs, welcher durch Zusatz von concentrirtem Essig so weit verstärkt worden, dass dessen Säuregehalt 14—15 Proc. beträgt; wird $\frac{1}{3}$ in irdenen Töpfen fast siedend heiss gemacht und durch den hölzernen Trichter in den Bilder gegossen, hierauf in ähnlicher Weise das 2^{te}, 3^{te} und 4^{te} Viertel; der am Boden angesammelte Essig wird durch den Hahn abgelassen, erwärmt, wieder aufgegossen und diese Operation so lange wiederholt, bis, bei einer äusseren Temperatur zwischen 18—20° R., die Temperatur in dem Bilder 30° R. zeigt, was gewöhnlich am dritten Abend erreicht ist. Nun wird der Essigbilder bis zum Niveau des Hahns vom Essig entleert, die Stärke desselben geprüft (vgl. § 4) und, falls sie weniger als 10 Proc. betragen sollte, durch Zusatz von concentrirtem Essig bis auf diesen Punkt gebracht, hierauf Abends 7 Uhr 45 Quart von diesem Essig, nachdem er bis auf 40° R. erhitzt, in das Fass zurückgegeben, dann 15 andere Quart mit ebensoviele Wasser von 50° R. und 1 $\frac{1}{2}$ Quart Weingeist von 80 $\frac{0}{10}$ Tr. gemischt, die Mischung ebenfalls aufgegossen und das Ganze bis zum andern Morgen früh 6 Uhr in Ruhe gelassen. Um diese Zeit werden aus dem Essigbilder 10 Quart Flüssigkeit abgelassen und wieder aufgegossen, und also alle Stunden bis Nachmittags 5 Uhr fortgefahren. Um diese Zeit wird zu den abgelassenen 10 Quart 3 Quart Weingeist von 80 Pr. zugesetzt, und ebenso um 6 und 7 Uhr. Nun verbleibt alles wieder in Ruhe bis zum nächsten Tage früh 6 Uhr, wo mit dem Ablassen und Wiederaufgiessen von Neuem begonnen und bis Abends 7 Uhr fortgefahren wird; um diese Zeit wird das Manöver des ersten Abends wiederholt, d. h. 15 Quart Essig abgelassen, mit eben soviel warmem Wasser gemischt, dazu 1 $\frac{1}{2}$ Q. Weingeist gesetzt und endlich das Ganze in den Bilder gegossen. Den nächsten oder

dritten Tag wird wie am ersten verfahren, am vierten endlich Abends 30 Quart fertigen Essig abgenommen, und nun der Cyclus von Neuem begonnen, so dass demnach ein Eimer des stärksten Essigs stets als Bestand im Bilder verbleibt und aus letzterem durch Aufwand von 30 Q. Wasser und 6 Quart Weingeist von 80% Tr. alle 4 Tage gegen 30 Q. Essig gewonnen werden.

Zum guten Fortgang der Operation ist es übrigens erforderlich, dass die Temperatur in dem Bilder früh Morgens beim Beginnen einer jeden täglichen Periode nie unter 28° R. sich befinde, der Gehalt des Essigs nicht unter 9 Proc. herabsinke, der Bilder einen reinen, stark und angenehm sauren Dunst aushauche und ein lebhaftes Zuströmen von atmosphärischer Luft in dasselbe stattfinde. Das erstere erkennt man mittelst des Thermometers, das zweite durch zeitweilige Prüfung, das dritte durch Hineinriechen in die Oeffnung, welche zum Einsetzen des Thermometers dient, das vierte endlich, indem man eine brennende Kerze an eine der untern Oeffnungen hält, wo dann bei gutem Luftzuge die Flamme in die Oeffnung gezogen wird.

Der nach dieser Methode gewonnene Essig ist farblos, von angenehmen Geruch und Geschmack enthält gegen 9 Proc. reine Essigsäure und ausserdem etwas unveränderten Weingeist, Aldehyd (§ 103) und Acetal (§ 103), ebenfalls zwei Oxydationsproducte des Weingeists, welche besonders bei unzureichendem Zuströmen von Sauerstoffgas entstehen, und deren Bildung beim Essigerzeugungsprozesse nicht selten so bedeutend wird, dass die Ausbeute an Essigsäure in gar keinem Verhältnisse zum Weingeistverbrauche steht. Die Anwesenheit dieser beiden Stoffe im Essig ist auch die Ursache, dass die durch Neutralisation des obigen farblosen Essigs gewonnene ebenfalls farblose Flüssigkeit beim Verdunsten sich so dunkel färbt. Neutralisirt man den Essig mit kohlen-saurem Kalk (Kreide), filtrirt, lässt bis auf die Hälfte verdunsten und zersetzt nun mit kohlen-saurem Kali, so erhält man eine fast ungefärbte Flüssigkeit, welche beim Verdunsten auch ein weit weniger gefärbtes Salz hinterlässt. Unterwirft man den frisch mit Kreide neutralisirten Essig vor dem Verdunsten der Destillation, so erhält man ein Destillat, welches durch freies Kali ebenfalls gebräunt wird. — Beim Lagern des Essigs in Fässern, welche nicht ganz damit angefüllt sind, geht das Aldehyd allmählig durch Absorption von Sauerstoff in Essigsäure über und der Essig wird stärker.

§ 4. *Prüfung.* Die gute Beschaffenheit eines Medicinalessigs bedingt

a) Klarheit, angenehmen Geruch und Geschmack;

b) einen Gehalt von mindestens $4\frac{1}{2}$ Proc. Essigsäure, was daran erkenntlich, dass 16 Theile davon hinreichen, um einen Theil wasserleeres (vollkommenen trockenes) kohlen-saures Kali zu neutralisiren. 100 Theile des letzteren bedürfen nämlich zur vollkommenen Neutralisation $74\frac{1}{2}$ wasserleere Essigsäure, folglich $74,25 : 100 = 4,5 : 60$.

Die Sättigung oder Neutralisation wird am besten folgendermaassen ausgeführt: man wägt oder misst in einem geräumigen Glase 2 Unzen von dem Essig ab, fügt von einer abgewogenen Menge in Wasser gelösten frisch geglühten kohlen-sauren Kalis (13 Theile davon auf 37 Theile Wasser) unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis ein mittelst des Glasstabes her-

ausgenommener Tropfen auf rothem Lakmuspapier eine bläuliche Färbung hervorzubringen anfängt, aber nicht mehr, und wägt hierauf, wieviel von der alkalischen Lösung verbraucht worden. — 50 Gran derselben entsprechen 1 Proc. reiner Essigsäure. Zur Neutralisation eines guten Medicinalessigs würden also 230 Gran von der Lösung (= 60 Gr. trockenem kohlen sauren Kali) erforderlich sein. Hätte man nur 205 Gran verbraucht, so würde der Essig nur $\frac{205}{50} = 4,1$ Proc. Essigsäure enthalten. Der Gebrauch von gelöstem Kali ist dem von trockenem vorzuziehen, weil eine solche Lösung in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden kann, ohne Veränderung zu erleiden, während das trockne Salz schnell Feuchtigkeit anzieht und in Folge dessen unzuverlässig wird.

Noch schneller, bequemer und nicht minder genau erforscht man übrigens die Stärke irgend eines Essigs auch auf folgende Weise.

Man füllt die graduirte Messröhre (vgl. Th. II. Apparate) genau bis zum hundertsten Theilstrich mit dem zu prüfenden Essig und bestimmt auf einer guten Tarirwage die hierzu erforderliche Gewichtsmenge in Granen, welche Bestimmung, wie sich von selbst versteht, nur ein für allemal zu geschehen braucht, da das spec. Gew. eines übrigens reinen Essigs keinen besonders wesentlichen Schwankungen unterworfen ist. Man misst andererseits 500 Grane oder 1 Volum von der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. Th. II. Reagentien) ab, färbt dieselbe durch einige Tropfen Lakmüstinctur blau und setzt nun dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von dem zu prüfenden Essig zu, bis die blaue Farbe anfängt in Roth zu nüanciren, liest nun ab, wie viel Volumtheile zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden sind und verwandelt diese durch Multiplication mit $\frac{x}{100}$, wo x die Gewichtsmenge der abgemessenen 100 Volumtheile des Essigs in Granen bedeutet, in Gewichtstheile. In diesen müssen aber 30 Grane Essigsäure enthalten gewesen sein, denn diese entsprechen dem in 1 Vol. von der acidimetrischen Flüssigkeit enthaltenen Ammoniak. Angenommen also, die 100 Volumtheile Essig hätten 900 Gran gewogen, und man habe zur Neutralisation, der acidimetrischen Flüssigkeit 73 Volumtheile also $73 \times \frac{900}{100} = 657$ Grane verbraucht, so muss der procentische Gehalt des geprüften Essigs an reiner Säure sein

$$\frac{30 \times 100}{657} = 4,56$$

oder in runder Zahl $4\frac{1}{2}$ Procent.

c) Abwesenheit jeder freien Mineralsäure, als Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, was folgendermaassen erforscht werden kann:

Prüfung auf Schwefelsäure. Diese Prüfung kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden: *a.* man verdünnt den Essig mit der zehnfachen Menge reinen Wasser und setzt dann aufgelösten salzsauren Baryt hinzu — eine Trübung, welche durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure nicht verschwindet, sondern sich zu einem Niederchläge sammelt, zeigt Schwefelsäure an.

Wollte man den Essig ohne vorherige Verdünnung mit Barytlösung prüfen, so würde in Folge des Gehalts eines jeden rohen Essigs an schwefelsauren Salzen und bei der Empfindlichkeit des genannten Reagens die beschriebene Reaction eintreten, ohne dass doch deshalb der Essig betrügerischer Weise verfälscht zu sein brauchte. Durch die Verdünnung wird bezweckt, dass die aus jener Ursache entstehende Reaction, wenn auch nicht ganz verhindert, doch mindestens sehr verzögert wird. Der Zusatz von etwas Salpetersäure zu der getrühten Flüssigkeit hat zur Absicht, die etwanige durch Gegenwart von weinsteinsäuren und citronsäuren Salzen in dem Essig verursachte Trübung durch Auflösung der gebildeten schwerlöslichen Barytsalze aufzuheben und so das Ergebniss der Reaction ausser allem Zweifel zu setzen.

β. Man lässt in einem Porcellanschälchen eine Portion des verdächtigen

Essigs bis auf etwa den achten Theil verdunsten, nimmt den Rückstand mit der öfachen Menge starkem Weingeist auf, filtrirt, vermischt das Filtrat mit gleichviel destillirtem Wasser, lässt den Weingeist an einem mässig warmen Orte verdunsten und prüft nun den wässrigen Rückstand mit aufgelöstem salpetersauren Baryt — eine beim Zusatze von etwas freier Salpetersäure nicht verschwindende Trübung setzt die Gegenwart von freier Schwefelsäure ausser Zweifel, indem hier die in jedem Essige vorhandenen kleinen Mengen von schwefelsauren Salzen in die weingeistige Lösung nicht übergegangen sind. — Wünscht man die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure dem Gewichte nach annähernd kennen zu lernen, so sammle man den gebildeten schwefelsauren Baryt auf einem Filter von feinem schwedischem Filtrirpapier, süsse ihn mit reinem Wasser aus, lässt trocken werden und glüht endlich das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Platintiegel auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Man wägt den Tiegel nach dem Erkalten und dividirt die Gewichtszunahme mit 2,375. Der Quotient entspricht dem Gehalte der dem Versuche unterworfenen Essigmenge an concentrirter Schwefelsäure. — *γ.* Man bedeckt ein Gefäss, worin Wasser siedet, mit einer weissen Untertasse, streicht etwas Zuckerlösung darauf, fügt nachdem diese eingetrocknet ist, einen Tropfen des zu prüfenden Essigs hinzu, und lässt bei derselben Temperatur verdunsten. Reiner Essig bewirkt keine Schwärzung; wenn sie aber erfolgt, so enthält der Essig freie Schwefelsäure. Diese von *Runge* angegebene Methode ist besonders in Haushaltungen leicht auszuführen. *δ.* Eine vierte Probe endlich, welche man dann anwenden kann, wenn es sich darum handelt, sehr geringe Mengen freier Schwefelsäure mit absoluter Gewissheit zu entdecken, ist folgende: man giesst in eine Porcellanschale etwa 1 Pfund des verdächtigen Essigs, lässt bis auf die Hälfte verdunsten und giesst den Rückstand vorsichtig in eine tubulirte Retorte von passender Grösse, deren Hals bis in die Wölbung der Vorlage reicht. Man destillirt aus dem Chlorcalciumbade bis zur Trockne, vermischt das Filtrat mit gleichviel reinem und guten Chlorwasser, lässt in einem Becherglase bis auf einen geringen Rückstand verdunsten und prüft nun diesen letztern mit aufgelöstem salzsauren Baryt — eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag kann unter solchen Verhältnissen nur entstehen, wenn der Essig Schwefelsäure enthielt, welche bei der Destillation bis zur Trockne durch die organischen Beimischungen des Essigs in schweflige Säure verwandelt wurde und als solche mit der Flüssigkeit überdestillirte. Durch das Chlorwasser wird die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt und Barytlösung giebt nun die erwähnte Reaction. Schwefelsaure Salze in dem Essige sind bei dieser Prüfung ohne Einfluss, da sie unverändert in dem trocknen Rückstande verbleiben.

Prüfung auf Salzsäure. α. Man verdünnt eine Probe des Essigs mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers und setzt zu der Mischung aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd — eine weisse Trübung, welche beim Zusatze etwas freier Salpetersäure nicht verschwindet, sondern sich zu einem käsigen Niederschlage bildet, zeigt die Anwesenheit von Salzsäure an.

Die vorherige Verdünnung des Essigs mit Wasser hat zum Zwecke, die Reaction, welche die in keinem rohen Essige fehlenden salzsauren Salze jedenfalls verursachen, unbedeutend zu machen, und so die Verwechslung derselben mit der durch freie Salzsäure hervorgerufenen zu verhindern. Denn die freie Salzsäure, wenn sie in betrügerischer Absicht dem Essige beigemischt ist, ist jedenfalls in solcher Menge vorhanden, dass sie auch nach solcher Verdünnung sehr bald die charakteristische Reaction, d. h. einen weissen, käsigen, in freier Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, veranlasst.

β. Wünscht man indess auch die kleinste Spur vorhandener freier Salzsäure unzweifelhaft zu ermitteln, so muss man in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung auf Schwefelsäure unter *δ* angegeben, eine Portion des auf die Hälfte verdunsteten Essigs der Destillation aus dem Chlorcalciumbade unterwerfen und das Destillat nun mit salpetersaurer Silberlösung prüfen — eine weisse, beim Zusatz von etwas freier Salpetersäure nicht verschwindende Trübung setzt die Anwesenheit von freier Salzsäure in dem Essige ausser allem Zweifel.

Prüfung auf Salpetersäure. *α.* Man färbt eine Portion des Essigs mit einigen Tropfen neutraler schwefelsaurer Indiglösung blau und erhitzt nun das Gemisch zum Kochen — bei vorhandener freier Salpetersäure verschwindet die blaue Farbe. — *β.* Man übergiesst auf einer weissen Untertasse einige weisse Federkielspähne mit etwas von dem zu prüfenden Essige, setzt die Tasse auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt die Flüssigkeit bei dieser Temperatur des siedenden Wassers eintrocknen — eine gelbe Färbung der Federkielspähne verräth die Anwesenheit der freien Salpetersäure. — *γ.* Man schüttet etwas fein geschlagenes Kupfer (Flittergold) in einen kleinen Kolben, welcher etwa 12 Unzen Wasser zu fassen vermag, giesst dann $\frac{1}{2}$ Pfund des verdächtigen Essigs hinzu, verschliesst den Kolben mit einem gut schliessenden durchbohrten Propfen, worin der kurze Schenkel einer zweiseitigen Gasleitungsröhre befestigt ist, setzt den Kolben in ein Chlorcalciumbad, senkt den längeren Schenkel der Röhre bis auf den Boden eines engen Cylinders, welcher zur Hälfte mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gefüllt ist, bringt endlich den Inhalt des Kolbens zum Kochen und erhält ihn dabei $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch: bei Anwesenheit von freier Salpetersäure entwickelt sich Stickoxydgas, welches von der Eisenoxydullösung absorbirt wird und dadurch eine dunkelbraune Färbung derselben veranlasst.

d. Abwesenheit jedes schädlichen Metalls: als Blei, Kupfer, Zink. — Um den Essig auf die eben genannten metallischen Verunreinigungen zu prüfen verfährt man am sichersten folgendermaassen: man leitet in 12 — 16 Unzen des verdächtigen Essigs, wozu man noch etwa $\frac{1}{2}$ Unze reine officinelle Salzsäure zugesetzt, Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorherrschen des Geruchs und lässt das Gefäss, lose mit Papier bedeckt, an einem mässig warmen Orte 2 — 12 Stunden stehen, je nachdem sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein Niederschlag einstellt. Ist nach Verlauf von 12 Stunden kein Niederschlag entstanden, so war der geprüfte Essig sicherlich frei von allen durch Schwefelwasserstoff aus sauren Flüssigkeiten fällbaren Metallen, somit auch von Blei und Kupfer, und man hat nur noch auf Zink nach der unten angegebenen Weise zu prüfen. Ist dagegen früher oder später ein Niederschlag entstanden, so sammle man diesen in einem Filter, süsse den Inhalt mit reinem Wasser aus, durchsteche darauf das Filter und spühle den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein untergestelltes Kölbchen; man lässt den Niederschlag sich setzen, giesst das überstehende Wasser, so viel als es angeht, ab, giesst dann etwas reine Salzsäure in das Kölbchen und lässt das Gemisch anhaltend sieden, bis fast alle Flüssigkeit verdampft ist. Man giesst hierauf etwas Wasser in den Kolben; lässt abermals sieden, giesst endlich auf ein Filter, süsst letzteres gut mit etwas reinem Wasser aus, und prüft nun das Filtrat portionweise auf:

Kupfer durch Zusatz einiger Tropfen aufgelösten Kaliumeisencyanürs: wenn das genannte Metall vorhanden ist, so entsteht in der Probe eine rüthliche Färbung und es lagert sich allmählich ein ähnlich gefärbter Niederschlag ab. Geschicht

dieses nicht, so war in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag kein Kupfer enthalten.

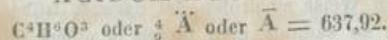
Blei durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure: bei Vorhandensein von Blei entsteht eine weisse Trübung und endlich ein weisser Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd); gegenfalls ist das genannte Metall nicht anwesend.

Um den Essig auf *Zink* zu prüfen muss man die mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängerte und von dem etwaigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit bis auf die Hälfte verdunsten, sodann mit einem Ueberschuss von Aetzammoniak versetzen, abermals filtriren, wenn hierbei eine Trübung eingetreten, und die ammoniakalische Flüssigkeit von Neuem mit Schwefelwasserstoffgas anschwängern — bleibt die Flüssigkeit klar, so ist jedenfalls kein Zink vorhanden, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung, und ein ähnlicher flockiger Niederschlag (Schwefelzink) lagert sich ab. Die völlige Ueberzeugung, dass dieser Niederschlag Schwefelzink sei, erlangt man, wenn man denselben auf einem Filter sammelt, mit Wasser aussüsst, hierauf in Salzsäure löst, und diese Lösung mit kohlensaurem Natron niederschlägt. Man erhält einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen für sich allein vorübergehend gelb, und beim Erhitzen mit Kobaltsolution dauernd grün wird.

e. Abwesenheit aller falschen Schärfe durch zugemischte Abkochungen scharfer Pflanzenstoffe (spanischem Pfeffer, Bertramwurzel, Senf- oder Paradieskörner, Seidelbast, Galgant, Ingwer) verursacht, um einem schwachen Essig einen starken Geschmack zu verleihen und dadurch den geringen Säuregehalt zu verlarven. Um eine solche Verfälschung zu entdecken hat man nur nöthig, den Essig mit einem geringen Uebermaas von gebrannter Magnesia zu erwärmen und sodann zu filtriren. Kostet man nun das Filtrat, so wird man keinen sauren Geschmack mehr wahrnehmen, wohl aber den brennenden scharfen, welchen der Essig durch den Zusatz der genannten Pflanzenstoffe erhalten, sofern eine solche Verfälschung stattgefunden. — Noch eine andere, schneller auszuführende, obwohl mehr oberflächliche Probe besteht darin, dass man mittelst eines Glasstabes etwas guten Essig auf die obere, verdächtigen aber auf die untere Lippe bringt. Der gute Essig wird an der Luft eintrocknen, ohne Hinterlassung eines Geschmacks, während der Geschmack des verfälschten noch fort dauert, wenn schon der Essig völlig verdunstet ist.

ACETUM PLUMBICUM v. PLUMBUM ACETICUM.

ACIDUM ACETICUM.



Synonymie. Acor aceticus, Acidum acetylicum. *Acide acétique.* Essigsäure.

§ 5. *Bildung und Zusammensetzung.* Die Essigsäure ist eine in der organischen Natur sehr verbreitete Säure, und wird im Essigbildungsprocess durch Oxydation des Weingeistes auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffes in grosser Menge künstlich erzeugt (§ 1.). Sie gehört zur Klasse der Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical, ist folglich eine organische Säure; das Radical selbst besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff und ist Acetyl genannt worden, sein Mg. entspricht der Formel C^2H^2 , in der Essigsäure ist es mit 3 Mg. Sauerstoff verbunden, daher die Formel dieser letzteren $C^2H^4O^2$, das Symbol = \bar{A} , das Mg. = 637,92, und die procentische Zusammensetzung

gleich 47,54 Kohlenstoff, 5,82 Wasserstoff und 46,64 Sauerstoff. In solchem wasserleeren Zustande kann aber die Essigsäure nicht dargestellt werden, sondern die höchst concentrirte Säure, wie sie durch Destillation von trocknen essigsauren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, enthält noch gegen 15 Proc. oder 1 Mg. Wasser $= \bar{A} + H^2O^*$, ist also Essigsäurehydrat, *Acetas hydricus*. — Das Acetyl ist bisjetzt noch nicht isolirt dargestellt worden, doch hat man noch einige Produkte kennen gelernt, welche ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach als niedere Oxydationsstufen dieses Radikals betrachtet werden können und daher die Namen unteracetylige und acetylige Säure (§ 103.) erhalten haben.

Man unterscheidet in den Officinen

§ 6. *Acidum aceticum concentratissimum s. glaciale.*

[*Acidum aceticum purum Ph. austr.*, *Acetum acerrimum seu radicale s. glaciale* (Eisessig). *Acetas hydricus seu Hydras aceticus* (Essigsäurehydrat) $= H^2O + \bar{A}$ oder $H^2O + C^2H^3O^2$].

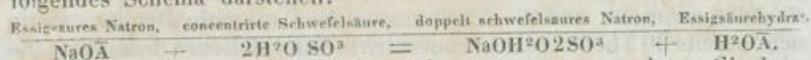
Bereitung. 10 Theile fein zerriebenes und vollkommen entwässertes essigsaures Natron (man lässt 18 Theile krystallisirtes essigsaures Natron in einem eisernen Kessel über gelindem Feuer in seinem Krystallwasser zerfließen, rührt mit einem eisernen Spatel fortdauernd um, bis alles wieder trocken geworden, ohne dabei das Feuer zu verstärken, lässt erkalten, pulvert das trockene Salz fein, und bringt es über Papier in Spahnsieben ausgebreitet in den Trockenofen; es wird nach vollkommener Austrocknung 10 Theile betragen) und 5 Theile grob gepulvertes vollkommen entwässertes Glaubersalz werden gut mit einander gemischt, und die Mischung in eine tubulirte Retorte, worin sich bereits 20 Theile höchst concentrirte Schwefelsäure befinden, allmählig und vorsichtig durch den Tubus eingetragen. Die Retorte muss mindestens so geräumig sein, dass sie das Anderthalbfache von den darin zu behandelnden Substanzen zu fassen vermag, und mit dem Halse bis in den Bauch der ebenfalls tubulirten Vorlage reichen. Die Fugen werden mit einem Teige von Mandelkleie verstrichen und dann mit nasser

*) Als *Dumas* Essigsäurehydrat der Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlichte aussetzte, beobachtete derselbe neben anderen Produkten (Salzsäure, Oxalsäure) die Entstehung eines in Bezug auf seine Zusammensetzung sehr merkwürdigen Körpers. Dieser entspricht nämlich genau den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2Cl^3O^2 + H^2O$, d. h. es ist Essigsäurehydrat, worin der Wasserstoff des Acetyls durch entsprechende Aequivalente Chlor ersetzt ist. *Dumas* nennt diesen Körper demgemäss Chloressigsäure oder Chloracetylsäure, und die Verbindungen desselben mit Basen, welche unter Ausscheidung des Hydratwassers entstehen, chloressigsäure oder chloracetylsäure Salze. Derselbe hat Verbindungen der Chloressigsäure (welche im Hydratzustande bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch starr erscheint, schwachen Geruch und äzenden Geschmack besitzt, in wässriger Lösung blaue Pflanzenfarben röthet, die Haut zerstört und Blasen ziehend wirkt) mit Ammoniak, Aethyl- und Methyloxyd, Kali und Silberoxyd dargestellt. — *Berzelius*, welcher eine solche Substitution des Wasserstoffs durch Chlor als mit ihrer verschiedenen elektrochemischen Natur unvereinbar, daher, als nicht richtig betrachtet, stellt eine von der vorhergehenden abweichende Ansicht von der chemischen Constitution der Chloressigsäure auf und erklärt dieselbe als eine Verbindung von Oxalsäure mit dem entsprechenden Chlorkohlenstoff also $= C^2Cl^3 + C^2O^2$. *Dumas* dagegen, derartige Substitutionen als fest begründet ansehend, bezeichnet die Erscheinung selbst im Allgemeinen mit dem Ausdrucke *Metalepsie*.

Blase verbunden. Der Tubus der Vorlage wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein Bruchstück von einer Thermometer- röhre gesteckt worden, um der sich ausdehnenden Luft einen Ausweg zu verschaffen. Nachdem Alles so vorgerichtet, wird die Retorte, worunter sich ungefähr ein Finger hoch Sand befindet, vollkommen mit Sand umgeben und bedeckt, indem man, um das Zurückfliessen des Sandes zu verhindern, den Rand der Kapelle durch einen Kranz von Lehm erhöht. Hierauf wird Feuer gegeben und damit so lange fort- gefahren, als noch etwas Flüssiges übergeht, ohne jedoch die Erhitzung bis zum Schmelzen des Retorteninhalts zu steigern. Sollte das Destillat, welches etwas über 8 Theile betragen wird, durch schwefelige Säure verunreinigt sein, was man daran erkennt, dass es durch Schwefel- wasserstoffwasser weiss getrübt wird, so muss es eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefässe mit etwas fein gepulvertem Braunstein digerirt und die klar abgessene Flüssigkeit in die wohlgereinigte und gut ausgetrocknete Retorte, worin man bereits etwa $\frac{1}{2}$ Pfund gepulvertes essigsäures Natron geschüttet, zurückgegeben und nach vorgelegter trockner Vorlage rectificirt werden.

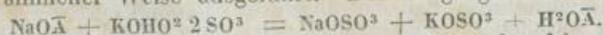
Bequemer, besonders in grösserem Maassstabe, lässt sich die eben be- schriebene Operation ausführen durch Anwendung eines kurzhalsigen Kol- bens mit passendem Helm, dessen Röhre durch ein zweckmässig gebo- genes Glasrohr verlängert wird, und geradezu durch einen durchbohrten Pfropfen in die zur Aufnahme der Säure bestimmte Flasche ausmündet.

Der Vorgang bei der eben beschriebenen Operation lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



Das in diesem Schema nicht aufgenommene wasserleere Glaubersalz, welches dem essigsäuren Natron zugemischt wird, hat zum Zwecke, das Eindringen der Schwefelsäure in das Salzpulver zu befördern und das Zusammenklumpen des Pulvers zu verhindern, und ebenso begünstigt auch der vorgeschriebene Ueberschuss an Schwefelsäure den Fort- gang der Operation sehr. Man kann anstatt des Glaubersalzes auch klein krystallisirtes schwefelsäures Kali anwenden, nur besteht dann der Rückstand aus einem Gemenge von saurem schwefelsäuren Kali und saurem schwefelsäuren Natron.

Wenn man nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe den Radicalessig durch Destillation eines Gemenges aus 2 Theilen trockenem sauren schwefelsäuren Kali und 1 Theile trockenem essigsäuren Natron bereitet, ist es nothwendig, die Materialien möglichst fein gepulvert, und innig gemischt anzuwenden, um das Brenzlichwerden zu verhüten; im Uebrigen wird die Destillation und ebenso auch die Rectification ganz in ähnlicher Weise ausgeführt. Der Vorgang ist



Die Vorschrift schreibt etwas mehr saures schwefelsäures Kali, als diesem Schema entspricht, vor, was aber nur zur Erleichterung der Operation beiträgt. — Bei der Rectification über etwas trockenem es- sigsäuren Natron wird der etwaige Salzsäuregehalt, aus dem vielleicht salzsäurehaltigen essigsäuren Natron herrührend, entfernt. Sollte übr-

gens das Destillat, in Folge nicht sorgfältiger Austrocknung der Materialien, sich nicht hinreichend concentrirt zeigen, so lässt sich dieser Uebelstand dadurch verbessern, dass man es von Neuem in eine kleine wohl gereinigte und ausgetrocknete Retorte giesst, und bei mässigem Feuer etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ abdestillirt; der Rückstand wird nun möglichst entwässert, das Ueberdestillirte dagegen um so wasserreicher sein.

Der Rückstand von der ersten Destillation aus saurem schwefelsaurem Natron bestehend, wird mit der doppelten Menge Wassers übergossen, durch Erwärmung aufgelöst, und die Lösung in ein glasiertes irdenes Gefäss gegossen, wo dann beim Erkalten Glaubersalz anschießt, welches nach Abguss der sauren Mutterlauge durch Enkrystallisation, nach Abstumpfung der noch anhängenden freien Säure mit kohlensaurem Natron, vollends gereinigt werden kann. Die oben erwähnte saure Mutterlauge kann gesammelt und bei hinlänglichem Vorrathe an Landwirthe zum Düngen der Felder abgelassen, oder auch zum Auflösen von Zink und Eisen Behufs der Bereitung von Oxyd benutzt werden. -- Der Rückstand, der bei Befolgung der von der österreichischen Pharmacopoe gegebenen Vorschrift gewonnen wird, kann durch Behandlung mit 3 Theilen kaltem Wasser in aufgelöst werdendes Glaubersalz und ungelöst zurückbleibendes schwefelsaures Kali getrennt werden.

Eigenschaften. Die concentrirte Essigsäure ist eine bei mittler Temperatur farblose, entzündliche Flüssigkeit von sehr scharfem sauren Geruch und Geschmack, besitzt bei $+15^{\circ}$ ein spec. Gewicht = 1,057, siedet bei $+120^{\circ}$ und erstarrt bei $+14^{\circ}$ in grossen blättrigen Krystallen, daher der Name Eisessig. Sie wird nur als Riechmittel und äusserlich als Reizmittel angewandt, so wie auch wegen ihrer Fähigkeit sich mit reinen ätherischen Oelen in jedem Verhältnisse mischen zu lassen, zur Bereitung von Acidum aceticum aromaticum. Sie enthält nahe 15 Proc. chemisch gebundenes Wasser, welches ohne Zersetzung der Säure daraus nicht entfernt werden kann, es sei denn, dass man es durch irgend eine fixe Base ersetzt, wodurch man aber ein essigsäures Salz erhält.

§ 7. *Acidum aceticum plus minusve concentratum.* In vielen Dispensatorien ist die concentrirte Essigsäure entweder nicht aufgenommen, oder es sind ausserdem noch mehrere Arten von grösserem Wassergehalt unter verschiedenen Namen vorgeschrieben, nämlich:

Acidum aceticum Ph. bor. In der Preussischen Pharmacopoe ist der Eisessig nicht aufgenommen, das Acidum aceticum Ph. Bor. ist minder concentrirt, besitzt dasselbe spec. Gewicht, wie der Eisessig, enthält aber über 62 Proc. Wasser, liefert kein homogenes Acidum aceticum aromaticum, da es wegen seines grossen Wassergehalts nur geringe Mengen von ätherischen Oelen aufzulösen vermag, und riecht auch weit schwächer.

Bereitung. Man giesst in einen kurzhalssigen Destillirkolben von passender Grösse eine erkaltete Mischung aus 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser, schüttet dann allmählig 15 Theile krystallisirtes essigsäures Natron hinzu, lutirt einen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine passende möglichst grosse Vorlage, am besten in einen Schwefelsäureballon ausmündet, umgiebt den Kolben bis an den Hals mit Sand und destillirt bei mässigem Feuer so lange, als sich noch Dämpfe in dem Helm condensiren. Das Destillat beträgt gegen 14 Theile und bedarf selten einer Rectification; nur wenn das angewandte essigsäure Natron kochsalzhaltig war, ist das Destillat ebenfalls salzsäurehaltig. Es muss in diesem Falle über etwas essigsäurem

Natron rectificirt werden. — Im Grossen wendet man am zweckmässigsten gusseiserne Gefässe an und zwar entweder liegende Cylinder, wie sie zur Destillation der Salpetersäure angewandt werden, oder blasenförmige Gefässe, die mit irdenen Helmen versehen werden. Das essigsaure Natron wird, wenn liegende Cylinder angewandt werden, zur Hälfte trocken, und die Säure unverdünnt angewandt, damit die Masse nicht zu dünnflüssig werde; nämlich auf $6\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Säure 9 Theile krystallisirtes und 5 Theile trocknes Salz. Das Destillat wird zur Entfernung der schwefeligen Säure mit einer Auflösung von essigsaurem Blei ausgefällt, klar abgegossen und aus Glasretorten mit vorgelegten irdenen Schwefelsäureballons ohne Lutirung rectificirt. Die gewonnene reine Säure kann nun mit destillirtem Wasser beliebig verdünnt werden.

Acidum aceticum concentratum s. Acetum destillatum concentratum Phr. Austr. Dieses Präparat besitzt ein spec. Gewicht von 1,030 und ist fast nur halb so stark, als das vorhergehende. Es kann in ähnlicher Weise bereitet und dann durch Zusatz von Wasser bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gewichte gebracht werden.

Acetum concentratum Ph. Bor. (*Acidum aceticum dilutum s. tenue, Spiritus Aceti dilutus, Acetum per frigus concentratum*). Man bereitete ehemals den concentrirten Essig, indem man guten Essig einer starken Frostkälte aussetzte; hierbei verwandelte sich ein grosser Theil des Wassers in Eis und der Essig concentrirte sich in dem Maasse. Zuletzt wurde der nicht weiter erstarrende Theil rectificirt.

Gegenwärtig bereitet man den concentrirten Essig am zweckmässigsten durch Verdünnen der nach der oben angegebenen Vorschrift bereiteten Essigsäure mit soviel Wasser, als zur Erzielung des vorgeschriebenen spec. Gewichts erforderlich ist.

Der concentrirte Essig der Preuss Pharmacopöe soll ein spec. Gewicht zwischen 1,035 und 1,045 besitzen, enthält demzufolge 80 und 75 Proc. Wasser und erfordert 0,33 bis 0,40 trocknes kohlen-saures Kali zur Neutralisation, ist demnach schwächer als *Acid. aceticum Ph. Bor.* aber stärker als *Acid. acetic. conc. Ph. austr.*

Acetum destillatum (*Acidum aceticum dilut. Ph. Austr.*) eine noch schwächere Essigsäure, welche man durch fractionirte*) Destillation von rohem Essig aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von Glas oder Porcellan erhält. Es ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von schwachsaurem Geruch und Geschmack, deren Säuregehalt geringer ist, als der des rohen Essigs, woraus sie dargestellt worden, weil bei der Destillation, wegen des höheren Siedepunkts der Essigsäure, eine wässrigere Flüssigkeit zuerst übergeht, und die Säure in der Blase sich concentrirt. Der Säuregehalt des destillirten Essigs muss mindestens so viel betragen, dass 24 Theile davon hinreichen 1 Theil trocknes kohlen-saures Kali zu neutralisiren, was ungefähr $3\frac{1}{2}$ Proc. Säure und einem spec. Gewichte = 1,005 = 1,006 bei 15° entspricht.

*) D. h. der zuerst übergehende Antheil des Destillats, welcher die flüchtigsten, ätherisch-geistigen Gemengtheile des Essigs enthält, wird für sich aufgefangen, und nur das Nachfolgende als *Acetum destillatum* aufbewahrt.

§ 8. *Erkennung und Prüfung der Essigsäure.* Man erkennt die Essigsäure durch den Geruch und daran, dass sie nach der Neutralisation mit kohlen-saurem Kali, beim Zutropfeln von Eisenchloridlösung (Lig. Ferri muriatici oxydati), welche fast bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, eine, je nach der Concentration der Säure, mehr oder minder dunkle braunrothe Farbe erhält. Von der sich ähnlich verhaltenden Ameisensäure unterscheidet sich die Essigsäure wesentlich dadurch, dass sie beim Erhitzen mit salpetersaurer Silber- oder Quecksilberlösung keine Reduction dieser Metalle veranlasst, wie dieses mit der Ameisensäure der Fall ist (§ 27.). Die gute Beschaffenheit giebt sich kund

a. durch die der Beschreibung nachkommenden physischen Eigenschaften und, respectiven Sättigungscapacität für kohlen-saures Kali, am besten die in § 4. beschriebene Lösung desselben. Am schnellsten erforscht man übrigens den Essigsäuregehalt irgend einer Essigsäure*) mit Hilfe der acidimetrischen Flüssigkeit (vgl. Th. II. Reagentien), indem man zu einem Volum derselben so lange von einer abgewogenen Portion der Säure zusetzt, bis die blaue Farbe in Roth nüancirt, dann die hierzu erforderlich gewesene Gewichtsmenge der Säure bestimmt und dafür 30 Gr. reinen Säuregehalt in Rechnung bringt. Der procentische Säuregehalt ergibt sich dann durch folgende Rechnung, worin x die zur Neutralisation der Probenflüssigkeit verbrauchte Säuremenge bezeichnet:

$$\frac{30 \times 100}{x}$$

b. durch Ungetrübtbleiben beim Zutropfeln von aufgelöstem salpetersauren Silber**) und salzsaurem Baryt, letzteres sowohl vor, als nach dem Zusatze von Chlorwasser. Eine erst nach dem Zusatze von Chlorwasser erfolgende Trübung verräth schwefelige Säure. (Vgl. Th. II. Reagentien).

c. Durch Abwesenheit von Salpetersäure, was man mittelst nachstehender Probe erkennt. Man giesst etwas concentrirte reine Schwefelsäure auf ein Uhr-glas, mischt dazu einige Tropfen des zu prüfenden Essigs, und dann einige Tropfen von einer concentrirten Eisenvitriollösung bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht alsbald eine rothe Färbung, gegenfalls bleibt die Mischung ungefärbt. Ebenso sind auch die Indig- und Federprobe (§ 4.) hier sehr zweckmässig anwendbar.

d. Durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum Schwefelwasserstoffwasser — eine dunkle Färbung würde eine Verunreinigung durch Metalle, eine weisse, eine Verunreinigung durch schweflige Säure verrathen; insofern sich diese letztere nämlich mit dem Schwefelwasserstoff wechselseitig in Wasser und niederfallenden Schwefel zersetzt.

§ 9. *Essigsäure Salze.* Die Essigsäure bildet mit den Basen neutrale, mit manchen auch basische Salze (Sales acctici, Acetates); in den

*) Der geringe Einfluss, welchen ein merklich abweichender Wassergehalt auf das spec. Gew. der Essigsäure ausübt, und andererseits das eigenthümliche Verhalten der Essigsäure zum Wasser machen es nämlich unmöglich, aus dem spec. Gew. derselben ihre relative Stärke zu erkennen. Die Erfahrung hat nämlich gelehrt, dass, wenn höchst concentrirte Essigsäure allmählig mit Wasser verdünnt wird, das spec. Gew. bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, so dass wie schon oben erwähnt (§ 7.), Essigsäure von 14 Proc. und von 62 Proc. Wassergehalt dasselbe spec. Gew. besitzen. Ein noch weiterer Zusatz von Wasser hat nur noch eine weitere Verminderung des spec. Gew. zur Folge.

**) In einem concentrirten Essig, welcher mit Anwendung einer salpetersäure-reichen Schwefelsäure bereitet war, fand ich eine merkliche Menge Blausäure vor.

ersteren beträgt der Sauerstoff der Säure stets das Dreifache vom Sauerstoff der Base, in den letzteren beträgt er entweder das anderthalbfache, oder ebensoviele oder endlich halbsoviele. Die neutralen essigsauren Salze sind mehr oder weniger leicht in Wasser und meistens auch in Weingeist löslich; durch Mineralsäuren und ebenso auch durch nichtflüchtige Pflanzensäuren werden sie unter Austreibung der Essigsäure zersetzt; in starker Hitze werden sie zerstört. Werden die essigsauren Salze mit alkalischer Basis der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt die darin enthaltene Essigsäure in Kohlensäure, welche mit der Base verbunden zurück bleibt, und in eine überdestillirende neutrale, ätherische Flüssigkeit, welche man Essiggeist, Essigalcohol, Aceton genannt hat, und deren Mischungsverhältniss der Formel C^3H^6O entspricht. Sie ist gewöhnlich mit mehr oder weniger brenzlichem Oele verunreinigt, dessen Ursprung auf ihrer eignen Zersetzung bei der mehr oder weniger hohen Temperatur beruht. Die essigsauren Salze, welche ein Schwermetall als Grundlage haben, gehen unter denselben Umständen ein Gemenge von Essigsäure, Kohlensäure und Essiggeist, während entweder Metalloxyd oder regulinisches Metall zurückbleibt. — Man erkennt die essigsauren Salze überdem leicht daran, dass sie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure den eigenthümlichen, stechend sauren Geruch der Essigsäure entwickeln und in aufgelöstem Zustande eine bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung eines Eisenoxydsalzes roth färben. Man darf übrigens nicht ausser Acht lassen, dass dieses letztere ausser den essigsauren Salzen, noch den in Wasser löslichen Jodmetallen und Schwefelcyanmetallen, den Ameisensäuren und mekonsauren Salzen zukommt.

ACIDUM BENZOICUM.

$C^{14}H^{10}O^3$ oder BzO oder Bz. = 1414,08.

Synonyme. Acidum benzoicum, Flores Benzoës s. benzoini, Sal acidum v. essentielle Benzoës. *Acide benzoïque.* Benzoësäure, Benzoylsäure, Benzoeblumen.

§. 10. *Vorkommen und Bereitung.* Diese organische Säure, deren säuerndes Element Sauerstoff, das gesäuerte aber ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetztes Radical (§. 141.) ist, kommt in mehreren vegetabilischen Produkten, besonders in den sogenannten natürlichen Balsamen, in grösster Menge aber im Benzoeharz fertig gebildet vor, tritt aber auch öfters als Entmischungsprodukt organischer Körper auf, so bei der Einwirkung der Luft auf ätherisches Mandelöl, bei der Zersetzung der Hippursäure, der Zimmtsäure und des Amygdalins durch oxydirende Substanzen u. s. w. Aus dem Benzoeharz kann sie sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege isolirt dargestellt werden. Die auf trockenem Wege durch Sublimation gewonnene Säure unterscheidet sich von der auf nassem Wege mittelst Weingeist ausgezogenen durch einen bedeutend grösseren Gehalt an empyreumatischem Oel, ist daher von stärkerem Geruch und mehr gefärbt. In einigen Dispensatorien, wie unter anderen in der Pharm. slesvico-holsatica, sind beide Praeparate aufgenommen.

a. *auf trockenem Wege.* Grobgepulvertes Benzoeharz wird für sich,

oder mit seinem gleichen Gewicht Sand gemengt, in einem runden Topf von Gusseisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht sehr hoch sind, ausgebreitet. Ueber die Oeffnung desselben wird ein Blatt lockeres Fliesspapier ausgespannt, die Ränder mit Kleister festgeklebt und nun ein aus dickem Papier geklebter Hut darüber gestellt, der an dem Rande des Topfes mit Bindfaden sorgfältig festgebunden ist. Der Topf wird nun auf Sand gestellt, der auf eine Eisenplatte ausgebreitet ist, unter welcher man ein schwaches Feuer 3—4 Stunden lang unterhält. Die Dämpfe der sublimirenden Benzoësäure gehen mit Leichtigkeit durch die Poren des Papiers und lagern sich in Krystallen in dem Hute an. Das über die Oeffnung des Topfes gespannte Papier verhindert das Zurückfallen der aufsublimirten Säure (*Mohr.*).

b. *auf nassem Wege.* Man löst gröblich gepulvertes Benzoëharz in drei Theilen Alcohol von 75 Proc., filtrirt die Lösung, wäscht den Rückstand noch mit einem Theile desselben Alcohols aus, versetzt die vermischten Flüssigkeiten unter fortwährendem Umrühren mit kohlen-saurem Natron, welches man in 8 Theilen Wasser aufgelöst und dazu noch zwei Theile Alcohol zugesetzt hat, bis zur gelinden alkalischen Reaction, giesst das Ganze in eine Destillirblase und zieht den Weingeist ab, man trennt hierauf die Lösung des benzoësauren Natrons vom abgeschiedenen Harze, wäscht letzteres noch mit etwas heissem Wasser aus, sättiget die Flüssigkeit genau mit verdünnter Schwefelsäure, lässt das hierdurch abgeschiedene Harz absetzen und giesst oder filtrirt ab. Man dampft die Flüssigkeit so weit ab, dass die Menge derselben der des angewandten Harzes gleichkommt, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure bis zum geringen Ueberschuss, sammelt die ausgeschiedene Säure auf Leinwand, wäscht mit kaltem Wasser aus, presst und trocknet. Die getrocknete Säure wird in einem gläsernen Kolben mit kurzem aber weitem Halse, worüber man einen Papierhut angebunden hat, aus dem Sandbade sublimirt. Man erhält 16—18 Proc. Säure von angenehmen Benzoëgeruch, je nach der Güte des angewandten Harzes; das ausgeschiedene Harz kann noch zweckmässig zu Räucherwerken benutzt werden.

§ 11. *Eigenschaften.* Die officinelle Benzoësäure erscheint in weissen, oder wenig gelblich gefärbten, voluminösen, schuppen- oder nadel-förmigen Krystallen, besitzt von den noch anhängenden öligen Theilen einen angenehmen Geruch nach Benzoë und einen süsslich-scharfen, brennenden Geschmack. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur in freier Luft unveränderlich, beim Erhitzen verflüchtigt sie sich bis auf eine geringe Spur Kohle vollständig in stark riechenden, zum Husten reizenden Dämpfen. Sie wird von 200 Theilen kaltem, 30 Theilen kochendem Wasser und 2 Theilen Weingeist aufgelöst, durch Kochen mit Salpetersäure wird sie unter Assimilation von Salpetersäurebestandtheilen in eine neue Säure verwandelt, welche in ihrem chemischen Verhalten so grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Benzoësäure darbietet, dass sie früher für unveränderte Benzoësäure gehalten wurde. *Mulder*, welcher zuerst ihre Verschiedenheit nachwies, hat sie Nitrobenzoësäure genannt. Durch Chlor wird die Benzoësäure nicht verändert, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie aufgelöst, beim Verdünnen mit Wasser aber unverändert abgeschieden. Mit wasserleerer

Schwefelsäure bildet sie eine eigenthümliche Doppelsäure, welche mit Baryt und Bleioxyd in Wasser lösliche Salze giebt. Die wasserleere Säure enthält in 100 Theilen 74,70 Kohlenstoff, 4,35 Wasserstoff und 20,95 Sauerstoff, ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^{14}H^{10}O^8$; die krystallisirte Säure enthält 1 Mg. oder 8 Proc. Wasser chemisch gebunden und ist demnach $H^2O B^3 = 1526,56$.

§ 12. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Benzoësäure leicht am Benzoëgeruche, welcher wohl einer absolut reinen, aber nicht einer zum arznei-lichen Gebrauche bestimmten Säure ganz abgehen darf. Von der Bernsteinsäure unterscheidet sie sich besonders durch die Krystallform, das dritthalbmal grössere Mischungsgewicht, die viel geringere Löslichkeit in Wasser und die Löslichkeit in heissem Terpenthinöl, aus welcher Lösung sie sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder abscheidet. — Die Reinheit giebt sich kund

a. durch das der oben gegebenen Beschreibung entsprechende äussere Ansehen;

b. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe und vollständige Auflöslichkeit in 3—4 Theilen kalten Weingeist's — ein Rückstand in dem einen oder dem andern Falle verräth beigemischte anorganische Substanzen.

c. Durch Nichterscheinen von Ammoniakdämpfen weder beim Uebergiessen mit Aetzkallilauge, noch beim Erhitzen mit 3 bis 4 Theilen ungelöschten Kalks in einer Glasröhre über der Weingeistlampe. Das Gegentheil würde im ersten Falle beigemischte Ammoniaksalze, im letzteren eine Verunreinigung mit Harubenzoesäure (Hippursäure), welche aus dem Harn grasfressender Thiere, besonders der Pferde (daher der Name) gewonnen wird und früher für identisch mit der Benzoësäure gehalten wurde, bezeugen.*)

§ 13. *Benzoësäure Salze.* In Verbindung mit Basen erzeugt die Benzoësäure die benzoësauren Salze (Sales benzoici, Benzoates), wovon keines in der Heilkunde Anwendung findet, nur das benzoësaure Ammonium ist in flüssiger Form unter dem Namen Liquor Ammonii benzoici als Heilmittel von *Harless* in Vorschlag gebracht worden. Uebrigens dürfte wohl bei ärztlicher Anwendung der Benzoësäure ihre Wirkung einige Modification erleiden, wenn sie gleichzeitig mit basischen Körpern, wie Magnesia, Zinkoxyd, verordnet wird. — Die Verbindungen, welche die Benzoësäure mit den Basen eingeht, sind üb-

*) Neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass genossene Benzoësäure zum grössten Theile sich im Harn wieder findet, aber nicht als Benzoësäure, sondern als Hippursäure, und es ist somit die Benzoësäure im lebenden Organismus eine innige Verbindung mit einer eigenthümlichen stickstoffhaltigen Substanz eingegangen, ohne dadurch eine Verminderung ihrer neutralisirenden Fähigkeit erlitten zu haben. Die Hippursäure ist $C^{14}H^{10}O^8 + C^4H^6N^2O^2$. Lässt man chemische Agentien darauf einwirken, welche die stickstoffhaltige Substanz zersetzen (z. B. Braunstein und Schwefelsäure), so wird die Benzoësäure mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder rein abgeschieden. Ob die Hippursäure im Harn der Herbivoren einen ähnlichen Ursprung habe, d. h. von dem Benzoësäuregehalt einiger Futterarten abstamme, lässt sich bis dahin weder verneinen noch bejahen. Ihr Vorkommen im Harn kleiner Kinder und zuweilen auch im diabetischen Harn, ohne vorherigen Genuss benzoësäurehaltiger Mittel beweist mindestens, dass sie sich auch ohne Dazwischenkunft von fertig gebildeter Benzoësäure erzeugen könne. Merkwürdig ist übrigens die Beobachtung, dass der Harn solcher Pferde, welche nicht angestrengt arbeiten, gewöhnlich Hippursäure enthalte, der Harn der Ackerpferde dagegen meistens nur Benzoësäure liefert.

rigens meistens in Wasser löslicher, als die reine Säure selbst; am unlöslichsten ist das benzoësaure Eisenoxyd. Die benzoësauren Alkalien sind auch im Weingeist löslich. In der Hitze werden sie zerstört, die mit alkalischer Basis hinterlassen kohlen-saure Verbindungen und liefern ausserdem eigenthümliche Entmischungsproducte. Unterwirft man z. B. Benzoëssäure mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat der trocknen Destillation, so zerfällt sie gänzlich in Kohlensäure, welche mit dem Kalk in Verbindung bleibt, und eine ätherisch-ölige überdestillirende Flüssigkeit, Benzol oder auch Benzin genannt, aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, und merkwürdig durch eine Reihe interessanter Verbindungen, zu deren Entstehung sie unter Einwirkung gewisser chemischer Agentien Anlass giebt, und deren Kenntniss wir besonders *Mitscherlich* verdanken.

ACIDUM BORICUM S. BORACICUM

$BO^3 = 436,20.$

Synonyme. Sal sedativum Hombergi, Sal volatile Vitrioli narcoticum. *Acide borique s. boracique.* Bor- oder Boraxsäure.

§ 14. *Vorkommen und Bereitung.* Die Boraxsäure aus Sauerstoff und Bor bestehend, ist nur im Mineralreich heimisch, und zwar kommt sie sowohl frei in einigen vulkanischen Seen Oberitaliens vor, als auch an Basen gebunden, so mit Natron im Tinkal oder rohen Borax, mit Kalk im Datolith und Botryolith, Verbindungen von borsau-rem Kalk mit kieselsaurem Kalk, aber mit abweichendem Wassergehalt, ferner mit Talkerde im Boracit. Sie wird gegenwärtig nur noch selten als Heilmittel angewandt, und zu diesem Behufe aus dem Borax (borsau-rem Natron) mittelst Schwefelsäure abgeschieden. Zu diesem Behufe löst man $15\frac{1}{2}$ Theil Borax in der dreifachen Menge heissen Wassers, setzt zu der heissen Auflösung behutsam und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 4 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu und lässt das Ganze vollständig erkalten. Man sammelt die herauskrystallisirte Säure auf ein Seihetuch, presst aus, zertheilt sie von Neuem in destillirtem Wasser und presst dann abermals aus. Die also gewaschene Säure löst man nun in 5 Theilen siedendem reinen Wasser, fügt dazu aufgelösten salpetersauren Baryt so lange, als noch eine Trübung stattfindet, filtrirt heiss, lässt erkalten, sammelt die Krystalle auf einem Seihetuche, lässt gut abtropfen und trocknet sie endlich zwischen Fliesspapier; die sämtlichen Mutterlaugen können zur Trockne abgedampft, der Salzrückstand dann zu Pulver zerrieben und mit Weingeist ausgezogen werden. Der Vorgang bei der obigen Zer- setzung ist folgender;

kryst. Borax	concent. Schwefels.	Glaubersalz	kryst. Borsäure
$Na O 2 BO^2 + 10 HO^2$	$+ H^2O SO^3$	$= Na O SO^3 10 H^2O$	$+ 2 (BO^3 3H^2O)$

Durch den salpetersauren Baryt wird die letzte Spur anhängender Schwefelsäure, welche sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen lässt, in Form von schwefelsaurem Baryt niedergeschlagen. Die Salpetersäure bleibt in der Mutterlauge.

§ 15. *Eigenschaften.* Die Boraxsäure krystallisirt in weissen, fettglänzenden Schuppen, ist geruch- und fast geschmacklos, in 20 Th. kaltem, 4 Theilen heissem Wasser und in 5 Theilen Alcohol löslich; die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, besitzt aber auch gleichzeitig die Eigenthümlichkeit, ähnlich den Alcalien, Curcumapapier zu bräunen, erleidet sonst durch kein Reagens eine Fällung. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich gleichzeitig mit den Wasserdämpfen viel Säure, welche sich in Gestalt von äusserst zarten, mit Regenbogenfarben spielenden Schuppen auf die umgebenden kalten Körper ablagert. Die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Farbe, was für die Borsäure sehr charakteristisch ist.

Die wasserleere Säure besteht in 100 Theilen aus 31,19 Bor, und 68,81 Sauerstoff; ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel BO^2 ; die krystallisirte Säure enthält 3 Mg. oder 43,63 Proc. Wasser, wovon die Hälfte bei $+100^\circ$ entweicht, die andere Hälfte aber erst durch Glühen entfernt werden kann; sie schmilzt dann zu einem wasserhellen Glase, ohne sich zu verflüchtigen. — Sie wirkt weder ätzend noch giftig.

§ 16. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Borsäure leicht am äusseren Ansehen, der Auflöslichkeit in Weingeist und der grünen Flamme der brennenden Auflösung. Die gute Beschaffenheit ergibt sich

a. aus den der oben gegebenen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften.

b. aus der vollständigen Löslichkeit in 5 bis 6 Theilen Alcohol, und

c. aus dem Ungetrübtbleiben der wässrigen Auflösung beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser, mit Silber- und Barytsolution.

§ 17. *Borsaure Salze.* In Vereinigung mit Basen bildet die Borsäure die borsäuren Salze (*Sales borici, Borates*), welche fast ohne Ausnahme mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind, und auf nassem Wege durch die meisten Säuren zerlegt werden, während auf trockenem Wege, wegen der Feuerbeständigkeit der Borsäure, das Gegentheil stattfindet. — Die neutralen borsäuren Salze, von denen nur das Natronsalz unter dem Namen Borax officinell ist, sind so zusammengesetzt, dass der Sauerstoffgehalt der Säure das dreifache vom Sauerstoffgehalt der Base beträgt; die Salze mit alkalischer Basis reagiren alkalisch, und können im Allgemeinen daran erkannt werden, dass Schwefelsäure aus ihrer concentrirten Lösung die Säure in Gestalt krystallinischer Schuppen niederschlägt, und ausserdem, dass sie die Flamme des Alcohol grün färben, wenn sie in trockenem Zustande mit Schwefelsäure, darauf mit Alcohol übergossen werden, und letzterer unter Umrühren des Gemisches entzündet wird.

ACIDUM CARBONICUM.



Synonyme: Acidum aëreum s. cretaceum, Aër fixus, Spiritus sylvestris. *Acide carbonique, Air fixe.* Kohlensäure, fixe Luft.

§ 18. *Vorkommen und Bildung.* Die Kohlensäure ist eine Verbindung des Kohlenstoffs mit der grössten Menge Sauerstoff und

besteht in 100 Theilen aus 27,65 Kohlenstoff und 72,35 Sauerstoff. Sie kommt in der Natur in grosser Menge fertig gebildet vor, theils frei, z. B. in Mineralwässern, in der Luft, von der sie indess nur höchstens $\frac{1}{1000}$ ausmacht, theils gebunden in den kohlensauren Salzen. Sie ist ferner das Product vieler Verbrennungs- und Gährungsprozesse, besonders aber des Athmens der animalischen Wesen, so enthält die vom Menschen ausgeathmete Luft 3—5 Proc. Kohlensäure. Künstlich kann man die Kohlensäure aus allen kohlensauren Salzen entwickeln, durch Uebergiessen derselben mit einer stärkeren Säure, am besten verdünnter Schwefelsäure. Im Kleinen und zu chemischen Versuchen kann man auch die Kohlensäure durch Erhitzen von doppelt-kohlensaurem Natron in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe entwickeln. 100 Grane dieses Salzes liefern gegen $26\frac{1}{2}$ Grane oder nahe 48 Kubikzoll Kohlensäuregas, als Rückstand bleibt einfach kohlensaures Salz zurück.

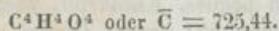
Wünscht man zu irgend einem Zwecke, z. B. zur Sättigung von kohlensaurem Kali, einen fortdauernden Strom Kohlensäuregases zu unterhalten, so verfährt man am besten folgendermaassen: man löse 2—3 Pfund gewöhnlichen Zucker in 12—18 Pfund lauwarmen Wasser auf, setze der Auflösung, wenn sie warm ist, $\frac{1}{4}$ Pf. gute Bierhefe zu, und lasse das Ganze in einer mit einem Gasleitungsrohre versehenen grossen Flasche, welche von der Flüssigkeit nur bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Raumes gefüllt sein darf, an einem warmen Orte stehen. Nach kurzer Zeit beginnt die Gährung, und mit ihr die Entwicklung der Kohlensäure, welche 24—36 Stunden fort dauert. 1 Pfund Zucker liefert gegen 15 Loth Kohlensäure (vgl. § 533.).

§ 19. *Eigenschaften.* Die Kohlensäure erscheint unter gewöhnlichen Verhältnissen als ein farbloses Gas von stechend-säuerlichem Geruch und Geschmack; es ist anderthalbmal schwerer als die atmosphärische Luft (ein preuss. Kubikzoll wiegt 0,035398 Grammen, und 100 Kubikzolle wiegen $58\frac{1}{3}$ preuss. Grane), und kann durch starke Erkältung, verbunden mit heftigem Drucke, zu einer Flüssigkeit condensirt werden, welche nach aufgehobenem Drucke durch ihre Verflüchtigung eine so hohe Kälte (-90°C) erzeugt, dass ein Theil der Säure sogar in den starren Zustand übergeht. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke ungefähr sein gleiches Volum Kohlensäuregas auf, unter starkem Drucke aber wohl das 5—6fache vom Gewicht des bei gewöhnlichem Luftdrucke absorbirten Gasvolums, insofern nämlich das Volum unverändert, dessen Gewicht aber im Verhältniss mit dem Drucke zunimmt. Die Auflösung schmeckt stechend säuerlich, röthet nur vorübergehend Lakmuspapier, perlt beim Ausgiessen oder beim Hineinwerfen eines Stückchen Zuckers und bringt in Kalk- und Bleiwasser eine weisse Trübung hervor. An der Luft entweicht die Kohlensäure in dem Maasse, als die Flüssigkeit atmosphärische Luft absorhirt und zwar für jeden Kubikzoll aufgenommener Luft 20 Kubikzoll Kohlensäuregas, woraus die Regel hervorgeht, dass, wenn man Wasser mit Kohlensäuregas anschwängern will, letzteres möglichst frei von atmosphärischer Luft sein muss.

Das Kohlensäuregas ist an und für sich kein Gift, und kann dem Volum nach $\frac{1}{30}$ der atmosphärischen Luft ausmachen, ohne dieser plötzliche lebensgefährdende Wirkungen mitzutheilen. Ein Kohlen säuregehalt von 7—8 Proc. macht die Luft jedoch zur Unterhaltung des Lebens unfähig, erregt Schwindel und Betäubung, endlich den Tod. Brennende Körper verlöschen in solcher Luft.

§ 20. *Kohlensaure Salze.* Die Kohlensäure verbindet sich mit den meisten oxydirten Basen zu Salzen (Sales carbonici, Carbonates), von denen nur diejenigen, welche ein Alkali zur Basis haben, in Wasser löslich sind; doch werden viele in Wasser sonst unlösliche kohlensaure Salze durch ein Uebermaass von Kohlensäure löslich gemacht, daher auch der Gehalt vieler Quellwässer an kohlensaurer Kalk- und Talkerde, kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul. Beim Aufkochen des Wassers entweicht die auflösende Kohlensäure, und jene aufgelösten Stoffe fallen nieder, und bilden den sogenannten Kessel- oder Pfannenstein, im gewöhnlichen Leben sonderbarer Weise auch Salpeter genannt. Die kohlensauren Alkalien sind entweder sauer oder neutral; die sauren kohlensauren alkalischen Salze (Alkalia carbonica acidula s. perfecta saturata) unterscheiden sich von den neutralen durch den kaum merklichen alkalischen Geschmack und durch ihre Wirkungslosigkeit auf geröthetes Lakmuspapier, und gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, worin die gewöhnlichen milden Alkalien eine weisse Trübung bewirken. Im Allgemeinen können aber die kohlensauren Salze, sowohl die in Wasser löslichen, als die unlöslichen, daran erkannt werden, dass sie beim Eintragen in Salzsäure stark aufbrausen, und ein Gas entwickeln, welches in Kalkwasser eine weisse Trübung und einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt.

ACIDUM CITRICUM.



Synonyme. Acidum Citri s. Limonum. *Acide citrique.* Citronsäure.

§ 21. *Vorkommen und Eigenschaften.* Die Citronsäure, aus Sauerstoff und einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale zusammengesetzt, ist im Pflanzenreiche zu Hause und findet sich in verschiedenen Pflanzensäften, besonders aber in reichlichster Menge im Saft der Citronen vor, daher man sich auch vorzugsweise dieser zur Isolirung der Citronsäure bedient. Die Citronsäure giebt durch freiwilliges Verdunsten der Auflösung, farb- und geruchlose wasserhelle Krystalle (dem 2 und 2gliedrigen System angehörig), welche 17 Proc. Wasser enthalten, sich an der Luft nicht verändern, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, wird durch Gypslösung nicht getrübt, und durch Kalkwasser nur dann, wenn sie mit einem bedeutenden Ueberschusse desselben versetzt und die Mischung erhitzt wird. Beim Erkalten löst sich der gröste Theil des Niederschlages wieder auf *).

*) Durch gelindes Schmelzen bis zum Erscheinen von brenzlichen Producten, wird die Citronsäure in Wasser und in eine Säure verwandelt, welche Citridie-

§ 22. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Citronensäure rücksichtlich ihrer Individualität und ihrer Reinheit am nachstehenden physischen und chemischen Verhalten:

a. Der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen, starke Acidität, Leichtlöslichkeit in Wasser und Weingeist, und Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe.

b. Indifferenz der wässrigen Lösung gegen verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Kalk und salzsaurem Baryt und gegen eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali. — Das Gegentheil würde bei ersterem Reagens auf Oxalsäure, bei dem zweiten auf Schwefelsäure, bei dem dritten auf Weinsteinensäure deuten.

c. Indifferenz der wässrigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser.

§ 23. *Citronsaure Salze.* In Vereinigung mit Basen erzeugt die Citronensäure die citronsauren Salzen (*Sales citrici, Citrates*), wovon nur diejenigen, welche ein Alkali, Eisen, oder, bei einem kleinen Ueberschuss an Säure, auch Talkerde zur Basis haben, in Wasser leicht löslich sind. Die citronsauren Alkalien bringen in den Auflösungen der meisten Salze mit erdiger und metallischer Basis Niederschläge von schwerlöslichen citronsauren Salzen hervor. Von den weinsteinsauren Salzen sind die citronsauren besonders darin unterschieden, dass aufgelöstes saures schwefelsaures Kali in ihren etwas concentrirten Lösungen keinen krystallinischen Niederschlag erzeugt. — Als Heilmittel waren ehemals das citronsaure Kali (*Kali citratum*), der citronsaure Kalk (*Conchae citratae*) und das citronsaure Eisenoxydul, sämmtlich im unreinen Zustande, d. h. mit anderweitigen, besonders schleimigen, Bestandtheilen des Citronsaftes vermenget, officinell, gewöhnlicher ist jetzt und auch vorzuziehen die extemporale Bereitung des ersteren Mittels durch Neutralisation von frischem Citronensaft mit kohlenensaurem Alkali. Eine Unze Citronsaft erfordert im Durchschnitt zwei Scrupel kohlenensaures Kali, doppelt soviel krystallisirtes kohlensaures Natron und halb so viel kohlensaure Magnesia zur Sättigung.

§ 24. *Anomale Verhältnisse der Citronensäure.* Die Citronensäure bietet in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Wasser und den basischen Metalloxyden merkwürdige Anomalien dar, deren nähere Erforschung eine neue Epoche in der Theorie der chemischen Constitution der organischen Säuren im Allgemeinen bezeichnet, welche daher von zu allgemeinem wissenschaftlichen Interesse sind, als dass sie hier ganz mit Stillschweigen übergangen werden könnten. a. Lässt man eine bei +100° gesättigte Auflösung von Citronensäure erkalten, so bilden sich beim Abkühlen der Lauge Krystalle von schwer bestimmbarer Form, welche in der Temperatur des siedenden Wassers nichts an Gewicht verlieren, und deren elementare Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^6O^5$ oder $C^4H^4O^4 + H^2O$ entspricht. Wird die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge, oder überhaupt jede andere kalt bereitete Citronensäurelösung der Selbstverdunstung überlassen, so bilden sich darin die regelmässigen Krystalle der käuflichen Citronensäure,

säure genannt worden ist; sie ist dieselbe Säure, welche auch wegen ihres natürlichen Vorkommens in *Aconitum Napellus* den Namen Aconitsäure erhalten hat; sie besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die Equisetsäure (vgl. § 41. Anm.). Manches *Aconitum* ist so reich an aconitsaurem Kalk, dass seine Menge dem Gewichte nach so viel als der in Wasser lösliche Theil des Extracts beträgt. Nach der Behandlung des Extracts mit Wasser bleibt dieses Salz zurück.

deren Zusammensetzung mit Zugrundlegung der bisherigen Formel für die wasserleere Säure = $C^4H^4O^4 + 1\frac{1}{2} H^2O$ ist; in der Temperatur des kochenden Wassers verlieren diese Krystalle 9,4 Procent oder $\frac{2}{3}$ MG. Wasser, so dass die rückständige Säure nur $C^4H^4O^4 + \frac{2}{3} H^2O$ ist. *b.* Wird eine Auflösung von Citronensäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt und die Auflösung in trockner Luft der freiwilligen Verdampfung überlassen, so bilden sich grosse regelmässige Krystalle von $NaO + C^4H^4O^4 + 3\frac{1}{2} H^2O$; bei $+100^\circ$ verlieren diese Krystalle $17\frac{1}{2}$ Proc., oder 2 $\frac{1}{2}$ MG. Wasser, der Rückstand ist demnach $NaO + C^4H^4O^4 + H^2O$; bei einer Temperatur von 190 bis 200° verliert dieser Rückstand abermals 10 Proc. oder 1 $\frac{1}{2}$ MG. Wasser, also $\frac{1}{3}$ MG. mehr als nach der obigen Formel für die wasserleere Citronensäure darin enthalten sein kann. Beim Auflösen in Wasser und abermaligem Verdampfen wird das ursprüngliche Salz unverändert wieder gewonnen. *c.* Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von citronensaurem Natron vermischt so entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag, welcher unter $+16^\circ$ gewaschen und getrocknet, entsprechend den Verhältnissen $AgO + C^4H^4O^4$ zusammengesetzt ist; darüber hinaus erwärmt aber $\frac{1}{3}$ MG. Wasser, welches der Theorie nach nicht darin enthalten ist, verliert.

Diese mit der bisherigen Formel für die Citronensäure unvereinbaren Verhältnisse erklärt *Berzelius* folgendermaassen: die Citronensäure existirt in zwei polymerischen (§ 32) Varietäten, nämlich als $C^4H^4O^4$ und $C^6H^6O^6$, welche unter gewissen Verhältnissen leicht in einander übergehen, sich demnach auch als metamerische (§ 32) Varietäten verhalten. Die durch Abkühlung krystallisirte Säure ist $C^4H^4O^4 + H^2O$, die durch Verdunsten gewonnenen Krystalle sind $C^6H^6O^6 + 2 H^2O$, von welchem Wasser die Hälfte Hydratwasser, die andere Hälfte Krystallisationswasser ist, welches bei $+100^\circ$ entweicht. Das krystallisirte Natronsalz ist $3(NaOC^4H^4O^4) + 10 H^2O$, das bei $+100^\circ$ getrocknete ist $NaOC^4H^4O^4 + H^2O$, das bis $+200^\circ$ erhitzte endlich ist nicht mehr unverändertes citronsaures Natron allein, sondern $2(NaOC^4H^4O^4) + NaOC^6H^6O^6$, d. h. ein Gemeng oder wahrscheinlicher eine Verbindung von 2 MG citronsaurem Natron mit 1 MG. citridiesaurem (aconitsaurem) (§ 21 Anm.) Natron. Beim Auflösen in Wasser geht letzteres unter diesen Verhältnissen durch Assimilation von Wasserbestandtheilen (H^2O) wieder in citronsaures Natron über, daher man beim Abdampfen der Auflösung nur dieses erhält. Behandelt man aber das erhitzte Salz mit heissem Alcohol, so wird von letzterem wirklich citridiesaures (aconitsaures) Natron daraus aufgenommen. Das über $+16^\circ$ erwärmte Silbersalz ist vermuthungsweise eine ähnliche Mischung.

Eine hiervon abweichende, mehr durchgreifende, d. h. die Erklärung ähnlicher, bei andern organischen Säuren vorkommender Verhältnisse gleichzeitig umfassende, Aetiologie hat *Liebig* durch seine neue Theorie von der chemischen Constitution der organischen Säuren gegeben. Derselbe theilt nämlich die organischen Säuren in mehrere Klassen, nämlich in ein-, zwei-, drei- und polybasische Säuren. a) Einbasische Säuren sind solche, die in den neutralsten Verbindungen, welche sie mit Basen eingehen, 1 Aequiv. Basis aufnehmen, wodurch 1 MG. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden wird. Die so gebildeten neutralen Salze verbinden sich zum Theil mit anderen derselben Art zu Doppelsalzen, oder mit dem Hydrate derselben Säure zu sauren Salzen. Diese letzteren zerlegen sich beim Zusammenbringen mit löslichen Basen in zwei oder mehrere neutrale Salze, die sich durch Krystallisation von einander trennen lassen, im Falle sie ungleich löslich, oder mit einander nicht isomorph sind. Dieselben neutralen Salze können

noch 1, 2 oder mehrere Aequiv. Basis aufnehmen, wodurch basische Salze entstehen, deren Bildung jedoch die Ausscheidung keiner grössern Menge Wasser aus der Säure nach sich zieht, als durch Verbindung dieser letztern mit 1 Aequiv. Base der Fall ist. Derartige Säuren sind unter andern die Essigsäure und die Ameisensäure. b) Zweibasische Säuren sind diejenigen, welche in ihren neutralen Verbindungen 2 Aequiv. Base aufnehmen, wodurch zwei Aequiv. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden werden. Diese zwei Aequivalente Basis können sein 2 Aequiv. eines und desselben Metalloxyds, oder zweier Metalloxyde, oder 1 Aequiv. Metalloxyd und 1 Aequiv. Wasser. Im letztern Falle ist die Verbindung ein saures Salz. Zweibasische Säuren sind z. B. die Weinsäure $C^2H^2O^{10} + 2H^2O$ und die Gallussäure $C^7H^2O^3 + 2H^2O$. c) Die dreibasischen Säuren nehmen in ihren neutralen Verbindungen 3 Aequiv. Basis auf, welche ein einziges metallisches Element, oder zwei oder drei verschiedene zur Grundlage haben, wodurch 3 Aequiv. Hydratwasser aus der Säure abgeschieden werden; sie bilden zwei Arten von sauren Salzen, je nachdem nämlich 1 oder 2 Aequiv. metallischer Basis durch 1 oder 2 Aequiv. Wasser ersetzt sind. Zu den dreibasischen Säuren gehört nun nach *Liebig* auch die Citronensäure, deren chemische Constitution in ihren verschiedenen oben erörterten Zuständen er durch nachstehende Formeln darstellt:

A. Formel der Säure in dem Silbersatz und dem bis $+ 200^\circ$ erhitzten Natronsalze: $C^{12}H^{10}O^{11} = \bar{C}i$.

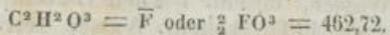
B. Formel der bei 100° getrockneten Säure D.: $C^{12}H^{10}O^{11} + 3H^2O. = \bar{C}i + 3H^2O$.

C. Formel der durch Abkühlung krystallisirten Säure $C^{12}H^{10}O^{11} + 3H^2O + Aq.$ (d. h. Krystallwasser).

D. Formel der bei 16° durch Verdunsten krystallisirten Säure: $C^{12}H^{10}O^{11} + 3H^2O + 2Aq.$

d) Zu den polybasischen Säuren endlich würde die in § 41. (Anm.) erwähnte Zuckersäure gehören, deren chemische Constitution nach der gründlichen Untersuchung von *Thaulow* den Verhältnissen $C^{12}H^{10}O^{11} + 5H^2O$ entspricht, welches Wasser theilweis oder auch ganz durch entsprechende Aequivalente eines basischen Metalloxyds abgeschieden werden kann.

ACIDUM FORMICUM.



Synonyme. Acidum formylicum. Acide formique. Ameisensäure.

§ 25. *Vorkommen und Bereitung.* Die Ameisensäure, welche bei vielen chemischen Processen als Product auftritt, ist in den Ameisen fertig gebildet enthalten, und als Bestandtheil eines früher mehr als gegenwärtig geschätzten Heilmittels, des Ameisenspiritus (Spiritus Formicarum^{*)}, von einigem pharmakologischen Interesse. Wenn die

^{*)} Dass dieses Heilmittel an seinem früheren Ruf verloren, mag wohl die jetzt übliche Bereitungsmethode, nach welcher ein nur Spuren von Ameisensäure haltendes Präparat gewonnen wird, zum Theil Schuld sein. Ein kräftiges Mittel erhält man, wenn man zwei Theile frische Ameisen mit gleichviel kochendem Wasser übergiesst, das Ganze in einem Mörser zerstösst, dazu noch zwei Theile Wasser zusetzt, hierauf aus gläsernem Destillirapparate im Chlorcalciumbade zwei Theile abdestillirt, und dieses stark saure Destillat mit gleichviel alkoholisirtem Weingeist mischt.

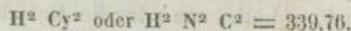
Ameisen durch Uebergiessen mit kochendem Wasser getödtet, mit demselben Wasser zerstoßen, und dann der Destillation unterworfen werden, so erhält man ein saures Destillat, welches die Ameisensäure in stark mit Wasser verdünntem Zustande, und ausserdem noch ein flüchtiges Oel enthält. Bequemer und in grösserer Menge erhält man jedoch dieselbe Säure durch Destillation von organisch-vegetabilischen Stoffen, als Zucker, Stärkemehl, Weinsteinensäure mit oxydirenden Substanzen und verdünnter Schwefelsäure in angemessenen Verhältnissen. Zu diesem Behufe kann man nach der einen oder der anderen der beiden folgenden Methoden verfahren. a) Man giesst in ein passendes Becherglas eine Auflösung von 1 Theil Weinsteinensäure in 2 Theilen Wasser und eine erkaltete Mischung aus $2\frac{1}{2}$ concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser, stellt das Becherglas in ein Gefäss mit kaltem Wasser, und hängt einen durchlöcheren porcellanen Filtrirtrichter so hinein, dass derselbe etwa 1 Zoll in die Flüssigkeit taucht, schüttet 2 Theile grob krystallisirtes doppel-chromsaures Kali in den Trichter, und lässt nun das Ganze bis zur vollständigen Auflösung des chromsauren Salzes stehen. Sobald diese erfolgt ist, giesst man die Mischung in eine tubulirte Retorte, und destillirt etwa sechs Theile Flüssigkeit ab. Der Rückstand in der Retorte ist schwefelsaures Chromoxyd-Kali, welches durch die Erwärmung zum Theil unkrystallinisch (amorph) geworden; ein kleiner Theil davon wird sich schon in dem Digestionsgefässe in Form von sehr deutlich ausgebildeten Oktaedern (Chromalaun) ausgeschieden haben. Man kann übrigens zu dieser Bereitung der Ameisensäure auch die schwefelsäurehaltigen Mutterlaugen verwenden, welche man beim Reinigen der Weinsteinensäure durch Umkrystallisiren erhält, (eine Weinsteinensäurelösung von 1,115 spec. Gewicht enthält $\frac{1}{4}$ krystallisirte Säure), oder auch den beim Reinigen des Weinstains, durch Fällung der salzsauren Flüssigkeit, mittelst Aetzammoniak gewonnenen weinsteinsauren Kalk verwenden, indem man für 1 Theil Weinsteinensäure $1\frac{1}{2}$ weinsteinsauren Kalk, $3\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure und 5 Wasser nimmt, den Gyps abfiltrirt, und mit der Flüssigkeit wie oben verfährt. — b) Man giesst in ein passendes irdenes Gefäss 3 Theile heisses Wasser, mischt 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und darauf 2 Th. mit 1 Th. kaltem Wasser zerrührtes Stärkemehl hinzu. Man giesst das Ganze in eine geräumige Blase, erwärmt bis auf etwa 75° C., schüttet noch 6 Theile fein gepulvertes Manganhydroxyd hinein, und rührt alles so lange, bis das Aufwallen vorüber ist. Nun fügt man noch eine erkaltete Mischung aus 2 Th. Schwefelsäure, und eben soviel Wasser hinzu, setzt den Helm auf, verschliesst die Fugen, und destillirt bis nahe zur Trockene. Auf den Rückstand giesst man abermals ein Gemisch aus 2 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt von Neuem. — Um die Säure concentrirt zu erhalten, neutralisirt man das auf die eine oder die andere Weise gewonnene saure Destillat mit salzsäurefreiem kohlen-sauren Natron, dampft zur Trockene ein, und destillirt das Salz mit $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt wird, aus einem gläsernen Destillirapparat.

§ 26. *Eigenschaften.* Die Ameisensäure ist im reinsten Zustande, wo sie noch 1 MG. oder 19,5 Proc. Wasser chemisch gebun-

den enthält, eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von äusserst durchdringendem Geruch und einem spec. Gew. = 1,135 bei + 12°. Sie ist bei dieser Concentration und auch noch bei dreifach grösserem Wassergehalt eine der ätzendsten Substanzen. Bringt man einen Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut, so verursacht er unerträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weiss, zieht sich zusammen, und es entsteht eine schmerzhaft eiternde Wunde, genau wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre. Diese Wirkung dürfte wohl zur Genüge die früher gerühmten antirheumatischen Heilkräfte eines zweckmässig bereiteten Ameisengeistes erklären. — Die Ameisensäure besteht aus Sauerstoff und einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radical (Formyl); die Verhältnisse in 100 Theilen sind 32,85 Kohlenstoff, 2,68 Wasserstoff und 64,47 Sauerstoff, ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^2H^2O^3 = \bar{P} = 462,720$. Die höchst concentrirte Säure enthält 1 MG. Wasser.

§ 27. *Erkennung.* Man erkennt die Ameisensäure auch in verdünnten Lösungen an ihrem Verhalten gegen Quecksilberoxyd. Sie wird nämlich beim Erwärmen mit einem Ueberschusse dieses letzteren in Kohlensäure verwandelt, welche mit Aufbrausen entweicht, während das Oxyd zu Metall reducirt wird. Ebenso wirkt sie auf Silberoxyd und Silberoxydsalze. Aehnlich verhalten sich die ameisen-sauren Salze, wenn sie mit Auflösungen von Quecksilber- und Silbersalzen vermischt und erwärmt werden. Hierdurch unterscheidet sich die Ameisensäure wesentlich von der Essigsäure, mit welcher sie die Eigenschaft gemein hat, mit Eisenoxyd eine in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliche Verbindung zu erzeugen.

ACIDUM HYDROCYANICUM.



Synonyme. Acidum Borussicum s. Coerulei berolinensis, Acidum zooticum, Acidum cyanhydricum, Cyanidum hydricum. *Acide hydrocyanique* ou *cyanhydrique*, *Acide prussique*. Blausäure, Blaustoffsäure, Cyanwasserstoffsäure.

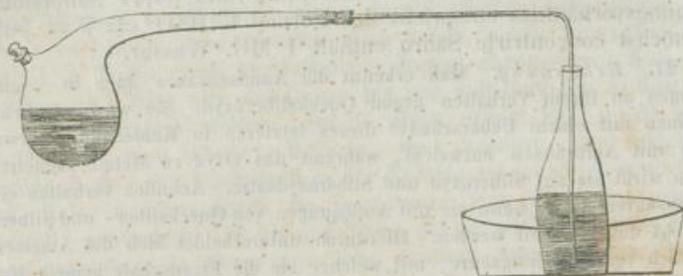
§ 28. *Zusammensetzung und Vorkommen.* Die Blausäure ist eine sauerstofffreie Säure, deren Grundlage Wasserstoff und deren säuerndes Element eine Verbindung aus Kohlenstoff und Stickstoff ist, welche Cyan (§ 272) genannt wird, weil sie mit Eisen vereinigt ein, schon früher als die Blausäure selbst bekanntes, schön blaues Pigment (Berlinerblau) liefert. *Scheele*, der Entdecker der Blausäure nannte sie daher Principium tingens Coerulei berolinensis. Numerisch besteht die Blausäure in 100 Theilen aus 96,35 Cyan und 3,65 Wasserstoff, ihr Mischungsverhältniss ist = $H^2N^2C^2$ oder $H^2 Cy^2$.

Fertig gebildet kommt die Blausäure in der Natur nirgends vor; sie tritt aber bei verschiedenen chemischen Prozessen als Entmischungsproduct auf, so, wenn die Rinde, die Blätter und Saamen mehrerer Pflanzen aus den Gattungen *Prunus* und *Cerasus* mit Wasser der Destillation unterworfen werden (*Acidum hydrocyanicum vegetabile*), ferner bei der Destillation gewisser Cyanmetalle mit verdünnten Mineralsäuren

(Acidum hydrocyanicum minerale), bei der trocknen Destillation des ameisensauren Ammoniaks, bei der Destillation von Salpetersäure mit Zucker u. a. m.

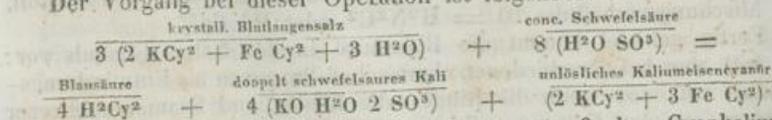
Die vegetabilische Blausäure ist in Form von Aqua Amygdalarum amararum (§ 138) Oleum Amygdalarum amar. aether. (§ 140) Aqua Lauro-Cerasi (§ 142) Aqua Pruni Padi (§ 142) officinell und unter diesen Rubriken abgehandelt. Die mineralische Blausäure führt schlechtweg den Namen Acidum hydrocyanicum, ihre Bereitung, ihre Eigenschaften u. s. w. sind in den folgenden §§ erörtert.

§ 29. *Bereitung.* Man befestigt in dem Halse einer kleinen tubulirten Retorte mittelst eines durchbohrten Pfropfens und nasser Blase ein langes an dem einen Ende rechtwinklig gebogenes Rohr; stellt dann die Retorte in ein Wasserbad oder in ein Chlorcalciumbad, und zwar



auf die Weise, dass sich das Glasrohr in aufsteigender Lage befindet, und senkt hierauf den gebogenen Schenkel in eine Flasche, worin 4 Theile destillirtes Wasser enthalten sind. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet ist, schüttet man in die Retorte durch den Tubus 2 Theile zerriebenes Kaliameisencyanür und giesst dazu eine erkaltete Mischung aus 1 Theil rectificirter concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser; man verschliesst den Tubus und erhitzt das Bad so lange, als in die vorgelegte Flasche noch gasige Säure übergeht, d. h. so lange, als bei fortwährendem Kochen des Inhalts der Retorte die Flüssigkeit in der Röhre noch unter das Niveau der äussern herabgedrückt wird. Sobald bei fortwährendem Kochen des Bad's die Flüssigkeit in das Rohr aufzusteigen anfängt, entfernt man die Flasche, und die Operation ist beendet. Bei Anwendung eines Wasserbades muss das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch kochendes ersetzt werden, beim Chlorcalciumbade ist dies weniger nöthig, da verhältnissmässig nur wenig Flüssigkeit verdunstet.

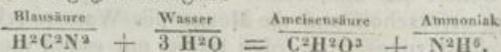
Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:



d. h. es werden von 3 Mg. Kaliameisencyanür $\frac{2}{3}$ des Cyankaliums, also 4 Mg. durch die Schwefelsäure unter Vermittlung des Wassers in 4 Mg. doppelt schwefelsaures Kali und 4 Mg. Cyanwasserstoff verwand-

delt, während das übrige Cyankalium mit dem ganzen Eiseneyanür zu einer unlöslichen Verbindung vereint bleibt.

§ 30. *Eigenschaften.* Die reine Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, von eigenthümlichem, äusserst betäubenden Geruch und 0,7 spec. Gewicht bei $+ 7^{\circ}$. Bei $+ 25^{\circ}$ hört sie schon auf tropfbarflüssig zu sein und nimmt Gasform an; bei $- 25^{\circ}$ geseht sie zu einer eisartigen Masse. Beim Aufbewahren erleidet sie bald eine Entmischung, wird braun und trübe und erstarrt endlich ganz zu einem braunen Magna. Sie ist in Wasser und Weingeist in reichlicher Menge löslich; eine solche Auflösung ist die nach dem im vorhergehenden § beschriebenen Verfahren erhaltene Säure; die Auflösungen sind farblos, besitzen den Geruch der reinen Säure, zerlegen die Auflösungen der Silber- und Quecksilberoxydsalze unter Bildung von Wasser, Silber- und Quecksilbercyanid und Ausscheidung der Säure. Dasselbe geschieht mit den Quecksilberoxydulsalzen, nur scheidet sich hier das Metall zur Hälfte regulinisch in Gestalt eines grauen Pulvers ab. Die Auflösungen der übrigen Metallsalze werden nur dann zerlegt, wenn sie vorher durch Zusatz von essigsäurem Alkali in essigsäure Metalloxyde verwandelt werden. Die entstehenden Niederschläge sind Verbindungen des Cyans mit den durch den Wasserstoff der Blausäure reducirten Metallen. — Mit einem grossen Ueberschuss von mässig verdünnter Mineralsäure zusammengebracht, zerfällt die Blausäure unter Mitwirkung des Wassers allmählig in Ammoniak und Ameisensäure, dasselbe geschieht auch mit Aetzalkalien. Die Zersetzung wird im ersten Falle durch die basische Anforderung der Säure, im zweiten Falle durch die saure Anforderung des Alkalis bedingt und lässt sich durch nachstehendes Schema vergegenwärtigen:



Umgekehrt kann auch ameisen-säures Ammoniak durch Erhitzung zerlegt werden, in Blausäure und Wasser.

§ 31. *Medicinische Blausäure.* Die reine Blausäure ist das heftigste Gift, tödtet augenblicklich und kann daher in dieser reinen Form nicht als Heilmittel angewandt werden. Die sogenannten medicinischen Blausäuren sind verdünnte Auflösungen von Blausäure in Weingeist oder reinem Wasser, welche aber leider fast von eben so vielfach verschiedenem Gehalte an reiner Blausäure sind, als es gesetzliche Vorschriften zu ihrer Darstellung giebt, wie aus Nachstehendem hervorgeht.

Acidum hydrocyanicum secundum Pharmac.	Blausäuregehalt in 100 Theilen
Americ. septent.	1,6
Austriacam	2,5
Badensem	
Batavam	
Borussicam *)	

*) Die preussische Pharmacopöe (ebenso die österreichische), worauf in vorliegendem Werke vorzugsweise Rücksicht genommen ist, lässt die officinelle Blau-

Bavariae	-	-	-	-	-	4
Hessiae	-	-	-	-	-	18 — 20
Londinensem	}	-	-	-	-	2 — 2,5
Dublinensem		-	-	-	-	
Hamburgensem	-	-	-	-	-	2
Saxonicam	-	-	-	-	-	1,9
Slesvico-holsaticam	-	-	-	-	-	3
Parisiensem	-	-	-	-	-	12,5.

§ 32. *Erforschung der Concentration.* Der eben gerügte Mangel an Uebereinstimmung in den gesetzlichen Vorschriften zur Bereitung eines so heroischen Heilmittels ist aber nicht der einzige Umstand, wodurch dessen Anwendung unsicher, und unter Umständen sogar unmittelbar gefahrbringend werden kann, sondern ein zweiter Uebelstand liegt darin, dass die Verfasser der Pharmacopöen zu wenig dahin gewirkt haben, den Gehalt des nach der gegebenen Vorschrift zu erzielenden Präparats von Zufälligkeiten, wie z. B. vom Einflusse der zur Zeit der Bereitung herrschenden Temperatur, der Reinheit der dazu zu verwendenden Ingredienzien und der mindern oder grösseren Sorgfalt des Präparators, unabhängig zu stellen; Umstände, welche bei einem so flüchtigen Körper sehr leicht grosse Schwankungen im procentischen Gehalte des wirksamen Bestandtheils desselben veranlassen können. Dieser Zweck kann aber nur dadurch sicher erreicht werden, dass von Seiten der Pharmacopöen genau der procentische Gehalt an reiner Blausäure, welchen die officinelle medicinische Blausäure besitzen soll, angegeben und ausserdem ein sicheres, leicht auszuführendes Prüfungsverfahren vorgeschrieben werde, wodurch einerseits der Präparator den Gehalt des unmittelbar erzielten Präparats nach jedesmaliger Bereitung erforschen und die Menge des Wassers erkennen könne, welche demselben zugesetzt werden muss, um es auf die gesetzmässige Stärke zu bringen; andererseits sich der Arzt aber auch in dem Stande befinde, nöthigenfalls die Güte eines so wichtigen Heilmittels leicht controlliren zu können.

Ein solches dem Zwecke vollkommen genügendes Prüfungsverfahren, zu dessen Ausführung man nur einer guten Tarirwage bedarf, wie sich in jeder Apotheke vorfinden muss, ist folgendes: Man wäge 100 Grane der zu prüfenden Säure in einem Zweiunzenglase, welches mit einem gut passenden Glasstöpfel versehen ist, genau ab, füge dann in kleinen Portionen und unter jedesmaligem Umschütteln so lange von einer genau bereiteten Auflösung von $6\frac{1}{2}$ Th. salpetersaurem Silberoxyd in

säure mit Anwendung von Kali borussicum und zwar in den Verhältnissen von 6 Destillat auf 1 verbrauchten Salzes bereiten. Dieses würde bei einer vollständig vorsichgehenden Zersetzung des Cyankaliums im Blutlaugensalze und bei Vermeidung allen Verlustes an Blausäure ein Product von mindestens 4 Procent Blausäure liefern. Weder das Erste noch das Letzte findet aber hier statt; das Cyankalium wird, wie *Gay-Lussac* bewiesen, und sich aus obigem Schema ergibt, nur zu $\frac{2}{3}$ zerlegt, und Verlust an Blausäure ist bei der vorgeschriebenen Bereitungsart ganz unvermeidlich, daher der oben bemerkte Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Proc. auch nur bei sorgfältiger Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln erzielt werden kann und unter Umständen ohne grosse Schuld des Präparators wohl auch bis $1\frac{1}{2}$ Proc. herabsinken kann.

93½ Th. reinem Wasser, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, oder so lange, als noch nach dem Umschütteln bei jedesmaligem Zusatze eines neuen Antheils vom Reagens eine weisse Trübung erfolgt, und wäge endlich, wieviel von der Silberlösung verbraucht worden. 100 Grane dieser letzteren entsprechen immer einem Grane reiner Blausäure *) — Zieht man vor, den Blausäuregehalt aus dem Gewichte des Cyansilbers zu bestimmen, so muss man den erhaltenen Niederschlag sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. Das Gewicht desselben giebt durch Division mit 4,91 als Quotient die entsprechende Menge Blausäure. Man kann auch das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Porcellantiegel allmählig bis zum Glühen erhitzen, wodurch das Cyansilber zu metallischem Silber reducirt wird. Man wägt hierauf den Tiegel und erhält durch Division des Uebergewichts mit 3,95 ebenfalls die entsprechende Menge Blausäure. 100 Silber sind nämlich = 2,533 Cyanwasserstoff, folglich $\frac{1,093}{2,533} = 3,95$.

§ 33. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Blausäure leicht an dem eigenthümlichen Geruche und ausserdem dadurch, dass man die zu prüfende übrigens wasserhelle Flüssigkeit mit Aetzkalklauge bis zur geringen alkalischen Reaction, sodann mit Eisenoxyd-Oxydullösung (Liq. Ferri muriatici oxydulati) versetzt, das Ganze wohl umschüttelt und dazu endlich reine Salzsäure in geringem Ueberschusse zumischt. — Es wird bei Vorhandensein von Blausäure ein, je nach der Menge der letzteren, mehr oder weniger reichlicher blauer Niederschlag entweder sogleich oder nach einiger Zeit sich abscheiden. Cyanwasserstoff giebt nämlich mit Kali Cyankalium, Cyankalium giebt mit Eisenoxydul Cyaneisen-Kalium und Kali, Cyaneisenkalium endlich giebt mit Eisenchlorid Berlinerblau.

Die gute Beschaffenheit der Blausäure wird bedingt:

a. Durch Farblosigkeit.

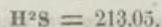
b. Durch einen den gesetzlichen Forderungen genau entsprechenden Gehalt an reiner Säure, was man auf die oben (§ 32.) beschriebene Weise erforschen kann. Die Ueberzeugung, dass der bei dieser Prüfung erhaltene Niederschlag nur Cyansilber ist, und kein Chlorsilber enthält, erlangt man nöthigenfalls dadurch, dass man eine andere Portion von derselben Säure mit Aetzammoniak übersättigt,

*) 6, 5 Grane salpetersaures Silberoxyd sind nämlich äquivalent 5,1234 Gr Cyansilber, und diese wieder 1,045 Gr. Cyanwasserstoff oder wasserleerer Blausäure. 100 Gr. Acid. hydrocyan. Ph. Bor. würden demnach 250 Gr. von der Silberauflösung zur vollständigen Ausfällung erfordern, vorausgesetzt nämlich, dass bei der Bereitung die minutiösesten Vorsichtsmaassregeln beobachtet und Sommerszeit künstliche Abkühlung mittelst erkaltenden Salzmischungen angewandt worden. Viel leichter und sicherer gelangt man aber zur Erzielung eines immer gleichstarken Präparats, wenn man nach der oben gegebenen Vorschrift eine Blausäure von jedenfalls stärkerem Gehalte als 2½ Proc bereitet, diese dann in obiger Weise quantitativ erforscht, und endlich durch Zumischen von reinem Wasser auf die gesetzmässige Stärke zurückführt. — Die Preuss. Pharmacopöe schreibt vor, den Blausäuregehalt durch Berlinerblauerzeugung quantitativ zu erforschen, diess ist aber durchaus unpractisch und führt zu keinem sicheren Resultate, da die Zusammensetzung des Berlinerblau's bei dieser Art der Erzeugung mannigfaltigen Modificationen und Schwankungen ausgesetzt ist, abgesehen davon, dass auch der zur Erzeugung von Berlinerblau vorgeschriebene Liq. Ferri muriatici oxydati dazu ganz untauglich ist, da bekanntlich Cyanalkalimetalle aus Eisenoxysalzen nur Eisenoxydhydrat, aber kein Cyaneisen niederschlagen, es muss vielmehr der officinelle Liq. Ferri mur. oxydulati sein, welcher ein Gemeng aus Eisenchlorür und Chlorid ist.

und die Mischung verdunsten läßt. War die Blausäure rein, so bleibt nichts zurück, gegenfalls nimmt man den Rückstand mit etwas Wasser auf, und prüft diese Auflösung abermals mit Silberlösung. Das Entstehen eines weissen käsigen Niederschlags giebt das Vorhandensein von Salzsäure in der fraglichen Blausäure, folglich auch von Chlorsilber in dem vorher erhaltenen Niederschlage zu erkennen.

§ 34. *Blausäure Salze.* Zwischen den oxydirten Basen (Alkalien, Erden und basischen Schwermetalloxyden) und der Blausäure findet nur unter wechselseitiger Zerlegung eine Vereinigung statt; der Wasserstoff der Säure tritt an den Sauerstoff des Oxyds und es wird Wasser erzeugt, während das reducirte Metall sich mit dem zweiten Bestandtheil der Blausäure, dem Cyan, zu einer binären Verbindung, Cyanmetall, vereinigt. Die Benennung Blausäure Salze (*Sales borussici* s. *hydrocyanici*, *Prussiates* s. *Hydrocyanates*) womit man gemeinhin diese Verbindungen bezeichnet, ist demnach nicht richtig. Die systematische Benennung ist Cyanür und Cyanid (*Cyanetum*), je nachdem die Verbindung dem Oxydul oder dem Oxyd desselben Metalls entspricht. Unter den Cyanmetallen sind nur diejenigen, welche ein Alkali oder Quecksilber zur Basis haben, in Wasser löslich, die übrigen sind unlöslich. Die Cyanalkalimetalle erleiden, wenn sie in Wasser aufgelöst sind, sehr bald eine Zerlegung, und auch die schwächsten Säuren, die Kohlensäure nicht ausgenommen, entwickeln daraus Blausäure; sie wirken daher fast ebenso giftig, wie Blausäure selbst, und eignen sich durchaus nicht zum arzneilichen Gebrauche. In Verbindung mit anderen Cyanmetallen, und zwar solchen, deren Grundlage ein schweres Metall, z. B. Eisen, ist, besitzen die alkalischen Cyanüre jedoch eine weit grössere Beständigkeit und nur sehr starke Säuren entwickeln aus ihren Auflösungen in Wasser Blausäure; sie wirken aus diesem Grunde auch nicht giftig. Eine solche Doppelcyanverbindung ist das in der Technik häufig und auch als Arzneimittel angewandte Blutlaugensalz oder Kaliumeisencyanür (§ 381), welches aus Cyankalium und Cyaneisen besteht.

ACIDUM HYDROTHIONICUM.

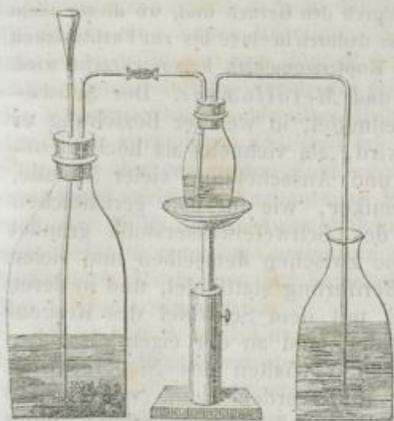


Synonyme. Acidum hydrosulfuricum, Acidum sulfhydricum, Sulfidum hydricum, Hydrogenium sulfuratum, Aër hepaticus. *Acide hydrothionique* ou *hydrosulfurique* ou *sulfhydrique*, *Hydrogène sulfuré*, *Air hépatique*, Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelleberluft.

§ 35. *Bildung.* Die Hydrothionsäure wird in allen Fällen erzeugt, wo Schwefel und Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens zusammentreffen, besonders wenn ein Schwefelmetall, dessen metallische Grundlage entweder an und für sich, oder im Verein mit einer Säure das Wasser zu zersetzen vermag, mit einer durch Wasser verdünnten Säure übergossen wird. Gewöhnlich bedient man sich des Einfachschwefeleisens und der verdünnten Schwefelsäure. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers, löst sich auf, und der Schwefel tritt an den zweiten Bestandtheil des Wassers, den Wasserstoff, und bildet Schwefelwasserstoff, welcher gasförmig entweicht.

Man bedient sich hierzu des umstehend abgebildeten Apparats.

In der Flasche *a* ist Schwefeleisen und Wasser enthalten, durch den Trichter *b* wird allmählig Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{2}$ Wasser verdünnt ist, zugegossen, in der Mittelflasche *c* wird das Glas von der mechanisch mit fortgerissenen Schwefelsäure gereinigt, in der Flasche *d* endlich wird es von der vorgeschlagenen Flüssigkeit absorbiert.



Der Schwefelwasserstoff kommt fertig gebildet in den sogenannten Schwefelwässern (*Aquae minerales sulfuratae*), wie zu Aachen, Baden bei Wien, Warmbrunn vor; er erzeugt sich bei der Fäulniß thierischer Stoffe, der Excremente in den Kloaken, endlich bei langdauernder Berührung organischer Körper mit Wasser, welches schwefelsaure Salze aufgelöst enthält; daher die zuwei-

lige Gegenwart von Schwefelwasserstoff in aufbewahrten Mineralwässern, welche frisch nichts davon enthalten.

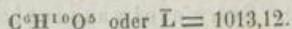
§ 36. *Eigenschaften.* Der Schwefelwasserstoff ist im reinsten Zustande ein farbloses Gas aus 94,15 Schwefel und 5,85 Wasserstoff bestehend, von unangenehmem Geruch und Geschmack, dem von faulen Eiern ähnlich, wenig schwerer als die atmosphärische Luft, 1 Preuss. Kubikzoll wiegt 0,453 Preuss. Grane Medicinalgewicht, brennbar, zum Athmen untauglich, Ersticken erregend, so dass nach angestellten Versuchen ein Hund in Luft, die nur $\frac{1}{800}$, ein Pferd in Luft, die nur $\frac{1}{100}$ davon enthält, stirbt; doch kann es von Menschen in solcher Vermengung in ziemlicher Menge ohne Schaden eingeathmet werden. Metalle laufen darin dunkelfarbig an, indem sich auf ihrer Oberfläche eine dünne Schicht einer Schwefelverbindung erzeugt. Wasser nimmt bei $+ 10^{\circ}$ drei Volume Schwefelwasserstoffgas auf, indem es dadurch den charakteristischen Geruch des Gases erhält und Lakmuspapier schwach röthet. Dieses Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrothionica* s. *hydrosulfurata*) muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es sonst bei Zutritt der Luft sehr bald untauglich wird, dadurch dass der Sauerstoff der letzteren an den Wasserstoff tritt, und Schwefel in Gestalt eines feinen weissen Pulvers sich abscheidet, wie denn überhaupt der Schwefelwasserstoff, bei Dazwischenkunft von Wasser, durch alle Körper, welche viel Sauerstoff oder denselben lose gebunden enthalten, eine ähnliche Zerlegung als die obenerwähnte erleidet, nur dass in vielen Fällen der Schwefel nicht in reiner Form isolirt, sondern mit der Grundlage der Sauerstoffverbindung, besonders wenn diese ein Metall ist, verbunden ausgeschieden wird. Aehnlich dem Sauerstoff, aber noch schneller und kräftiger wirken: Chlor, Jod und Brom. Eine Auflösung von Chlorkalk ist daher das wirksamste Mittel, um die mephitische Luft, die sich aus Kloaken entwickelt, und Schwefelwasserstoff als Gemengtheil enthält, zu ent-

mischen und für die an solchen Orten beschäftigten Arbeiter unschädlich zu machen.

§ 37. *Erkennung.* Man erkennt die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs in elastisch- und tropfbarflüssigen Gemengen durch den Geruch und, wo dieser nicht ausreicht, an der schwarzen Färbung, welche dadurch in einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kupferammoniak hervorgebracht wird.

§ 38. *Schwefelwasserstoff und Metalloxyde.* Der Schwefelwasserstoff ist nicht sowohl als Heilmittel, in welcher Beziehung er nur selten unmittelbar angewandt wird, als vielmehr als höchst empfindliches Reagens zur Erkennung und Ausscheidung vieler Metalle, besonders der giftigen, für den Chemiker, wie für den gerichtlichen Arzt wichtig. Diese Wirksamkeit des Schwefelwasserstoffs gründet sich auf die Wechselwirkung, welche zwischen demselben und vielen Metallverbindungen bei gegenseitiger Berührung stattfindet, und in deren Folge das Metall sich in Verbindung mit dem Schwefel des Reagens als eine unlösliche Substanz ausscheidet, und an der eigenthümlichen Farbe oder dem sonstigen chemischen Verhalten des Niederschlages rücksichtlich seiner Individualität erkannt werden kann. (vgl. Th. II.) Zwischen den oxydirten Basen und dem Schwefelwasserstoffe findet demnach keine reelle Vereinigung statt, und die sogenannten hydrothionsauren Salze (Sales hydrothionici) sind entweder Verbindungen des Schwefels mit den Metallen (Schwefelmetalle § 580), oder Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetallen, schwefelwasserstoffsäure Schwefelmetalle (Sulfhydrates). Verbindungen der letzten Art entstehen z. B. wenn Schwefelwasserstoffgas in die wässrige Lösung eines Alkali's geleitet wird; die erste Wirkung des Schwefelwasserstoffs geht dahin, das alkalische Oxyd zu desoxydiren und ein Schwefelmetall zu erzeugen, welches sich mit dem noch weiter hinzukommendem Schwefelwasserstoff zu einer Doppelverbindung vereinigt. — Solche Salze, worin der Sauerstoff sowohl der Base, als der Säure durch Schwefel ersetzt ist, nennt man im Allgemeinen Schwefelsalze (§ 580.).

ACIDUM LACTICUM.



Synonyme. Acidum Lactis s. galacticum. *Acide lactique.* Milchsäure.

§ 39. *Vorkommen und Bereitung.* Die Milchsäure gehört zur Klasse der Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Kohlenwasserstoffradicale. Sie findet sich in einigen wenigen Vegetabilien, sehr allgemein aber in der thierischen Oeconomie fertig gebildet vor. Sie ist im Blute, in der Milch, im Harn, in den Flüssigkeiten des Muskelfleisches, theils frei, theils in Basen gebunden enthalten, und wird ausserdem in grosser Menge erzeugt bei dem Uebergange vieler vegetabilisch-organischer Substanzen, als des Mehlkleisters, Stärkewassers, des Saftes von Runkelrüben und anderer Wurzelfrüchten, des Sauerkohls, in die saure oder sogenannte schleimige Gährung, wo dem Sauerwerden keine Weingeistbildung, wie bei der Essiggährung vorangeht.

Wird Milch bei mittler Temperatur sich selbst überlassen, so erlei-

det der darin aufgelöste Käsestoff *) allmähig eine Entmischung, welche die des Milchzuckers, der in der Milch vorhanden ist, ebenfalls nach sich zieht. Letzterer verwandelt sich in Milchsäure und in Folge dessen erlangt die Milch eine saure Reaction. Neutralisirt man jetzt die freie Säure mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron, um die Coagulation des Käsestoffes durch die freie Säure zu verhindern, so schreitet die Säuerung weiter, bis aller Milchzucker verschwunden ist. Der in der Milch vorhandene Käsestoff ist weit mehr als hinreichend, um die Säuerung des gesammten Zuckergehalts der Milch zu veranlassen und man kann leicht die Ausbeute an Milchsäure dadurch vermehren, dass man der Milch noch etwas Milchzucker zusetzt. Dieser Weg ist es nun, welchen man zur Gewinnung einer zum medicinischen Gebrauche bestimmten Milchsäure am füglichsten befolgt und zwar verfährt man hier folgendermaassen:

Man löst 2 — 3 Unzen fein gepulverten Milchzucker in 2 Pfund frischer Milch auf und stellt die Auflösung in einem Porzellanopfe an einem 20 — 25° warmen Orte hin, bis sie sich bei der Prüfung mit Reagenspapier stark sauer zeigt, oder bis die Milch durch den ausgeschiedenen Käsestoff coagulirt ist. Man setzt nun von einer abgewogenen Menge einer Auflösung von doppeltkohlensaurem Kali in der 5fachen Menge Wassers so lange zu, bis die saure Reaction fast aufgehoben und überlässt die Mischung von Neuem sich selbst, bis die Säure abermals so weit überhand genommen hat, dass sie von Neuem neutralisirt werden kann. Man neutralisirt und setzt diese Operation so lange fort, bis keine erhebliche Säuerung mehr wargenommen werden kann. Jetzt wägt man genau, wieviel Alkali verbraucht worden, macht die Mischung durch wenig Essigsäure sauer, lässt aufsieden und colirt von dem geronnenen Käsestoff ab. Letzterer wird mit kochen-

*) Käsestoff oder Casein wird der durch die Einwirkung des Laabs und auch der Säuren coagulirende Bestandtheil der Milch genannt; er macht die Hauptmasse des Käses aus, daher der Name. Seine Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel; die Darstellung im völlig reinen Zustande ist aber bis jetzt noch nicht geglückt, immer bleibt demselben eine gewisse Quantität anorganischer Salze beigemengt, die nach der Verbrennung als phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zurückbleiben. Das Vorkommen des Casein's ist aber nicht auf den Thierkörper beschränkt. Durch die Untersuchungen von *J. Liebig* über die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel des Pflanzenreichs und die damit angestellten Analysen von *Scherer*, *Jones*, *Varentrapp* und *Will* wurden die Identität des bis dahin mit dem Namen Legumin oder auch Pflanzen-casein mit dem in der Milch theils in aufgelöster Form enthaltenen, theils die Hülle der Milchkügelchen bildenden Thiercasein ausser Zweifel gestellt. Unter den Pflanzen sind besonders die hülsenfrüchtigen reich an Casein, und es bildet mit dem Albumin (Eiweissstoff), Fibrin (Faserstoff), die sich in ihrer Zusammensetzung davon nur durch einen Gehalt an Phosphor unterscheiden, die merkwürdige Trias der in der Ernährung und Blutbildung eine so wichtige Rolle spielenden stickstoffhaltigen Nahrungsmittel (vgl. *Liebig's organische Chemie* in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie S 47 u. ff.). In Wasser aufgelöst, geht der Casein bald in Fäulniss über; befindet sich nun neben demselben Zucker in der Auflösung, so wird dadurch auch die Zersetzung dieses letztern hervorgerufen. Gleichzeitig mit dem Casein verschwindet daher auch der Zucker, und an dessen Stelle tritt Milchsäure auf. Die procentische Zusammensetzung beider ist aber merkwürdiger Weise dieselbe.

dem Wasser gut ausgesüsst, die gesammten Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis zur Consistenz eines Syrups concentrirt und dieser Syrup endlich mit der 6fachen Menge alcoholisirtem Weingeist vermischt. Man lässt die Mischung sich klären, filtrirt, süsst das Filter mit Weingeist aus und fügt nun zu den vermischten Filtraten doppelt so viel gelöste Weinsteinssäure hinzu, als man Kali zur Neutralisation verbraucht hat, schüttelt alles wohl untereinander, und lässt den Weinstein sich ablagern. Nach 24 Stunden filtrirt man ab, und verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis zur Syrupsdicke. Man erhält 3 — 4 Unzen eines etwas gefärbten sehr sauren Syrups, welcher die zum medicinischen Gebrauche hinreichend reine Milchsäure darstellt, insofern als die fremden Einmengenungen nur in etwas unzersetztem Zucker und Spuren von salzsauren und phosphorsauren Salzen, welche aus der Milch abstammen, bestehen. — Wünscht man indess die Milchsäure möglichst rein zu haben, so verfährt man im Allgemeinen in ähnlicher Weise, nimmt aber zur Zerlegung des mit Weingeist aufgenommenen milchsauren Alkali's verdünnte Schwefelsäure, und zwar halbsoviel concentrirte Säure, als man doppelt-kohlensaures Kali zur Neutralisation angewandt, und digerirt nach dem Verdunsten des Weingeists die rückständige saure wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Zinkoxyd, wodurch milchsaures Zinkoxyd entsteht, welches aufgelöst bleibt. Die filtrirte Auflösung wird bis zur Krystallhaut verdampft und erkalten gelassen; das erhaltene, unreine, milchsaure Zinkoxyd wird in reinem Wasser gelöst, die Lösung durch gereinigte kalkfreie Thierkohle entfärbt und durch abermaliges Verdunsten das milchsaure Zinkoxyd in Krystallen dargestellt. Das also gewonnene reine milchsaure Zinksalz wird in Wasser gelöst, mit concentrirtem Barytwasser das Zinkoxyd ausgefällt, filtrirt und das Filtrat, welches jetzt milchsauren Baryt enthält, durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig zerlegt. Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird durch Verdunstung bei gelinder Wärme concentrirt. Das nicht chemisch gebundene Wasser lässt sich vollständig nur durch Abdampfen im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure entfernen.

§ 40. *Eigenschaften.* Im reinen concentrirten Zustande bildet die Milchsäure ein syrupdickes, farbloses Liquidum von 1,215 spec. Gew., ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, aus der Luft Wasser anziehend, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, auch in Aether löslich. Sie zersetzt die essigsauren und auch die salzsauren Salze, daher wohl auch das Vorkommen von freier Salzsäure im Magensaft, löst die Knochenerde (basisch-phosphorsauren Kalk) sehr leicht auf, woraus das Vorhandensein dieses Erdsalzes in der Milch und im Harn sehr erklärlich ist. Sie coagulirt Eiweiss, kann aber bis zu einem gewissen Grade mit kalter Milch vermischt werden, ohne dieselbe gerinnen zu machen; wird aber die Milch alsdann erhitzt, so gerinnt sie geradeso, wie wenn in derselben die Säure sich von selbst zu bilden anfängt. Die wasserleere Säure enthält in 100 Theilen 45,56 Kohlenstoff, 6,04 Wasserstoff und 48,40 Sauerstoff; ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel $C^6H^{10}O^5$. Die höchst concentrirte Säure enthält 1 MG. oder 11 Proc. Wasser. — *Magendie* hat die therapeutische Anwendung der Milchsäure in Fällen der Schwer-

verdaulichkeit oder einfacher Schwäche der Verdauungswerkzeuge empfohlen und verordnet sie in Form von Limonade oder in Pastillen. Auch dürfte diese Säure in Betracht der kräftigen auflösenden Wirkung, welche sie auf den phosphorsauren Kalk, den häufigeren Bestandtheil der Blasensteine, des weissen Grieses, ausübt, in Steinkrankheiten Berücksichtigung verdienen.

§ 41. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Milchsäure als solche an der Aggregatform, der stark sauren Reaction und dem Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe — sie wird zerstört unter Zurücklassung vieler Kohle — und gegen Bleizuckerlösung, welche dadurch nicht getrübt wird. Dieses letztere unterscheidet besonders die Milchsäure von der derselben übrigen sehr ähnlichen Aepfelsäure *) und der Zuckersäure**). — Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit, die Wasser, Weingeist und Aether, und dem Klarbleiben der Auflösung beim Zumischen von aufgelöstem essigsäuren Kalk, sowohl vor als nach der Neutralisation mit Ammoniak, und ebenso auch beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser nach der Neutralisation mit Ammoniak — eine weisse Trübung durch essigsäures Bleioxyd vor der Neutralisation würde Schwefelsäure,

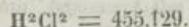
*) Die Aepfelsäure, Acidum malicum (im wasserleeren Zustande $C^4H^4O^4$ oder $Ml = 730,71$), ist ein Product des vegetabilischen Organismus, und findet sich gleichzeitig mit Citronensäure in vielen sauren Fruchtsäften, theils vorherrschend, wie in den sauren Aepfeln, den Berberisbeeren, Schleen, Vogelbeeren und Fliederbeeren, theils untergeordnet, wie in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, sauren Kirchen u. s. w. Sie macht somit einen Bestandtheil vieler officinellen Zubereitungen und ganz besonders des Extracti Ferri pomati aus. — Die Aepfelsäure kann schwer in krySTALLISIRTEM Zustande dargestellt werden; man erhält sie gewöhnlich als körnig-krySTALLINISCHE Masse, welche an der Luft durch Anziehung von Wasser zu einem sauren Syrup zerfließt und auch in Weingeist löslich ist. Die Auflösung wird nicht durch Kalkwasser getrübt, auch nicht durch eine Auflösung von salzsaurem Kalk weder vor noch nach Neutralisation mit Ammoniak. In einer Auflösung von Bleizucker dagegen bewirkt sie eine starke Fällung von äpfelsäurem Bleioxyd, die durch Kochen der Flüssigkeit zusammenbackt und zähe wird wie Harz, das mit kochendem Wasser behandelt worden ist. Die procentische Zusammensetzung der Aepfelsäure kommt mit der der Citronensäure überein, wenn man nämlich für diese letztere bei der Berechnung die gewöhnliche Formel zu Grunde legt; geht man in Bezug auf die Citronensäure von der S. 80. entwickelten *Liebig'schen* Ansicht aus, so sind beide Säuren, sowohl procentisch als auch stöchiometrisch von einander unterschieden, und es gehört die Aepfelsäure zur Klasse der einbasischen Säuren, wonach sie im höchstconcentrirten Zustande nur 1 MG Wasser enthalten würde. Durch die trockne Destillation wird die Aepfelsäure in Wasser und zwei Säure von gleicher Zusammensetzung nämlich $C^4H^2O^3$ zerlegt, davon eine flüchtiger (Malealsäure) als die andere (Paramalealsäure) ist. Jene findet sich auch in dem Equisetum limosum und fluviatile, wird daher auch Equisetsäure genannt; diese in Fumaria officinalis und Cetraria islandica, und führt davon auch die Namen Fumarsäure und Lichensäure.

**) Die Zuckersäure, nicht zu verwechseln mit der Oxal- oder Kleesäure, welche wegen des gleichen Materials zur Bereitung zuweilen auch mit diesem Namen belegt wird, wurde lange für identisch mit der Aepfelsäure gehalten. Sie ist ein künstliches Erzeugniß, und wird gebildet durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder Gummi. Sie bildet im höchstconcentrirten Zustande einen sehr sauren Syrup, welcher in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen, wenig in Aether löslich ist. Die wässrige Lösung fällt Kalkwasser in weissen Flocken, die in einem Ueberschuss der Säure verschwinden, schlägt Kalk- und Barytsalze nicht nieder, bringt in Bleizuckerlösung einen weissen schweren Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen körnig krySTALLINISCH wird.

und wohl auch Phosphorsäure, nach der Neutralisation aber Weinstein- und Citronensäure zu erkennen geben. Eine weisse Trübung durch Schwefelwasserstoff nach der Neutralisation mit Ammoniak, würde einen Rückhalt von Zinksalz verathen, welche Verunreinigung vor allen übrigen vermieden werden muss.

§ 42. *Milchsaure Salze.* Die Milchsäure bildet mit den Basen Salze (Salis lactici, Lactates), von denen die meisten in Wasser und auch in Weingeist löslich sind. Die alkalischen Salze sind schwer krystallisirbar. Die Kalk-, Blei- und Silbersalze werden durch die Auflösung irgend eines milchsauren Salzes nicht gefällt, die Eisenoxydsalze werden dadurch nicht geröthet. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich eine weisse Fällung von milchsaurem Quecksilberoxydul.

ACIDUM MURIATICUM.

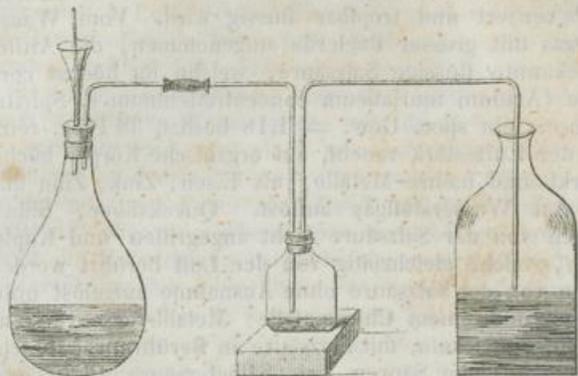


Synonyme. Acidum hydrochloricum s. chlorhydricum, Chloridum hydricum, Spiritus Salis acidus. *Acide muriatique ou hydrochlorique.* Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure.

§ 43. *Zusammensetzung und Bildung.* Diese Säure gehört zu den anorganischen sauerstofffreien Säuren; ist in 100 Theilen aus 97,27 Chlor, und 2,73 Wasserstoff dem Gewichte nach, und aus gleichen Theilen beider dem Volum nach zusammengesetzt. Sie erzeugt sich durch unmittelbare Aufeinanderwirkung der einzelnen gasförmigen Elemente, wenn das Gasgemeng der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Im Dunkeln tritt keine Vereinigung ein, im Tageslichte geht sie langsam ohne Explosion, im Sonnenlichte plötzlich mit heftiger Explosion vor sich. In der Natur kommt die Salzsäure selten fertig gebildet vor, und wird gewöhnlich durch Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Chloralkalimetalle erzeugt, indem das Metall sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und sich dann mit der Schwefelsäure zu einem schwefelsauren Salze vereinigt, während das Chlor mit dem anderen Bestandtheile des Wassers, dem Wasserstoff, sich zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure vereinigt. Das Chloralkalimetall, dessen man sich am gewöhnlichsten hierzu bedient, ist das Chlornatrium oder Kochsalz, und zwar wendet man am zweckmässigsten auf 1 MG. trockenem Kochsalz, 2 MG. concentrirte Schwefelsäure an, in runden Zahlen auf 8 Pf. Kochsalz 12 Pf. Schwefelsäure, welche man vorher mit $\frac{1}{2}$ Wasser verdünnt hat, um eine Erwärmung beim Aufgiessen der Säure auf das Salz zu vermeiden.

Das Kochsalz (8 Pf.) wird in einen Kolben mit langem Halse, welcher in einer Kapelle mit Sand umgeben ist, geschüttet, die Mündung mit einem doppelt durchbohrten, in Wachs getauchten Pfropfen verschlossen und mit nasser Blase dicht verbunden. In die eine Oeffnung des Pfropfens wird hierauf der kurze Schenkel eines zweimal im rechten Winkel gebogenen Glasrohrs behutsam eingedrückt, der zweite längere Schenkel aber in die Oeffnung einer zweimündigen Flasche, worin sich etwa 1 Zoll hoch Wasser befindet, bis auf 2 Zoll vom Boden eingesenkt und luftdicht mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines

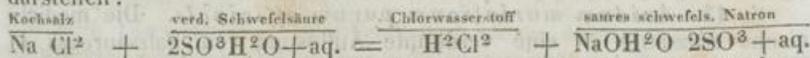
steifen Kittes aus Mehl und Wasser befestigt. In die zweite Oeffnung



derselben Flasche wird auf ähnliche Weise der kurze Schenkel eines zweiten zweiarmigen Rohres befestigt und zwar so, dass das Knie nur etwa 1½ Zoll in die Flasche reicht; der lange Schenkel dagegen wird in eine zweite

grössere Flasche, worin sich etwa 8 Pfund destillirtes Wasser befinden, welche aber von diesem Wasser nur etwa bis zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, bis auf 1 Zoll über der Oberfläche des Wassers eingesenkt, die Mündung dieser Flasche aber unverschlossen gelassen. Nachdem alles auf diese Weise vorgerichtet ist, wird in die zweite Oeffnung des Korkes, womit der Kolben verschlossen ist, ein Trichter eingepasst, der durch einen eingeriebenen Glasstab verschlossen werden kann; durch diesen Trichter giesst man nun ein erkaltes Gemisch aus 12 Pfund concentrirter Schwefelsäure und 3 Pfund Wasser ein, und verschliesst dann den Trichter mit dem Glasstabe, wobei man noch etwas Säure in den Trichter zurücklässt. Man macht hierauf Feuer unter der Kapelle und steigert es allmähig, bis der Inhalt des Kolbens vollkommen flüssig geworden und die Zersetzung des Kochsalzes vollendet ist. Man nimmt nun die Flasche mit der flüssigen Säure weg und giesst den Inhalt des Kolbens aus, bevor er noch erstarrt.

Der Vorgang bei dieser Operation lässt sich durch folgendes Schema darstellen:



In der ersteren kleineren Flasche sammelt sich das etwa mit übergegangenene, vom Arsengehalt der Schwefelsäure herrührende Chlorarsen, nebst etwas Chloreisen; in die zweite Flasche geht reines Chlorwasserstoffgas über, welches, so wie es die Wasseroberfläche berührt, aufgelöst wird; die Flüssigkeit senkt sich zu Boden und es kommt demnach fortdauernd eine nicht gesättigte Flüssigkeit mit dem Gas in Berührung; hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit, daher ist es gut, die Flasche in eine weite Schüssel zu setzen, und bis zum Niveau der innern Flüssigkeit mit kaltem Wasser zu umgeben. Die gewonnene Säure wird ungefähr 11 Pf. betragen und ein spec. Gew. = 1,16 oder etwas darüber zeigen. — Das in dem Kolben rückständige saure schwefelsaure Natron kann auf dieselbe Weise, wie § 6 angegeben, verworthen werden.

§ 44. *Eigenschaften.* Die Salzsäure bildet im reinsten Zustande ein farbloses, ätzendes, nicht athembares Gas, welches seinen elastisch-flüssigen Zustand erst unter einem Drucke von 40 Atmosphären bei $+ 10^{\circ}$ verliert und tropfbar flüssig wird. Vom Wasser wird das Salzsäuregas mit grosser Begierde aufgenommen, die Auflösung liefert die bekannte flüssige Salzsäure, welche im höchst concentrirten Zustande (*Acidum muriaticum concentratissimum* s. *Spiritus salis fumans Glauberi*) ein spec. Gew. = 1,18 besitzt, 38 Proc. reine Säure enthält, an der Luft stark raucht, auf organische Körper höchst corrodirend einwirkt und mehre Metalle, als Eisen, Zink, Zinn unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöst. Quecksilber, Silber, Platin, Gold werden von der Salzsäure nicht angegriffen und Kupfer nur an den Stellen, welche gleichzeitig von der Luft berührt werden. Metalloxyde werden von der Salzsäure ohne Ausnahme aufgelöst unter Bildung von Wasser und einem Chlormetalle; Metallhyperoxyde, als Mennige, Braunstein, entwickeln, mit Salzsäure in Berührung gebracht, Chlor, ebenso sauerstoffreiche Säuren, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure; hierdurch erhalten solche Mischungen die Fähigkeit, Metalle aufzulösen, welche in keinem der einzelnen Bestandtheile auflöslich sind. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder jedem anderen Silbersalz, dieselbe sei noch so verdünnt, verursacht Salzsäure einen käsigen weissen Niederschlag, welcher Chlorsilber (Hornsilber) ist und von Aetzammoniakflüssigkeit, aber nicht von Salpetersäure, aufgelöst wird. Dieselbe Erscheinung findet in quecksilberoxydhaltigen Flüssigkeiten statt, doch ist hier der Niederschlag (Calomel) nicht käseartig, sondern pulverig, und in Aetzammoniak, wie in Salpetersäure unlöslich. Auch in einer concentrirten Bleiauflösung erzeugt Salzsäure einen weissen Niederschlag (Chlorblei), welcher in vielem Wasser sich wieder auflöst. Ausserdem zerlegt die Salzsäure die meisten pflanzensaurer Salze, dann die kohlen-saurer, phosphorsaurer, borsaurer und chlorsaurer Salze, die meisten Cyanmetalle (blausaurer Salze) und Schwefelmetalle, die letzteren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; mit salpetersaurer Salzen entwickelt sie unter gegenseitiger Zerlegung salpetrige Säure und Chlor, aber nur beim Erwärmen.

§. 45. *Acidum muriaticum purum officinale.* Die medicinische Salzsäure ist eine verdünnte Auflösung von Salzsäuregas in Wasser, besitzt ein spec. Gew. zwischen 1,11 und 1,12 und enthält 22—24 Proc. reine Säure (die medicinische Salzsäure der österreichischen Pharmacopöe, *Spiritus salis acidus* s. *Acidum muriaticum dilutum*, ist schwächer und enthält bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. von 1,070 nur 14 Proc. Säure); sie ist eine wasserhelle, farblose, vollkommen flüchtige, nicht rauchende Flüssigkeit, von erstickendem sauren Geruch und ätzendem sauren Geschmack, und besitzt alle übrigen Eigenschaften der höchst concentrirten Säure, nur im schwächeren Maasse. — Sie wird mit noch mehr Wasser verdünnt, als inneres und äusseres Heilmittel angewandt.

Bereitung. Man bereitet die medicinische Salzsäure entweder auf in § 43 beschriebene Weise, und durch Verdünnen der gewonnenen reinen concentrirten Säure mit destillirtem Wasser bis zum gesetzlichen

spec. Gewicht, oder auch durch zweckmässige Reinigung der im Handel vorkommenden rohen concentrirten Salzsäure. Man giesst in eine, geräumige Flasche 5 Pfund Wasser und 15 Pfund rohe Salzsäure, wirft etwa 1 Loth Schwefeleisen in groben Stücken hinein und lässt das Ganze offen in freier Luft stehen, bis sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt hat. Man giesst hierauf in eine Retorte, welche bis zu $\frac{2}{3}$ gefüllt werden kann, klar ab, spült den Hals der Retorte mit etwas destillirtem Wasser nach, setzt die Retorte ins Sandbad, bedeckt sie ganz mit Sand, legt einen grossen wohlgereinigten Schwefelsäureballon vor, und destillirt nun ohne weitere Lutirung etwa $\frac{3}{4}$ des Ganzen bei mässigem Feuer ab. Das Destillat ist wasserklar, farblos, und besitzt das oben angegebene spec. Gewicht. — Das Schwefeleisen veranlasst die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und hierdurch wieder die Zersetzung der schwefligen Säure, die Entfernung des Chlors und des Arsens, welches in keiner rohen Salzsäure fehlt.

§ 46. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Salzsäure durch den Geruch und bei grosser Verdünnung, wo kein Geruch wahrnehmbar ist, an dem in § 44. beschriebenen Verhalten gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydulauflösung. Die Stärke einer käuflichen Säure, d. h. ihr Gehalt an reiner ungebundener Säure, lässt sich nicht immer genau mittelst des spec. Gewichts ermitteln, da eine solche Säure leicht mit Substanzen vermengt sein kann, welche zwar auf das spec. Gewicht, aber nicht auf die Säurewirksamkeit influiren, z. B. mit Kochsalz. In solchem Falle kann man die Untersuchung folgendermaassen anstellen: man wägt in einem geräumigen Becherglase 500 Gran von der im 2ten Theil beschriebenen gelbläuten acidimetrischen Flüssigkeit, anderseits in einem andern Glase 500 Grane von der fraglichen Säure ab, und setzt nun von letzterer zur ersteren unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe in kleinen Portionen so lang zu, bis die blaue Farbe in Roth nüancirt. Man wägt, wie viel von der Säure verbraucht worden, und berechnet als Säuregehalt dieser verbrauchten Menge 21,21 Grane freie reine Säure. Gesetzt man habe 237 Grane Säure verbraucht, so muss der procentische Säuregehalt der fraglichen Säure sein: $\frac{21,21 \times 100}{237} = 8,95$.

Die Reinheit giebt sich kund

a. durch Uebereinstimmung der physischen Eigenschaften mit der im vorigen § gegebenen Beschreibung,

b. durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit der 4fachen Menge klarem Schwefelwasserstoffwasser. — Eine dunkle Trübung verräth eine Verunreinigung mit irgend einem durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung-fällbaren Metall (vgl. Th. II.); ein citrongelber Niederschlag, welcher in Aetzammoniak löslich ist, deutet auf Arsenik, dessen Gegenwart am unzweideutigsten nach der Methode von *Marsh* ermittelt wird. Eine gelblich weisse Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her, und verräth, wenn sie gleich beim Vermischen beider Flüssigkeiten eintritt, entweder

Eisen, in welchem Falle die Säure mehr oder weniger gelblich gefärbt erscheint, und nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine grünlich schwarze Farbe annimmt — oder

Chlor, dann wirkt die Säure auflösend auf Gold, wenn sie mit reinem Blattgold digerirt wird, und Zinnchlorürlösung zeigt in der vom Gold abgossenen

Säure die Gegenwart dieses Metalles an. Sie ertheilt auch einer heiss berei-

teten Auflösung von Stärkemehl in Wasser, wozu einige Tropfen aufgelöstes reines Jodkalium zugesetzt worden, eine röthliche oder violette Färbung; auch bringt eine solche Säure, nachdem sie mit etwas aufgelöstem salzsauren Baryt versetzt und die Mischung wieder klar geworden, in einer klaren Lösung von Chlorbarium in wässriger schwefeliger Säure sogleich eine Fällung von schwefelsaurem Baryt hervor (vgl. das Folgende) — oder endlich

schwefelige Säure, welche speciell daran erkannt wird, dass die Säure, nachdem sie zuvor mit einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Baryt versetzt und von dem etwa entstandenen Niederschlage klar abgesehen ist, durch Zusatz von reinem Chlorwasser weiss getrübt wird. Auch bringt eine solche Säure auf blankem Kupfer einen dunklen Fleck von Schwefelkupfer hervor. — Die erstere Reaction beruht nämlich darauf, dass schwefelige Säure und Chlor sich unter Mitwirkung des Wassers wechselseitig verwandeln in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+\text{Cl}^- + \text{SO}_3$), welche letztere nun auf das Chlorbarium die gewöhnliche Reaction ausübt; die 2te Reaction wird dadurch bedingt, dass Salzsäure, schwefelige Säure und metallisches Kupfer sich wechselseitig verwandeln in Schwefelkupfer, Chlorkupfer und Wasser.

c. Durch Ungetrübtbleiben beim Eintropfen einer verdünnten Auflösung von salzsaurem Baryt — das Gegentheil deutet auf Schwefelsäure.

§ 47. *Salzsäure und Metalloxyde.* Beim Zusammenbringen von Chlorwasserstoffsäure mit oxydirten Basen findet eine wechselseitige Zerlegung statt, deren Resultat Wasser und ein Chlormetall ist. Die sogenannten salzsauren Salze (*Saltes muriatici*, *Hydrochlorates*) sind demnach keine wirklichen Salze (Verbindungen einer Säure mit einer Base), sondern binäre Verbindungen von Chlor mit sauerstofffreien Metallen, und so besteht z. B. das Kochsalz (salzsaures Natron, *Chlornatrium*) nicht aus Salzsäure und Natron, sondern aus Chlor und Natrium. Die meisten dieser Verbindungen (Chloride, Chlorüre, *Chlorreta*) sind in Wasser auflöslich, und aufgelöstes salpetersaures Silber bringt in der Auflösung ebenso einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, wie in reiner Salzsäure, wesshalb die Silberlösung auch dazu dient, die Gegenwart eines Chlormetalls (salzsauren Salzes) in irgend einer Flüssigkeit zu entdecken. Auch in quecksilberoxydulhaltigen Flüssigkeiten und in nicht allzu verdünnten Bleiauflösungen verursachen die sogenannten salzsauren Salze weisse Niederschläge, von denen der erstere (*Calömel*) in Aetzammoniak und in Salpetersäure unlöslich ist, der letztere aber (*Chlörblei*) sich in vielem Wasser auflöst. Bei Abfassung von Heilmittelformeln muss man demnach das Zusammenbringen von Salzsäure, wie von salzsauren Salzen mit Silberoxyd-, Quecksilberoxydul- und Bleioxydsalzen vermeiden.

ACIDUM NITRICUM.

$\text{N}^2\text{O}^5 = 677.036.$

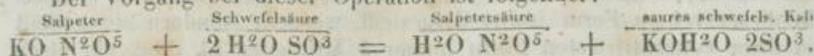
Synonyme. Acidum azoticum s. septicum, Spiritus Nitri acidus, Aqua fortis. *Acide nitrique* ou *azotique*. Salpetersäure.

§ 48. *Zusammensetzung und Bildung.* Die Salpetersäure ist die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs und besteht in 100 Thei-

len aus 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff, doch kann sie niemals in dieser reinen Form isolirt dargestellt werden, sondern sie enthält in ihrer concentrirtesten Form immer 1 MG. oder 14 Proc. chemisch gebundenes Wasser, welches gleichsam das Band bildet, das die Elemente zusammenhält. Unmittelbar können Stickstoff und Sauerstoff niemals zu Salpetersäure verbunden werden, sondern es ist immer nothwendig, dass das eine oder das andere der beiden Elemente in statu nascenti sich befinde und zwar bei gleichzeitiger Gegenwart einer Base, wie dieses z. B. bei dem gewöhnlichen Salpetersäurebildungsprozess (§ 407) der Fall ist. In der Natur, besonders im Mineralreiche, wird die Salpetersäure nicht selten fertig gebildet angetroffen, aber nicht frei, sondern mit Basen verbunden in Form von salpetersauren Salzen und man bedient sich dieser letzteren, besonders des salpetersauren Kalis und des salpetersauren Natrons, zur Darstellung derselben im isolirten Zustande, indem man nämlich das eine oder das andere von diesen Salzen in einem Destillations-Apparate mit Schwefelsäure übergießt und bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Im Grossen bedient man sich gusseiserner Destillationsgefässe, diese sind entweder den Destillirblasen ähnliche eiserne Töpfe mit irdenen Helmen, oder liegende eiserne Cylinder, unter denen das Feuer unmittelbar angebracht wird. Im Kleinen, wie z. B. in pharmaceutischen Laboratorien, werden gläserne Retorten und Sandkapellen angewandt, gleichzeitig aber doppelt soviel Schwefelsäure als im ersten Falle, weil dadurch die Zersetzung des salpetersauren Salzes bedeutend erleichtert wird.

§ 49. *Bereitung.* a. Man schüttet in eine trockene Retorte, welche von den darin zu behandelnden Substanzen bis zu ungefähr $\frac{3}{4}$ angefüllt werden kann, 12 Theile (Pfund) gereinigten Kalisalpeter (absolute Reinheit ist nicht erforderlich) und darauf mit Hilfe eines langen Glasrohrs ebensoviel concentrirte (englische) Schwefelsäure, setzt nun die Retorte mit möglichst nach unten gebogenem Halse in eine Sandkapelle, so dass ungefähr 1—1 $\frac{1}{2}$ Zoll hoch Sand darunter steht und überschüttet nun die Retorte ganz mit Sand, indem man durch einen Kranz von Lehm das Zurückfließen desselben zu verhindern sucht. Man legt eine Vorlage vor, so dass der Hals der Retorte bis in die Wölbung reicht und erwärmt dann die Kapelle allmähig durch untergemachtes Feuer. Wenn ungefähr $\frac{1}{2}$ Pfund Flüssigkeit überdestillirt ist, nimmt man die Vorlage hinweg und lässt 1—2 Tropfen aus der Retorte in etwas stark verdünnte salpetersaure Silberoxydlösung fallen — findet keine Trübung statt, so ist die Säure rein und man legt eine netze reine, vorher etwas erwärmte Vorlage vor. Man setzt die Destillation fort, so lange als noch bei mässigem Feuer etwas überdestillirt. Wenn dieses nicht mehr stattfindet, lässt man den Apparat erkalten. Das Destillat wird 6—6 $\frac{1}{2}$ Theile (Pfund) betragen und besteht aus höchst concentrirter Salpetersäure ($H^2O N^2O^5$), welche durch etwas salpetrige Säure gelb gefärbt ist. Durch gelinde Erwärmung kann diese leicht ausgetrieben werden. Ist es nicht darum zu thun, höchst concentrirte Säure zu erhalten, so kann man die Condensation des Destillats dadurch sehr erleichtern, dass man in dem Recipienten etwas Wasser vorschlägt.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:



Der zuerst übergegangene Antheil ist mehr oder weniger bedeutend mit Chlor (wenn nämlich der Salpeter Kochsalz enthielt) und salpetriger Säure verunreinigt, und kann zu gewissen Zwecken, wo solche Verunreinigung nicht schadet, wie z. B. zur Verwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid, benutzt werden. —

Der Rückstand in der Retorte ist saures schwefelsaures Kali, welches sehr gut zur Bereitung von Eisessig benutzt werden kann, doch ist es zu diesem Zwecke erforderlich, dass alle Salpetersäure daraus entfernt sei; dieses geschieht nun, wenn man die Masse in der Retorte noch so lange erhitzt (natürlich nach Entfernung der die überdestillirte reine Säure enthaltenden Vorlage), bis alle rothen Dämpfe verschwunden, worauf man die Retorte erkalten lässt und nach dem Zerschlagen derselben den erstarrten Salzkuchen herausnimmt. Das saure schwefelsaure Kali lässt sich auch auf die Weise verwerthen, dass man es in einen Porzellangefasse in 2 Theilen heissem Wasser löst und die Lösung dann mit 2 Theilen heissem Wasser verdünnt und erkalten lässt. Es krystallisirt neutrales schwefelsaures Kali, während eine sehr saure Mutterlauge zurückbleibt, welche anstatt Schwefelsäure zum Auflösen von Eisen oder Zink Behufs der Darstellung von Oxyd benutzt werden kann.

b. Auch mit Hilfe der im Handel zu sehr billigem Preise vorkommenden rohen Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., welche gewöhnlich mit etwas Salzsäure und Schwefelsäure verunreinigt ist, lässt sich eine reine Salpetersäure bereiten.

Zu diesem Behufe füllt man eine Retorte $\frac{3}{4}$ voll mit dieser Säure, setzt die Retorte in ein Sandbad, bedeckt sie ganz mit Sand, legt einen Kolben vor, und destillirt bei mässigem Feuer, bis ungefähr $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ des Ganzen überdestillirt ist. Man nimmt nun die Vorlage hinweg und lässt das Nachtröpfelnde in etwas stark verdünnte salpetersaure Silberoxydlösung fallen; wird diese noch getrübt (was übrigens bei Anwendung einer rohen Säure von der angegebenen Stärke kaum der Fall sein dürfte), so muss der abgenommene Kolben von Neuem vorgelegt und mit der Destillation noch einige Zeit lang fortgeführt werden, bis das Destillirende Silberlösung nicht weiter trübt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, wechselt man die Vorlage mit einer neuen geräumigen und reinen, und setzt die Destillation ohne Lutirung fort, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{2}$ vom Ganzen in der Retorte übrig ist. Das Destillat hat ein spec. Gew. = 1,35, enthält nahe 52 Proc. Wasser und kann nun beliebig verdünnt werden. —

Diese Reinigungsmethode beruht auf dem Umstand, dass Salpetersäure und Salzsäure im concentrirten Zustande sich wechselseitig zerlegen in salpetrige Säure und Chlor, welche, als leichter flüchtig, als die Salpetersäure, zuerst entweichen. Wendet man eine schwächere Säure an, so geht die Zerlegung weit langsamer vor sich, und die Ausbeute an reiner Säure ist weit geringer.

c. Wird bei der Darstellung der Salpetersäure auf dieselbe Menge salpetersauren Kali's nur halb so viel concentrirte Schwefelsäure, als in der obigen Vorschrift, angewandt, so ist zur vollständigen Zersetzung des Salpeters eine bis zum Glühen des Capellenbodens gesteigerte Hitze erforderlich, und man erhält ein dunkelorange gelbes, ähnlich gefärbte dicke Dämpfe ausstossendes Destillat, welches den Namen rothe rauchende Salpetersäure (Acidum nitricum fumans s.

nitroso-nitricum) führt und eine Auflösung von salpetersaurer salpeteriger Säure (Untersalpetersäure) in Salpetersäurehydrat ist. Die Entstehung dieser Säure beruht nämlich darauf, dass anfangs nur die Hälfte des Salpeters unter Austreibung von einfach gewässerter Salpetersäure zerlegt wird, während in der Retorte ein Gemisch aus salpetersaurem Kali und doppelt-schwefelsaurem Kali sich bildet. Bei gesteigerter Temperatur tritt auch zwischen diesen beiden Salzen eine Reaction ein, es wird auch die zweite Hälfte des Salpeters zerlegt, und neutrales schwefelsaures Kali gebildet; das hierbei ausgetriebene Salpetersäurehydrat erleidet aber durch die hohe Temperatur eine theilweise Zerlegung in Sauerstoff, welcher in Gasform entweicht, und in salpetrige Säure, welche mit dem unzersetzt gebliebenen Antheile der Salpetersäure die sogenannte Untersalpetersäure (Acidum hyponitricum) N^2O^4 oder $N^2O^5 + N^2O^3$ constituirt, und sich in der im ersten Stadium der Einwirkung übergegangenen höchst concentrirten Salpetersäure auflöst. — Bei dieser Operation ist eine gute Abkühlung der Vorlage und gute Lutrung der Fugen mittelst fetten Glaserkittes nothwendig. Die Vorlage muss tubulirt sein und in dem Tubus ein Ableitungrohr für die nicht condensirbaren gasigen Producte angebracht sein. In der Retorte bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück.

Bei der Bereitung der Salpetersäure im Grossen unter Anwendung von gusseisernen Gefässen wird zur Zerlegung des salpetersauren Salzes ebenfalls nur 1 MG. concentrirte Schwefelsäure angewandt, wobei allerdings immer ein Verlust an Salpetersäure eintritt, welcher indess mehr als hinreichend durch das Ersparnis an Zeit, Feuerungskosten, Apparat und durch die leichtere Verwerthung des Rückstandes getragen wird. Das Destillat wird in grossen ledernen Vorlagen, worin eine gewisse Menge Wasser sich befindet, aufgefangen, was schon eine theilweise Entfärbung durch die hierbei stattfindende Zerlegung der Untersalpetersäure ($3N^2O^4 = 2N^2O^5 + N^2O^2$) zur Folge hat. Durch Erwärmung wird die Entfärbung vollendet.

§ 50. *Acidum nitricum purum officinale.* Die medicinische Salpetersäure ist schwächer, enthält 73 Proc. Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,20. Sie wird durch Verdünnung der nach einer der beiden im Vorhergehenden beschriebenen Methoden gewonnenen concentrirteren Säure mit einer genugsamen Menge destillirten Wassers bereitet, stellt in diesem Zustande eine wasserhelle, farblose, vollkommen flüchtige, nicht rauchende Flüssigkeit dar, von eigenthümlichem Geruch, ätzendem sauren Geschmack, färbt die Haut und andere thierische Gewebe gelb und wirkt auf die meisten organischen Substanzen höchst corrodirend, Kleesäure, Aepfelsäure, Kohlensäure, Blausäure oder auch anderweitige ganz eigenthümliche Verbindungen erzeugend *). Viele

*) Ein in mehreren Beziehungen interessantes Product der Art ist die Picrinsalpetersäure, Acidum nitropicricum (Wetter's Bitter, Kohlenstickstoffsäure), welche aus der Einwirkung der Salpetersäure auf sehr viele vegetabilische und animalische Stoffe entsteht. Der Indigo liefert am meisten davon, daher man sich auch gewöhnlich desselben zur Gewinnung dieser Säure bedient, doch darf sie nicht mit der Indigsalpetersäure oder Indigsäure (Acidum nitroanillicum) verwechselt werden, welche das Product der ersten Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ist, und im Verlaufe des Processes selbst in Picrinsäure verwandelt wird. Man gewinnt die letztere Säure folgendermaassen: man erhitzt in einem geräumigen Kolben mit weitem Halse 12 Theile reine Salpetersäure von 1,22 bis nahe zum Sieden und trägt nun in die heisse Säure 1 Theil höchst fein zerriebenen besten Indigs in kleinen Portionen allmählig ein, welcher mit heftigem

Metalle (Blei, Wismuth, Kupfer, Silber (in der Wärme), Quecksilber) werden von der Salpetersäure unter Erzeugung eines niederen Oxyds des Stickstoffs, in den meisten Fällen Stickoxyd, welches an sich ein farbloses Gas ist, sich aber in Berührung mit der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in röthlich gelbe Dämpfe von salpetriger Säure umwandelt, oxydirt und aufgelöst. Gold und Platina werden nicht angegriffen. Das sogenannte Königswasser (Aqua regis, Acidum muriatico-nitricum), dessen man sich zum Auflösen der beiden letzteren Metalle bedient, ist ein Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure; das eigentliche Medium solvens darin ist Chlor, welches durch Einwirkung der Salpetersäure aus der Salzsäure entwickelt wird, Zinn und Antimon werden von der Salpetersäure oxydirt, aber nicht aufgelöst; Zink und Eisen werden von der officinellen Salpetersäure mit grosser Heftigkeit unter gleichzeitiger vollständiger Desoxydation eines Theils der Salpetersäure und des Wassers aufgelöst, wobei die Auflösung auch salpetersaures Ammoniak enthält, indem Stickstoff und

Aufbrausen und unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst wird. Wenn nachdem aller Indigo eingetragen, bei weiterem Erhitzen keine weitere Gasentwicklung mehr stattfindet, lässt man die Flüssigkeit erkalten, wobei die Picrinsalpetersäure in gelben glänzenden Krystallen anschießt. Diese werden mit kaltem Wasser abgewaschen, und noch einmal zum Umkrystallisiren in wenigem heissen Wasser aufgelöst. Die saure Mutterlauge setzt beim Verdünnen mit Wasser eine bedeutende Menge eines braunen Stoffes ab, die zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in kochendem aufgelöst, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt wird, wodurch man noch mehr Säure erhält. Bisweilen geschieht es, dass sich beim Erkalten der Salpetersäure nichts absetzt und dass man die Picrinsäure nur durch Verdünnen mit Wasser erhält. — Die erhaltene krystallisirte Säure ist übrigens noch nicht hinlänglich rein, man sättigt daher ihre Auflösung in kochendem Wasser mit kohlensaurem Kali und lässt das Kalisalz anschießen, wovon beim Abdampfen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, welches aber noch einmal umkrystallisirt werden muss. Das also gewonnene reine picrinsalpetersaure Kali wird in wenigem kochendem Wasser aufgelöst, und mit Schwefel-, Salpeter-, oder Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, worauf die Säure nach dem Erkalten anschießt. Sie wird mit wenigem kaltem Wasser abgewaschen. Von 4 Th. Indigo erhält man 1 Theil Picrinsalpetersäure.

Die reine Säure bildet gelbe, stark glänzende Krystalle, röthet Lacomuspapier, und schmeckt äusserst bitter, woher ihr früherer Name Indigbitter (die Indigsalpetersäure schmeckt weit weniger bitter, und bildet auch weisse Nadeln); sie schmilzt in der Wärme und lässt sich unverändert sublimiren; in offener Luft schnell erhitzt, entzündet sie sich mit Flamme, aber ohne Explosion, und hinterlässt Kohle. Mit Phosphor oder Kalium erwärmt, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. Sie ist in kaltem Wasser wenig, weit bedeutender in kochendem mit tiefgelber Farbe löslich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Mineralsäuren, Chlor und Jod üben keine zersetzenden Einwirkungen auf sie aus. Nach *Dumas* entspricht die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Picrinsäure den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{12}H^9N^6O^{14}$, welche *Berzelius* analog den Aethersäuren (§ 83), also zusammenpaart $(C^{12}H^9N^6O^9) N^2O^5 + H^2O N^2O^5$. — Von den picrinsalpetersauren Salzen mit alkalischer Basis ist das Kalisalz allein in kaltem Wasser sehr schwer löslich, es bedarf nämlich davon 200 Theile zur Auflösung. *Liebig* hat daher auch eine Auflösung von Picrinsalpetersäure in Alkohol als Reagens für Kali vorgeschlagen; in der That wenn die Auflösung eines Kalisalzes so verdünnt ist, dass eine Platinechloridanflösung keine Fällung in derselben bewirkt, so wird noch durch die spirituöse Auflösung der Picrinsalpetersäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht. Das picrinsalpetersaure Kali ist als wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber empfohlen worden.

Wasserstoff sich im Momente des Freiwerdens zu Ammoniak vereinigen. Stark verdünnte Salpetersäure löst Zink unter Entwicklung von Stickoxydulgas (Lustgas) auf. Ausserdem zerlegt die Salpetersäure die Salzverbindungen der meisten übrigen Säuren, indem sie sich der Basen bemächtigt und jene frei macht. Aus den sogenannten salzsauren Salzen entwickelt sie in der Wärme, unter gegenseitiger Zerlegung, Chlor und salpetrige Säure, daher auch eine Mischung aus Salpetersäure und einem salzsauren Salze Gold und Platin auflöst.

§ 51. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Salpetersäure als solche an den röthlich gelben Dämpfen, welche sie in Berührung mit Kupferfeile entwickelt.

Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch Farblosigkeit — eine gelbe Färbung deutet auf salpetrige Säure;
b. durch Ungetrübtbleiben beim Zusatze von salpetersaurem Silber einerseits, und von salzsaurem Baryt anderseits, nachdem sie vorher mit der doppelten bis dreifachen Wassermenge verdünnt worden. — Das Gegentheil verräth im ersten Falle Salzsäure, im zweiten Schwefelsäure.

c. durch Ausbleiben jeder Trübung beim Vermischen der mit Aetzammoniakflüssigkeit neutralisirten Säure mit Schwefelwasserstoffwasser.

§ 52. *Salpetersaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Salpetersäure die salpetersauren Salze (Sales nitrici, Nitrates), deren Zusammensetzung im neutralen Zustande der Formel $RO + N^2O^5$, worin R das Basenradical bezeichnet, entspricht; sie sind sämmtlich mehr oder weniger leicht im Wasser löslich und können daran erkannt werden, dass sie mit Kupferfeile gemischt und in einem Probircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt alsbald röthlich-gelbe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln. Mit Kohlenpulver geben sie eine Mischung, welche sich bei Annäherung eines glühenden Körpers entzündet und mit Funkensprühen verbrennt (verpufft). Sehr kleine Mengen irgend eines salpetersauren Salzes kann man auch auf die Weise entdecken, dass man etwas reine concentrirte Schwefelsäure auf ein Uhrglas giesst, dann dazu ein Körnchen von dem zu prüfenden Salze und darauf einige Tropfen concentrirter schwefelsaurer Eisenoxydullösung zusetzt. — Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt sich das Gemisch braun oder roth. Es entsteht nämlich eine Verbindung von Stickoxyd, welches in dem gegenwärtigen Falle aus der Salpetersäure durch die desoxydirende Wirkung eines Theils des Eisenoxydulsalzes erzeugt worden ist, mit dem rückständigen Eisenoxydulsalze, der diese Farbe eigenthümlich ist. Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht die Färbung nicht, weil alles Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt wird. In solchem Falle muss man die Probe verdünnen.

ACIDUM OXALICUM.

$C^2O^3 = 450,24$.

Synonyme. Acidum Acetosellae, Acidum Sacchari, Acidum carbonosum. *Acide oxalique.* Kleesäure, Oxalsäure, Zuckersäure (vgl. § 41).

§ 53. *Vorkommen und Zusammensetzung.* Die Kleesäure kommt im Pflanzenreiche fertig gebildet vor, in grösster Menge ist sie im Sauerklee (*Oxalis Acetosella*), mit Kali zu einem sauren Salze ver-

bunden, enthalten, woher sie auch den Namen erhalten hat. In vielen Wurzeln, so in der Rhabarber, und in manchen Flechtenarten findet sie sich in Verbindung mit Kalk. Kleesaurer Kalk kommt ausserdem auch als Bestandtheil mancher Blasensteine vor. Künstlich wird sie erzeugt durch Einwirkung sowohl von Salpetersäure, als auch von caustischem Kali auf viele organische Stoffe, als: Zucker, Gummi, Stärkemehl, in höherer, jedoch bei Anwendung von Aetzkali nicht 200° übersteigender, Temperatur. Im wasserleeren Zustande ist sie in 100 Theilen aus 33,76 Kohlenstoff und 66,24 Sauerstoff zusammengesetzt. Ihr Mischungsverhältniss entspricht der Formel C^2O^3 , das der krystallisirten Säure ist $= C^2O^3 + 3 H^2O = 790,31$.

§ 54. *Eigenschaften.* Die krystallisirte Säure, so wie sie im Handel vorkommt, erscheint in wasserhiellen, farb- und geruchlosen, nadel- oder säulenförmigen Krystallen, welche 42,6 Procent Wasser enthalten, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, in warmer Luft unter Verlust von $\frac{3}{8}$ des Wassergehalts zu Pulver zerfallen und sehr stark sauer schmecken. Sie verdampft beim Erhitzen ohne Rückstand unter theilweiser Zersetzung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne diese zu schwärzen und zerfällt dabei in ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas. Der trocknen Destillation unterworfen zerfällt sie in Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Wasser und Ameisensäure, doch beträgt die Menge der letzteren nur wenig. — Die wässrige Lösung der Kleesäure ist farb- und geruchlos, schmeckt und reagirt stark sauer, entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche Lakmuspapier nicht röthen, wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch salzsauren Baryt getrübt, giebt mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak einen blassbläulichen Niederschlag, mit Gypslösung eine weisse Trübung, welche durch concentrirten Essig nicht verschwindet und auf der, der Oxalsäure besonders eigenthümlichen, Eigenschaft beruht, den meisten Kalksalzen den Kalk zu entziehen, und damit eine höchst unlösliche Verbindung (oxalsaurer Kalk) einzugehen.

§ 55. *Erkennung.* Man erkennt und unterscheidet die Kleesäure im krystallisirten Zustande von jeder anderen krystallisirten Pflanzensäure am leichtesten durch ihr Verhalten beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, wobei sie zuerst in ihrem Krystallwasser schmilzt, dann ohne alle Verkohlung sich verflüchtigt. In Auflösung erkennt und unterscheidet man sie von jeder anderen flüssigen oder aufgelösten Säure durch das im vorigen § beschriebene negative Verhalten gegen Lakmuspapier, Schwefelwasserstoffwasser und Barytlösung, und durch das positive Verhalten gegen schwefelsaures Kupferoxydammoniak und Gypswasser; besonders sind die beiden letzteren Reagentien als positive charakteristische Erkennungsmittel für die Kleesäure zu betrachten.

§ 56. *Kleesäure Salze.* Mit den Alkalien, Erden und den basischen Oxyden der schweren Metalle bildet die Kleesäure die kleesaurer oder oxalsaurer Salze (Sales oxalici, Oxalates) $= RO + C^2O^3$, von denen nur diejenigen in Wasser löslich sind, welche ein Alkali zur Basis haben oder einen grossen Ueberschuss von Säure enthalten. Auch hat die Kleesäure die Eigenschaft, sich mit den Alkalien im Uebermaass zu verbinden und saure Salze zu bilden, welche sich

schwieriger in Wasser lösen als die neutralen. Das saure Kalisalz ist unter dem Namen Sauerkleesalz (Oxalium), wegen seines Vorkommens im Sauerklee, bekannt und wird besonders in der Färberei angewandt, und um Tinten- und Rostflecke aus Papier und Zeugen wegzubeitzen (§ 411.)*

ACIDUM PHOSPHORICUM.

$$P^2O^5 = 892,310.$$

Synonyme. Acidum Ossium s. Phosphori. *Acide phosphorique.*
Phosphorsäure.

§ 57. *Vorkommen und Zusammensetzung.* Diese Säure, welche in Verbindung mit Kalk einen Hauptbestandtheil der Knochen ausmacht, sich auch im Mineralreich in Verbindung mit mehreren andern Basen vorfindet, wird auch künstlich erzeugt durch Oxydation des Phosphors an der Luft oder mittelst Salpetersäure und besteht im wasserleeren Zustande aus 44 Phosphor und 56 Sauerstoff, entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen $P^2O^5 = 892,310$. Wird der Phosphor in trockner Luft verbrannt, so ist die gewonnene Phosphorsäure wasserfrei und starr, geschieht die Oxydation in feuchter Luft oder mittelst Salpetersäure, so ist die gebildete Phosphorsäure

*) Unter den oxalsauren Salzen sind besonders das oxalsaure Ammoniumoxyd, und das oxalsaure Aethyloxyd (Oxaläther) in theoretischer Beziehung interessant, durch die merkwürdigen Producte, zu deren Entstehung sie unter gewissen Verhältnissen Anlass geben. Das oxalsaure Ammoniumoxyd (N^2H^4O , C^2O^3 oder N^2H^6 , C^2O^3 , H^2O) enthält die Bestandtheile von 1 MG. Cyan (C^2N^2) und 4 MG. Wasser ($4H^2O$) und kann auch, wie *Döbereiner* gezeigt, unter gewissen Verhältnissen darin zerlegt werden. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt es Wasser, dann Ammoniak, darauf sublimirt kohlensaures Ammoniak, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und Cyangas, und gleichzeitig sublimirt sich ein fester Körper, zu 4 bis 5 Procent vom Gewichte des angewandten Salzes, und in der Retorte bleibt etwas Kohle. Den neuen Körper hat *Dumas* Oxamid genannt; durch Waschen mit kaltem Wasser und nachheriges Auflösen in kochendem Wasser kann es vollkommen rein in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers gewonnen werden, welches in Aether, Weingeist und kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas löslich ist, und dessen Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2N^2H^4O^2$ entspricht. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser, noch schneller bei Gegenwart von sauren und basischen Körpern wird es allmählig unter Assimilation von Wasserbestandtheilen (H^2O) in Ammoniak und Oxalsäure zerlegt. Derselbe Körper entsteht ebenfalls, wenn Oxaläther (oxalsaures Aethyloxyd $= C^2H^4O$, C^2O^3) mit wässrigem Ammoniak geschüttelt wird, dabei verwandelt sich das Aethyloxyd unter Aufnehmen von Wasserbestandtheilen in Alkohol ($C^2H^4O^2$). Wendet man anstatt des wässrigen Ammoniaks geistige Ammoniaklösung an, so ist der Erfolg in sofern ein anderer, als das Oxamid im Bildungsmomente sich mit einem Antheile noch unzersetzt vorhandenen Oxaläthers zu einem Körper eigenthümlicher Art vereinigt, welchen *Dumas* Oxamethan, *Mitscherlich* Aetheroxamid, und *Berzelius* oxalsaures Aethyloxyd-Oxamid genannt haben. Es bildet farblose, durchsichtige fettglänzende Blätter, schmilzt in der Hitze und destillirt unverändert über, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Beim Sieden der wässrigen Lösung wird es zerlegt in Alkohol und zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd. Mit überschüssigem Ammoniak zusammengebracht, zerlegt es sich augenblicklich in Alkohol und Oxamid. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2H^4N^2O^6$ oder C^2H^4O , C^2O^3 + $C^2N^2H^4O^2$.

wasserhaltig und tropfbar flüssig. Die Oxydation mittelst Salpetersäure ist der gewöhnlichere Weg, welchen man zur Darstellung reiner Phosphorsäure einschlägt, eine etwas minder reine wird durch Zerlegung der Knochen gewonnen.

§ 58. *Bereitung. a. mittelst feurigen Verbrennens des Phosphors* (Acidum phosphoricum per ignitionem paratum). Man giesst auf den Boden einer grossen flachen Porcellanschüssel etwas destillirtes Wasser, stellt ein kleines flaches Schälchen (eine Art Tuschnäpfchen) in die Mitte der Schüssel und darin ein Stückchen Phosphor etwa 10 Gran schwer und entzündet den Phosphor durch Berührung mit einem erhitzten Glasstab. Man stürzt nun eine grosse tubulirte Glasglocke (an deren Stelle auch eine grosse Flasche mit abgesprengtem Boden) über die Schüssel, doch so, dass sie nicht vollkommen durch das Wasser gesperrt ist, indem man auf der einen Seite einen Glasstab oder einen Porcellanspatel unterschiebt. Sobald das Phosphorstückchen fast erloschen ist, hebt man die Glocke behutsam etwas in die Höhe und legt mittelst eines Porzellanlöffelchens ein zweites Stück Phosphor in das Schälchen, welches sich alsbald von selbst entzündet. Man fährt so fort, bis aller Phosphor, welchen man zur Säuerung bestimmt hat, verbraucht ist. Man hebt hierauf die Glocke in die Höhe, nimmt das Schälchen hinweg, spühlt die inneren Wandungen der Glocke mit etwas reinem Wasser in die Schüssel ab und giesst den Inhalt derselben in ein tarirtes Glas. Man spült die Schüssel mit soviel Wasser nach, als erforderlich ist, damit die Flüssigkeit das 12fache vom Phosphor betrage. — Die also gewonnene flüssige Säure enthält frisch bereitet einfach gewässerte Phosphorsäure ($\text{H}^2\text{O P}^2\text{O}^5$), denn sie bringt in essigsaurer Silberoxydlösung einen weissen Niederschlag ($\text{AgO P}^2\text{O}^5$) hervor und ebenso auch in aufgelöstem essigsauren Baryt ($\text{BaO P}^2\text{O}^5$); Eiweissauflösung wird dadurch ebenfalls in weissen Flocken niedergeschlagen.

Durch längeres Aufbewahren, noch schneller beim Erhitzen verwandelt sich die einfach gewässerte Phosphorsäure durch innigere Aneignung von Wasser in 3fach gewässerte Säure ($3\text{H}^2\text{O} + \text{P}^2\text{O}^5$), welche nun Eiweisslösung ungetrübt lässt und in essigsaurer Silberlösung einen gelben Niederschlag ($3\text{AgO} + \text{P}^2\text{O}^5$) hervorbringt. Wird die also metamorphosirte Säure verdunstet und die Erhitzung zuletzt bis zum Rothglühen gesteigert (wobei in offenen Gefässen viel Säure verdampft), so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase (Acidum phosphoricum glaciale), welche eben das reine Phosphorsäuremonohydrat ($\text{H}^2\text{O P}^2\text{O}^5$) ist, und abermals das obige Verhalten zeigt, welches es ebenfalls bei längerem Aufbewahren im aufgelöstem Zustande und noch schneller beim Kochen der Auflösung wieder verliert (vergleiche § 59). In Folge des selten fehlenden Arsengehalts des Phosphors ist die eben beschriebene Phosphorsäure durch arsenige Säure verunreinigt, daher sie vor der medicinischen Anwendung, wie unter *c* angegeben, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden muss.

b. mittelst dunkeler d. h. langsamer Oxydation des Phosphors (Acidum phosphoricum per deliquium). Man steckt Phosphorstangen in etwas weite Glasröhren, welche man an dem einen Ende durch Ausziehen über der Lampe etwas verengert hat, um das Durchfallen der Stangen

zu verhindern, und stellt die Röhren in einem Trichter auf, welcher in der Oeffnung einer Flasche, worin sich etwas Wasser befindet, gestellt wird. Um den Staub abzuhalten, bedeckt man das Ganze mit einer Glocke, ohne dass jedoch der freie Zutritt der atmosphärischen Luft gehindert ist. Der Phosphor absorbirt allmählig den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft und verwandelt sich in eine flüssige Säure, welche in das Glas herabfließt. Wollte man die Phosphorstangen ohne Glasröhren in den Trichter stellen, so würden sie sich bald bis zur Entzündung erhitzen.

Die so gewonnene Säure ist keinesweges reine Phosphorsäure, sondern ein Gemeng aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure, welches man früher phosphatige Säure nannte. Sie schlägt das Silber und Quecksilber aus ihren Auflösungen metallisch in Gestalt eines grauen Pulvers nieder. Durch Erhitzen mit einem kleinen Zusatze von Salpetersäure kann sie vollständig oxydirt werden und verhält sich dann wie die gelöste dreifach gewässerte Säure.

c. mittelst durch Salpetersäure bewirkter Oxydation des Phosphors (*Acidum phosphoricum purum* Ph. Bor.). Man gießt in einen etwas langhalsigen Kolben von gutem weissen Glase mit flachem Boden, welcher das 4-5fache von den darin zu behandelnden Substanzen zu fassen vermag, eine Mischung aus $1\frac{1}{2}$ Pfund Salpetersäure von 1,22 und $\frac{1}{2}$ Pfund destillirtem Wasser, setzt dazu $\frac{1}{4}$ Pfund Phosphor, welchen man vorher mit destillirtem Wasser etwas abgewaschen hat, verschliesst dann den Kolben lose durch Einsetzen eines Porcellantrichters, dessen Oberfläche wiederum mit einem Porcellanschälchen bedeckt ist, und setzt ihn auf das Sandbad, am besten auf das einen Finger hoch mit Sand bedeckte Digestorium des Kapellenofens S. 52. Man giebt Feuer und erhält das Ganze im mässigen Kochen, bis aller oder fast aller Phosphor aufgelöst ist; sollte die Einwirkung zuweilen zu rasch werden, so kann man diesem bald dadurch Einhalt thun, dass man den Kolben vorsichtig in die Höhe hebt, und etwas mehr Sand unter demselben häuft. Nach geschehener Auflösung gießt man den erkalteten Inhalt des Kolbens in eine geräumige gut glisirte Porcellanschaale, setzt diese tief in den Sand, und lässt bei guter Hitze weiter verdunsten. Sobald die dicke Flüssigkeit in Wallung geräth, und rothgelbe Dämpfe von salpetriger Säure sich zu entwickeln beginnen, muss man wohl Acht haben, um die Schaafe sogleich aus dem Sande herauszuheben und entfernt vom Ofen auf einen erwärmten Ziegelstein zu setzen, sobald das Aufwallen sehr heftig und stürmisch wird. Nachdem diese Periode vorüber ist, erscheint nun die Säure als eine vollkommen ungefärbte, ölähnlich-fließende Flüssigkeit, welche keine sauren Dämpfe weiter ausstösst. Man lässt etwas erkalten, gießt ungefähr 1 Pfund warmes destillirtes Wasser zu, und leitet nun, wenn alles gleichmässig aufgelöst ist, Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorherrschen des Geruches ein. Dieses entwickelt man aus Schwefeleisen mittelst verdünnter Schwefelsäure, und gebraucht dabei eine etwas lange und aufsteigende gebogene Glasleitungsröhre, damit die mechanisch mit aufgerissenen Schwefelsäuretheilchen sich darin ablagern und zurückfließen können. Man stellt die Schaafe lose bedeckt, 24 Stunden bei Seite, filtrirt hierauf durch

ein vorher mit warmem destillirten Wasser ausgewaschenes Filter von weissem Fliesspapier, und verdünnt das Filtrat mit einer hinreichenden Menge Wassers bis zum beliebigen specifischen Gewichte. Man erhält das 12fache vom angewandten Phosphor an flüssiger Säure von 1,135. Zuweilen erleidet diese Säure bei der Uebersättigung mit Aetzammoniak eine geringe Trübung, was von einem geringen Kieselsäuregehalt, aus den angewandten Glasgefässen abstammend, herrührt. Eben so ist darin auch stets eine geringe Menge Ammoniak enthalten. Beide Einmengen können keine fehlerhafte Beschaffenheit der Säure begründen, da sie einerseits nicht wohl umgangen werden können, anderseits zu geringfügig sind, um auf die Wirksamkeit des Praeparats zu influiren.

d. durch Ausscheidung aus Knochenasche. (Acidum phosphoricum depuratum Ph. bor., Acid. phosphoricum commune Ph. austr.) Ein irdener Topf von einer der Menge der darin zu behandelnden Stoffe angemessenen Grösse wird in eine Kapelle oberhalb einer zollhohen Sandlage gestellt und mit Sand bis zur Höhe des Kapellenrandes umgeben. In diesen Topf werden hierauf 30—40 Pfund Wasser, und dann dazu 10 Pfund concentrirte Schwefelsäure gegossen, endlich 12 Pfund gepulverte weiss gebrannte Knochen mittelst eines hölzernen Stockes allmählig eingerührt. Man giebt Feuer in den Ofen und erhält die Masse unter öfterem Umrühren 24—36 Stunden in Digestion. Nach Verlauf dieser Zeit schöpft man die Mischung in einen Spitzbeutel von weisser Leinwand und befördert durch öfteres Aufrütteln das Abfließen der Flüssigkeit. Der Rückstand im Spitzbeutel wird in den Topf zurückgegeben, abermals mit einer gleichen Portion Wasser eingerührt, und dieses von Neuem auf den Spitzbeutel gegeben. Diese schwächere Flüssigkeit kann nun entweder zur Behandlung einer neuen Portion Knochenpulvers angewandt werden, oder wenn man nichts mehr davon in Arbeit zu nehmen beabsichtigt, mit dem ersten Filtrat vermischt werden. Die sauren Flüssigkeiten werden in einer Porcellanschale im Sandbade, oder bei grosser Menge in einem kupfernen Kessel über freiem Feuer, bis auf etwa 12 Pfund verdunstet, dieser Rückstand wird in ein geräumiges Gefäss (Schwefelsäureballon), worin sich gegen 40—50 Pfund starker Weingeist befinden, gegossen, das Ganze wohl umgerührt, und nun ablagern gelassen. Man giesst etwas von der klaren Flüssigkeit ab, und prüft sie mit Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist: entsteht hierdurch eine Trübung, so setzt man zum Ganzen eine verhältnissmässige Menge von derselben Schwefelsäure zu, schüttelt abermals wohl unter einander, lässt wieder absetzen und prüft abermals. Wenn endlich die Flüssigkeit durch Schwefelsäure nicht ferner getrübt wird, sondern vielmehr etwas freie Schwefelsäure enthält, wird sie klar abgegossen, der Bodensatz auf einen Spitzbeutel gegeben, der Rückstand von Neuem mit 10 Pfund Weingeist angerührt, abermals auf den Spitzbeutel zurückgegossen und endlich nach vollständigem Abtropfen die sämmtlichen sauren geistigen Lösungen in Flaschen gefüllt und durch mehrere Tage zum vollständigen Abklären bei Seite gestellt. Die vollkommen klare Flüssigkeit wird nun in eine blankgescheuerte kupferne Destillirblase gegossen, der Weingeist abdestillirt, die rückständige wässerige Säure mit einem

Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas angeschwängert, abermals 12–24 Stunden hingestellt, (um die Abscheidung des Kupfers und des Arseniks als Schwefelkupfer und Schwefelarsenik zu veranlassen), dann von Neuem mit Schwefelwasserstoff angeschwängert, (um die Wiederoxydation des Schwefelkupfers während des Filtrirens zu verhindern) endlich filtrirt. Das Filtrat wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt genau ausgefällt, filtrirt, und in einer Porcellanschale im Sandbade so weit verdunstet, bis es in einen dicken schwarzen Syrup verwandelt ist. Dieser wird mit reinem Wasser wieder verdünnt, von den kohligen Theilen durch Filtration getrennt, mit 1–2 Unzen Salpetersäure vermischt, und abermals verdunstet, bis der Inhalt der Schale das Ansehen eines farblosen, öligen, keine sauren Dämpfe ausstossenden Syrups darbietet, welchen man nach dem Erkalten mit hinreichendem Wasser verdünnt. — Diese Säure unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, dass sie beim Vermischen mit Weingeist eine geringe Trübung in Folge eines kleinen Rückhaltes von phosphorsaurem Kalk erleidet. Dieser rührt aber daher, dass in der geistigen Lösung etwas ätherphosphorsaurer Kalk verbleibt, welcher beim Verdunsten bis zur Syrupdicke von Neuem in phosphorsaures Salz verwandelt wird. Nicht selten ist auch eine geringe Spur Eisen vorhanden, welche veranlasst, dass die mit Aetzammoniak neutralisirte Säure durch Schwefelwasserstoff eine schwach grünliche Färbung erhält.

§ 59. *Eigenschaften.* Die medicinische Phosphorsäure der Preuss. Pharmacopoe soll ein spec. Gewicht = 1,125 bis 1,135 besitzen, und enthält demzufolge 19 bis 20 Procent reine Säure. Die medicinische Phosphorsäure der österreichischen Pharmacopoe ist weit schwächer und enthält bei einem spec. Gewicht von 1,050 nur etwa 12 Procent reine Säure. Sie ist eine farb- und geruchlose, nicht ätzende Flüssigkeit von saurem Geschmack, löst keine edelen Metalle auf, und Kupfer nur an den Stellen, welche gleichzeitig von der Luft berührt werden; Zink und Eisen werden davon unter Entwicklung von phosphorhaltigem Wasserstoffgas aufgelöst. Die gleichzeitige Anwendung von Phosphorsäure und metallischem Eisen in Pillenform ist daher nicht allein ganz uncorrect, sondern auch im höchsten Grade Widerwillen erregend und kann wohl auch sehr üble Nachtheile für den Kranken zur Folge haben. Jedenfalls ist, wo beide Mittel indicirt sind, die unmittelbare Anwendung des phosphorsauren Eisens weit vorzuziehen*). — In Auflösungen von essigsäurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt die Phosphorsäure weisse, in Salpetersäure lösliche Niederschläge; mit schwefelsaurem Kupferoxydammoniak erzeugt sie einen blaugrünen Niederschlag. Ausserdem zersetzt

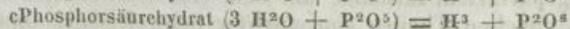
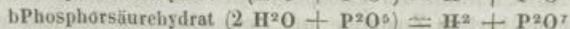
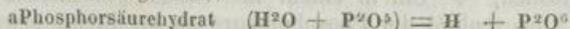
*) Bei Anwendung der Phosphorsäure in Pillenform pflegen die Aerzte gewöhnlich glasige Phosphorsäure zu verordnen; diess ist aber durchaus unpraktisch wegen der grossen Hygroscopität und Zähigkeit derselben, in Folge dessen sie sich schwer genau abwägen, zertheilen und mit der übrigen Masse vermischen lässt. Es ist besser, dafür das dreifache von der gewöhnlichen flüssigen Säure zu verordnen unter Beobachtung nachstehender Formel: R Acidī phosphoricī q. l., evapora in mortario fictili ad mellis spissioris consistentiam, dein adde etc.

auch die flüssige Phosphorsäure die meisten organisch-sauren Salze, indem sie die Säure abscheidet und sich mit der Base vereinigt.

Die flüssige Phosphorsäure kann, wie schon erwähnt, durch Eindampfen und fortgesetztes Erhitzen so weit concentrirt werden, dass sie beim Erkalten zu einer harten, farblosen, durchsichtigen Masse erstarrt, welche noch 9 Procent Wasser enthält, den Namen glasige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*) führt, geruchlos ist, sehr sauer schmeckt, in der Rothglühhitze schmilzt, und endlich in Gestalt eines dicken, weissen Rauches gänzlich verdampft, wenn die Schmelzung in offenen Gefässen von Platin oder Gold vorgenommen wird; silberne oder irdene Gefässe werden angegriffen. An der Luft zieht sie leicht Feuchtigkeit an und zerfließt, überhaupt ist sie in Wasser und auch in Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Mit Kohle geglüht, liefert sie Phosphor.

Lässt man auf nassem Wege bereitete Phosphorsäure bei einer 180°C. nicht übersteigenden Temperatur so lange verdunsten, als noch eine Gewichtsabnahme bemerkt werden kann: so bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher auf 1 MG. Phosphorsäure 3 MG. Wasser enthält = $P^2O^3 + 3 H^2O$ und bei der Vereinigung mit Basen dieses Wasser ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Anzahl von MG. fixer Basis vertauscht. In ihren Verbindungen mit Alkalien nimmt sie vom Alkali entweder 3 MG., oder 2 MG. und 1 MG. Wasser, oder 1 MG. und 2 MG. Wasser auf; die beiden ersteren Verbindungen reagiren alkalisch, die dritte reagirt sauer; alle drei verursachen in Auflösungen schwerer Metalloxyde Niederschläge, welche Verbindungen sind von 1 MG. Phosphorsäure mit 3 MG. fixer Basis; der Silberniederschlag ist schön citrongelb. Eiweissauflösung wird durch diese Säure nicht getrübt. *Berzelius* nennt sie cPhosphorsäure; sie ist auch Paraphosphorsäure genannt worden. — Wird eine wässrige cPhosphorsäure verdampft und die Erhitzung dabei bis zu einer Temperatur von 213° C. gesteigert, so bleibt eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 2 MG. Wasser zurück, welche, wenn sie sich mit Basen vereinigt, dieses Wasser entweder ganz oder theilweis gegen eine entsprechende Menge fixer Basis vertauscht. Die auflöslichen Salze dieser Säure, welche 2 MG. fixer Basis enthalten, sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, und werden gebildet entweder durch unmittelbares Zusammenbringen der Säure und der Base, oder durch Glühen der 2MG. fixer Basis enthaltenden c phosphorsauren Salze, wo in der Hitze das basische Wasser entweicht, ohne beim Auflösen im Wasser wieder aufgenommen zu werden. Diejenigen, worin 1 MG. fixer Basis und 1 MG. Wasser enthalten sind, reagiren sauer. Beide Arten von Salzen verursachen in Auflösungen schwerer Metalle die Fällung von Verbindungen aus 2 MG. fixer Basis und 1 MG. Säure. Der Silberniederschlag ist weiss und erdig, und entsteht ebenfalls, wenn die freie Säure in Silberlösung getrüpfelt wird. Eiweisslösung wird von der Säure nicht gefällt. *Berzelius* nennt diese Modification hPhosphorsäure, auch ist sie Pyrophosphorsäure genannt worden. — Wird die hPhosphorsäure noch weiter bis zum Rothglühen erhitzt, so verliert sie noch $\frac{1}{2}$ Wasser, und es bleibt eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 1 MG. Wasser zurück. Diese, in Wasser aufgelöst, verursacht in Silberlösung einen weissen, in der Wärme klebrigen Niederschlag, welcher eine Verbindung aus 1 MG. Säure und 1 MG. Silberoxyd ist; Eiweisslösung wird davon in dicken weissen Flocken coagulirt. Die alkalischen Salze dieser Säure werden gebildet durch Glühen der entsprechenden sauren b- und cphosphorsauren Salze, wobei im 1. Falle 1, im

2ten 2 MG. fasisches Wasser entweichen. Das zurückbleibende Salz enthält auf 1 MG. Säure 1 MG. Basis, giebt mit Wasser eine neutrale Auflösung, und verursacht in den Auflösungen schwerer Metalloxyde Niederschläge, welche ähnlich zusammengesetzt sind. Die Niederschläge, welche dadurch in Baryt- und Kalklösung hervorgebracht werden, werden durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Aus diesem Grunde erhält man aus kalkhaltiger geglähter Phosphorsäure nach Sättigung mit Ammoniak und Zusatz von einem löslichen Kalksalz sogleich keinen Niederschlag, wohl aber nach mehreren Stunden oder Tagen in dem Maasse, als die darin enthaltene durch die Glühhitze modificirte Säure allmählig in die beiden vorhergenannten Modificationen übergeht. *Bezzellus* nennt diese Säure aPhosphorsäure, insofern sie das Produkt aus der unter Feuerentwicklung vorsichgehenden unmittelbaren Vereinigung des Phosphors mit Sauerstoff ist. *Graham*, der genaue Erforscher dieser drei verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure, hat sie Metaphosphorsäure genannt. In Wasser aufgelöst geht die aPhosphorsäure allmählig in b- und endlich in cPhosphorsäure über. Durch Glühen mit Alkalien wird aus allen a phosphorsauren Salzen, je nach der Menge des Alkali's, entweder b oder c phosphorsaures Alkali gebildet. Von der Seite 32 berührten *Dulong'schen* Ansicht von der Constitution der Säuren ausgehend, erklärt *Graham* die eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten der Phosphorsäure auch auf die Art, dass er die einzelnen Modificationen derselben als eben so viele selbständige Säuren betrachtet, gebildet durch Verbindung dreier verschiedener nicht isolirbarer Radicale mit resp. einem, zwei oder drei Aequiv. Wasserstoff, welcher in den resp. Salzen durch entsprechende Aequiv. von Metallen ersetzt ist. Demzufolge wäre:



§ 60. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Phosphorsäure als solche, einerseits an dem Nichtgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff, anderseits an dem schön citrongelben Niederschlage, welcher entsteht, wenn zu einer Auflösung von salpetersaurem Silber etwas von der zu prüfenden Säure zugesetzt, und die Mischung dann vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt wird. Frisch gegläubete glasige Phosphorsäure giebt unter denselben Verhältnissen einen weissen Niederschlag, verliert aber, nachdem sie einige Zeit aufgelöst gewesen, dieses besondere Verhalten wieder. Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch Farb- und Geruchlosigkeit — Phosphorgeruch verräth phosphorige Säure, womit besonders die durch freiwillige langsame Oxydation des Phosphors an der Luft erhaltene Säure verunreinigt ist; auch verursacht eine solche Säure in Silberauflösung einen schwarzgrauen Niederschlag, bestehend aus metallischem Silber und Phosphorsilber;

b. durch Nichtgeröthetwerden von Lakmuspapier durch die sich beim Erhitzen der Säure in einem Probircylinder über der Weingeistlampe entwickelnden Wasserdämpfe — das Gegentheil würde die Gegenwart einer flüchtigen Säure, als Salzsäure, Salpetersäure verrathen;

c. durch Ungetrübtbleiben beim Zutropfeln einer verdünnten Lösung von salzsaurem Baryt — entsteht eine weisse Trübung, die durch mehr zugesetzte Phosphorsäure nicht verschwindet, so ist Schwefelsäure vorhanden;

d. durch vollkommene Indifferenz gegen Schwefelwasserstoffgas — entsteht dagegen in der mit Schwefelwasserstoff angeschwängerten Säure bald oder auch

erst nach einigen Stunden ein gefärbter^{*)} Niederschlag: so zeigt dieser metallische Verunreinigungen an, und namentlich Arsenik, einen nicht seltenen Gemengtheil des Phosphors, wenn der Niederschlag gelb und in kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit löslich ist;

e. durch Wirkungslosigkeit auf einen bei Luftabschluss damit erwärmten blanken Streifen von Kupferblech und von Silberblech — ein dunkles Anlaufen des ersteren würde entweder phosphorige oder arsenige Säure, ein theilweises Aufgelöstwerden des letzteren, was durch nachherigen Zusatz von Salzsäure zu erkennen, würde Salpetersäure zu erkennen geben.

f. durch Ungetrübtbleiben beim Vermischen mit Weingeist, und bei der Neutralisation mit Ammoniak (man vergleiche das in dieser Beziehung bei der Bereitung der einer und der anderen Säure § 58. am Schluss Angeführte).

§ 61. *Phosphorsaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Phosphorsäure die phosphorsauren Salze (Sales phosphorici, Phosphates), von denen nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich sind, und daran erkannt werden, dass salpetersaures Silber in ihrer Auflösung einen gelben Niederschlag verursacht, welcher sowohl in freier Säure als auch in Aetzammoniak löslich ist. Die phosphorsauren Salze geben ausserdem noch mit allen Salzen Niederschläge, mit deren Basen die Phosphorsäure unlösliche Verbindungen eingeht, so mit Baryt-, Kalk-, Bittererde-, Blei-, Eisen- und Quecksilbersalzen; sämtliche Niederschläge sind in Salpetersäure und, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls, auch in überschüssiger Phosphorsäure löslich. — Um in einem in Wasser unlöslichen Salze die An- oder Abwesenheit der Phosphorsäure zu ermitteln, erwärmt man es in fein gepulvertem Zustande mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, verdünnt dann das Gemenge mit alkoholisirtem Weingeist, filtrirt, setzt etwas Wasser zu, lässt den Weingeist verdunsten, neutralisirt den sauren Rückstand mit Aetzammoniak und prüft die klare Flüssigkeit mit aufgelöstem salpetersauren Silber. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein gelber Niederschlag.

ACIDUM PYRÖXYLICUM.

Synonyme. Acidum pyrolignosum s. ligni empyreumaticum, Acetum Lignorum empyreumaticum. *Acide pyroxylique* ou *Vinaigre de bois.*
Holzsäure, Holzessig.

§ 62. *Bildung und Bestandtheile.* Wenn nicht flüchtige organische Körper, welche im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, in einem verschlossenen Destillirapparate, also bei Ausschluss der Luft, allmählig der Wirkung einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, so tritt eine Entmischung ein, in deren Folge die oben genannten Elemente sich in anderer Weise zu flüchtigen Verbindungen mannigfaltiger Art vereinigen, welche sich in dem

^{*)} Eine milchweisse Trübung entsteht nämlich jedenfalls, und rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

erkalteten Recipienten zu tropfbaren Flüssigkeiten condensiren, oder, wenn sie nicht condensirbar sind, durch die in dieser Absicht offen gelassene Oeffnung in die Luft entweichen. Was von dem Kohlenstoffgehalte der erhitzten organischen Körper nicht in die Zusammensetzung der flüchtigen Entmischungsproducte eingegangen ist, bleibt als Kohle zurück.

Die condensirten flüchtigen Entmischungsproducte, deren vorwaltender Bestandtheil Wasser ist, reagiren alkalisch, wenn der entmischte Körper sehr stickstoffreich war, wie es mit den meisten organischen Körpern thierischen Ursprungs der Fall ist, indem der Stickstoff sich grösstentheils mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt hat, welches in Verbindung mit den gleichzeitig entstandenen Säuren, Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, sich in dem Wasser löst. Eine geringe Menge des Stickstoffs ist mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Vereinigung getreten und bildet Blausäure. Man nennt in solchen Fällen die alkalisch-reagirende ammoniakalische Flüssigkeit rohe empyreumatische Ammoniakflüssigkeit (*Liquor Ammonii carbonici pyroleosi*). — Ist der, der Erhitzung unterworfenen organische Körper entweder stickstofffrei oder enthält doch nur wenig davon (wie z. B. Holz), so reagiren die condensirten Flüssigkeiten in Folge vorwaltender Essigsäure sauer, und man nennt in diesem Falle das gewonnene Destillat brenzliche Essigsäure oder Holzessig (*Acidum pyrolignosum*). Es enthält derselbe übrigens ausser Wasser, Essigsäure und Ameisensäure noch mehrere neutrale geistige Producte, von denen einige in letzter Zeit vielfältig studirt worden sind. Zu diesen letzteren gehören besonders ein eigenthümlicher Alkohol (*Holzalkohol*, *Holzgeist*) und eine eigenthümliche Aetherart (*Mesit*), welche zusammengemengt die Hauptbestandtheile des sogenannten Holzspiritus ausmachen, der in manchen Gegenden in so grosser Menge gewonnen wird, dass man ihn als Brennmaterial anstatt des Weingeistes anwendet. Durch Vermittelung dieser beiden Substanzen und der Essigsäure finden sich im Holzessig mehre Substanzen (darunter *Kreosot* § 433.) des gleichzeitig mit ihm sich erzeugenden brenzlichen Oels (*Oleum Ligni empyreumaticum*) vor, welche an und für sich in einer wässrigen Flüssigkeit wenig oder gar nicht löslich sind. Da überdiess stickstoffhaltige Stoffe im Holze selten fehlen, so sind auch deren Entwicklungsproducte, Ammoniak und Blausäure, stets in grösserer oder geringerer Menge im Holzessig vorhanden, letztere findet sich jedoch nur im frischen vor; wie den überhaupt dieses Mittel als ein Gemenge betrachtet werden muss, dessen Mischung, in Bezug auf absolute und relative Quantität der Bestandtheile, grossen Schwankungen unterworfen ist, je nach der Art und Weise der Gewinnung und je nach der Dauer und Art der Aufbewahrung. — Der rohe Holzessig (*Acidum pyrolignosum crudum*) soll mindestens soviel Säure enthalten, dass 16 Theile davon hinreichen 1 Theil kohlen-saures Kali zu neutralisiren; der Gehalt an *Kreosot* beträgt gegen 12 Procent. Die rectificirte Holz-säure (*Acidum pyrolignosum rectificatum*) durch *Rectification* des rohen Holzessigs aus einer kupfernen Blase mit zinnernem Helm und Kühlapparat gewonnen, unterscheidet sich von der rohen durch gerin-

geren Gehalt an Essigsäure und brenzlichem Oele und grösseren Gehalt an Holzgeist, ist heller von Farbe und von geringerem spec. Gewichte. Dem Zutritte der Luft und des Lichtes ausgesetzt, färben sich beide dunkler und lassen braune Flecken fallen, was auf eine allmähliche Entmischung deutet. — Beide Präparate besitzen ein ausgezeichnetes fäulnisswidriges Vermögen; Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, trocknet nachher an der Luft ohne zu faulen, wird aber dabei hart, zähe und ungeniessbar. Sie wirken in grösseren Dosen innerlich genommen giftig, doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, das eigentliche giftige Princip zu isoliren.

Holzgeist. Der im Vorhergehenden erwähnte Holzgeist, welchen man durch fractionirte Destillation des Holzspiritus über Kalkhydrat, Chlorcalcium u. s. w. rein gewinnt, ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von einem zugleich ätherartigen und alcoholähnlichen Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,798 bei $+20^{\circ}$, sein Siedepunkt unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen $60 - 65^{\circ}$. Er ahmt in seinem Verhalten dem Weinalcohol so genau nach, dass man dasselbe fast durchgängig a priori voraussagen kann. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen C^2H^4O , welche in Bezug auf dessen spec. Gew. im gasförmigen Zustande 2 Volumen desselben gleich sind. Sein MG. schliesst aber wahrscheinlich 4 Vol. oder 2 Atome davon ein, und muss demnach durch $C^2H^4O^2$ dargestellt werden. Ueber die Art und Weise, wie diese Elemente zu binären Verbindungen zusammengepaart sein dürften, herrschen ähnliche abweichende Meinungen, wie in Betreff des Weinalkohols (vgl. §. 534).

Von einigen Chemikern wird der Holzgeist als das Byhydrat einer polymerischen Varietät des Doppelt-Kohlenwasserstoffs ($= C^2H^4 + 2 H^2O$) betrachtet, welches den Namen Methyl'en, von $\mu\epsilon\theta\nu$, Wein und $\nu\lambda\eta$ Holz, erhalten hat, von andern wieder als das Monohydrat eines organischen Oxyds, dessen Radical C^2H^2 ist, und analog dem Ausdrücke Aethyl, Methyl genannt ist, angesehen. Das Natürlichste ist aber wohl, ihn für eine neutrale ternaire Zusammensetzung zu halten, welche, ebenso wie der Weinalcohol, je nach den Verhältnissen, deren Einflüssen sie unterworfen wird, durch Umsetzung der Atome das Verhalten der einen oder der anderen der oben bezeichneten binären Verbindungen darbietet, ohne doch im isolirten Zustande also conститuir't zu sein. — Unter ähnlichen Verhältnissen, wie der Weinalcohol absorbirt 1 MG. Holzalkohol 4 MG. Sauerstoff und verwandelt sich in $C^2H^2O^2 + 3 H^2O$, d. h. in dreifach gewässerte Ameisensäure. — Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt er, dem Weinalcohol ähnlich, in Wasser und einen Körper, dessen Zusammensetzung den stöchiometrischen Verhältnissen C^2H^2O entspricht und welcher in seinen Verhältnissen dem Weinäther ($C^4H^{10}O$) so nachahmt, wie der Holzalkohol dem Weinalcohol, daher er auch dem entsprechend Holzäther (Methyloxyd) genannt wird.

Holzäther. Der Holzäther ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, vollkommen neutral, aber fähig, ebenso wie der Weinäther sich in statu nascenti mit vielen Säuren zu sauren und neutralen Aethersalzen zu vereinigen, von denen die ersteren den Aethersäuren, die letzteren den zusammengesetzten Aetherarten entsprechen; doch geht auch das Methyloxyd mit mehreren Säuren neutrale Verbindungen ein, die mit dem Aethyloxyd keine neutrale Verbindungen hervorbringen, so mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Eine

derartige Aetherart, der Holz-Essigäther (essigsäures Methoxyd) $= C^2H^2O + C^2H^2O^3$, findet sich in Holzspiritus, folglich auch im Holzeßig, in grosser Menge fertig gebildet und kann daraus in reiner Form abgesondert werden. Es ist dieselbe Substanz, welche von *Reichenbach* Mesit genannt wurde.

Das Merkwürdigste übrigens in diesen Verhältnissen des Holzäthers sind die interessanten Beispiele von Isomerismus, zu denen sie Anlass geben. Der Holzäther selbst besitzt bei allen seinen physischen und chemischen Abweichungen doch dieselbe procentische Zusammensetzung, wie der Weinalcohol; der Holzeßigäther ist procentisch genau so wie der Wein-Ameisenäther und der Holz-Ameisenäther genau so wie die höchst concentrirte Essigsäure (§ 6.) zusammengesetzt — Wenn aber diese merkwürdigen Verschiedenheiten sich aus keiner anderen Ursache, als aus einer durch die verschiedenen Kräfte, unter deren Einflüssen die Verbindungen vor sich gehen, bedingten, abweichenden Anordnung und Gruppierung der kleinsten Theile (Atome) der constituirenden Elemente ableiten lassen, so zeigen sie andererseits zur Genüge, dass es unzulässig sei, die chemische Constitution solcher Verbindungen aus der bekannten Zusammensetzungswiese ihrer Zersetzungsproducte abzuleiten und deren mannigfaltiges isolirtes Auftreten unter allen Umständen dieser supponirten Constitution gemäss zu erklären. Viele evidente Beispiele begründen es vielmehr als eine unzweifelhafte Thatsache, dass Körper, welche unter dem Einflusse gewisser Kräfte eine eigenthümliche chemische und physische Gestaltung darbieten, diese sogleich mit einer ganz verschiedenen vertauschen, wenn jene Kräfte aufhören wirksam zu sein (a), während andere allerdings darin noch beharren und zwar entweder dauernd (b), oder so lange, als die in den Körpern unter jenen Einflüssen erregten eigenthümlichen Beziehungen zu den unwägbarren Potenzen (Wärme und Electricität) fortwähren (c), indem diese letzteren, wie noch andere Thatsachen beweisen, auch nach aufgehobener Ursache nur allmählig in die dem isolirten Körper eigenthümliche Gestaltung übergehen und somit auch eine allmähliche Aenderung in der Anordnung seiner Elemente veranlassen (d). Diesem entsprechend halte ich dafür, dass der Körper, welchen wir im isolirten Zustande Holzäther nennen, rücksichtlich seiner chemischen Constitution ein anderer ist, als derjenige, welchen wir in Verbindung mit Säure Methoxyd nennen, sich zu diesem etwa so wie Cyansäurehydrat zu Cyamelid verhält und dass die Bildung desselben aus Holzalcohol nicht durch Ausscheidung von schon gebildetem, sondern von durch den Einfluss der in Wirksamkeit gesetzten Kräfte erst erzeugtem Wasser bedingt werde. (vgl. § 85.).

(a) Die an Wasser gebundene Kleesäure (Kleesäurehydrat $= C^2O^3 + H^2O$) zerfällt in dem Momente, wo derselben mittelst concentrirter Schwefelsäure das Wasser entzogen wird, in Kohlensäure (CO^2) und Kohlenoxyd (CO) — Das Aethoxyd ($= C^2H^2O + O$) verwandelt sich im Momente seiner Trennung von der Schwefelsäure, wofern es dabei kein Wasser antrifft, in Aether ($= C^2H^2O$) — Das Ammoniumamalgam zerfällt, so wie es aus dem Bereiche der elektrischen Kette tritt, in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

(b) Ameisensaures Ammoniak ($N^2H^2O + C^2H^2O^3$) verwandelt sich bei einer gewissen Temperatur in vierfach gewässerte Blausäure ($H^2N^2C^2 + 4H^2O$) — Maleinsäurehydrat verwandelt sich innerhalb einer gewissen Temperatur in Pimarsäurehydrat von gleicher procentischer Zusammensetzung mit erstereim. — Die Itaconsäure erleidet unter ähnlichen Verhältnissen eine Umwandlung in Citraconsäure. Diese neuen Producte behalten alle den gewonnenen Zustand bei, auch nachdem die Temperaturverhältnisse, unter deren Einflusse sie hervorgerufen worden sind, aufgehört haben zu sein.

(c) Cyamelid ($C^2N^2H^2O^2$) der trockenen Destillation unterworfen verwandelt sich in Cyansäurehydrat ($C^2N^2O + H^2O$), welches überdestillirt, sich aber nach kurzer Zeit unter heftiger Wärmeerzeugung wieder in Cyamelid verwandelt. — Lässt man reines was-

serfenes Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in lauge, durchsichtige, eisartige Nadeln, welche eine zusammenhängende Masse bilden, bei + 20° sich in eine durchsichtige ätherartige, bei + 94° siedende Flüssigkeit (Klaldehyd) von genau derselben Zusammensetzung wie das Aldehyd, verwandeln.

(d) Blankes Eisen in rauchende Salpetersäure getaucht, bleibt nicht allein unangegriffen, sondern erhält auch die Fähigkeit, eine Zeitlang der Einwirkung einer verdünnten Salpetersäure zu widerstehen, von der es ohne jene vorangegangene Berührung sogleich würde aufgelöst worden sein.

§ 63. Anderweitige als Heilmittel in Anwendung gekommene empyreumatische Producte sind folgende.

a. *Aqua empyreumatica*. Man gewinnt dieses Präparat am zweckmässigsten, indem man zu rohen Holzessig, soviel mit Wasser zu einer Milch zerrührte Schlemmkreide oder auch weisse Magnesia zusetzt, bis alle saure Reaction verschwunden, die neutrale Mischung dann absetzen lässt, das Klare in einen Destillirapparat bringt und bei gelindem Feuer vorsichtig $\frac{2}{3}$ überdestillirt. Das Präparat ist anfangs klar und wasserhell, färbt sich aber allmählig bräunlich und lässt braune Flocken fallen. Es enthält alle flüchtigen Gemengtheile der rectificirten Holzsäure, mit Ausnahme der sauren, welche in Verbindung mit Kalk im Destillationsgefässe zurückgeblieben sind. Wird zur Abstumpfung der Säure Aetzkalk angewandt, so erhält man ein weit weniger wirksames Präparat, da hierdurch auch das meiste Kreosot, welches der wesentlich wirksame Bestandtheil des empyreumatischen Wassers zu sein scheint, zurückgehalten wird. — Von ähnlicher Beschaffenheit wie die *Aqua empyreumatica*, sind die mit den Namen *Aqua (balsamica arterialis) Binellii* und *Liquor haemostaticus* bezeichneten Mittel.

b. *Oleum empyreumaticum*. Man erhält bei der trocknen Destillation organischer Körper gleichzeitig mit dem alkalischen oder sauren wässrigen Destillate auch ein mehr oder weniger dickes theerartiges Oel, welches alkalisch reagirt, wenn die entmischte Substanz ein stickstoffhaltiger thierischer Körper (getrocknetes Blut, Horn, Knochen, Muskelfleisch) war, und sauer, wenn es ein stickstofffreier oder doch ein sehr stickstoffarmer vegetabilischer Körper (z. B. Holz) war. Das sogenannte *Oleum animale s. Cornu Cervi crudum* ist ein brenzliches Oel der ersteren, das *Oleum betulinum* (Birkenöl, Birkentheer, Dagget, ebenso das *Oleum ligni fossilis* (Braunkohlenöl) sind empyreumatische Oele der zweiten Art. Beide Arten sind übrigens ebenso wie die wässrigen brenzlichen Flüssigkeiten, deren Begleiter sie sind, sehr gemengte Producte, welche im Allgemeinen wohl dieselben Gemengtheile nur in abweichenden relativen Verhältnissen enthalten. Mehrere von diesen Gemengtheilen sind isolirt dargestellt und näher untersucht worden, doch ist bis jetzt nur das Kreosot (§ 433), wovon der Buchenholztheer 20—25 Proc. enthalten soll, Gegenstand medicinischer Anwendung geworden.

Unterwirft man die rohen empyreumatischen Oele einer wiederholten behutsamen Rectification, so gelangt man dahin, ein vollkommen farbloses, sehr dünnflüssiges Destillat zu erhalten, welches ebenfalls ein Gemeng aus mehreren flüchtigen Oelen (Kreosot, Picamar, Eupion, Kapnomor u. m. a.) von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen ist, und in Berührung mit der Luft mehr

oder weniger schnell sich bräunt. Das sogenannte Oleum animale aethereum Dippelii ist ein derartiges Gemenge.

c. *Pyrothonidum* (gebildet von πυρ Feuer und ὄθονη Leinwand) oder Liqueur pyroleosus e linteo paratus. Man bereitet dieses Mittel, indem man in einer engmündigen irdenen Schale Baumwolle oder Leinwand anzündet und das sich entwickelnde Feuer durch Hinzulegen von neuem Material so lange nährt, bis die zu verarbeitende Quantität des letzteren verbraucht ist. In der Schale, die man zur Mässigung der Erhitzung in einer zweiten mit kaltem Wasser umgiebt, bleibt eine schmierige extractartige Masse zurück, welche mit destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt und zur Extractconsistenz abgedampft, das Pyrothonid darstellt.

d. *Fuligo*. Russ. Werden Pflanzenstoffe auf offenem Heerde entzündet, so wird nur die Oberfläche vom Sauerstoff der Luft getroffen, wo dann eine Verbrennung vor sich geht, durch deren Wärme die inneren Theile erhitzt werden, und so zunächst unter der brennenden Oberfläche eine Art trockne Destillation bewirkt wird, wobei sich alle die bei dieser Operation entstehenden Substanzen bilden, die sich nun, in Gasform ausgetrieben und mit der Luft in Berührung, entzünden, und die Flamme bilden. Wenn durch irgend eine Vorrichtung für hinreichenden Zutritt der Luft zu der Flamme gesorgt wird, so sind die Producte der Verbrennung lediglich Kohlensäure und Wasserdampf, geschieht dies aber nicht, so bildet sich nebenbei auch der sogenannte Rauch. Dieser besteht aus noch unverbrannten Theilen der aus dem Innern des Holzes getriebenen Destillationsproducte, die sich innerhalb der Flamme aus Mangel an Sauerstoff nicht oxydiren konnten, und nun bei ihrem Austritte aus der Flamme, ohne zu verbrennen, abgekühlt und condensirt werden. Sie enthalten zugleich Asche oder feuerbeständige Bestandtheile, die von dem Theile des Holzes, welcher während der mit Flamme begleiteten Verbrennung verzehrt wird, abgelöst und mitgerissen worden sind. Werden nun diese Stoffe in Rauchform durch den Schornstein geführt, so setzt sich eine gewisse Menge davon an den Wandungen fest, und bildet das, was man Russ nennt. Der der Feuerstätte am nächsten abgelagerte Theil ist durch die Hitze gleichsam in einen halbgeschmolzenen Zustand versetzt und schwarz und glänzend (*Fuligo splendens*), während der darüber befindliche Theil mehr aus einer erdartigen zusammengebackenen Masse besteht.

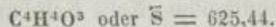
Die Bestandtheile des Russes sind ein mit Essigsäure durchdrungenes, Kreosot und Naphtalin u. s. w. hältiges Brandharz, dessen Säure von den basischen Bestandtheilen (Kali, Kalk und Talkerde) der mitfolgenden Asche und von dem aus dem Stickstoffgehalte der Pflanzen gebildeten Ammoniak zum Theil gesättigt ist, und die übrigen in der Asche enthaltenen Salze, nebst etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Kohle, welche letztere von einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich vollständig oxydirte, ohne dass aber zugleich der Kohlenstoff verbrennen konnte. Dieser Kohlengehalt ist im Russ von Holz sehr gering, dagegen nimmt seine Menge im Russ von Substanzen, die bei der Destillation fast nur

Gas und Brandöl erzeugen, in gleichem Grade, als dieses der Fall ist, zu, so dass der Russ von solchen Körpern, wie z. B. Lampenruss, Kienruss, fast nur aus Kohle besteht. Wasser nimmt durch anhaltende Digestion ungefähr die Hälfte vom Glanzruss auf; die Auflösung hinterlässt beim Verdunsten eine extractartige, schwarze Masse (Fuligo depurata), die wieder mit schwarzbrauner Farbe löslich ist, unter Zurücklassung von etwas braungefärbtem Gyps. Eine wässrige Auflösung von ätzendem kohlensauren Kali löst den Glanzruss fast vollständig auf; Alkohol löst fast ebensoviel als Wasser. Die Tinctura Fuliginis Claudi wurde durch Digestion von 2 Unzen gepulvertem Glanzruss mit einer Auflösung von 6 Unzen kohlensaurem Kali und 1 Unze Salmiak in 36 Unzen Wasser bereitet. Die Fuligo depurata dürfte von dem im vorhergehenden beschriebenen Pyrothonid nicht verschieden sein.

e. Anthrakokali. Unter diesem Namen wurde vor einiger Zeit von Dr. *Polya* zu Pesth gegen Flechtenübel ein Mittel in Vorschlag gebracht, welches bereitet werden soll, durch Einrühren von 5 Theilen höchst fein gepulverter Steinkohle in 7 Theilen schmelzendes Aetzkali und weiteres Reiben der vom Feuer entfernten Mischung, bis alles zu einem gleichmässigen trocknen Pulver geworden ist. Nach *Polya's* Angabe soll das Mittel ein schwarzes, an der Luft wenig feucht werdendes, in Wasser fast vollständig, in Weingeist nur wenig lösliches Pulver sein. Ein solches Präparat kann aber nach der gegebenen Vorschrift nur bei Anwendung einer sehr bitumenreichen sogenannten Backkohle, welche ziemlich frei von anorganischen Bestandtheilen ist, gewonnen und muss dann als ein Gemeng von brandharzsaurem und kohlensaurem Kali betrachtet werden. Weil aber die Acquisition einer solchen Kohle (*Polya* verlangt durchaus die Anwendung von bei Fünfkirchen in Ungarn gebrochener Kohle) nicht einem jeden möglich ist, so dürfte wahrscheinlich ein ähnliches, aber jedenfalls constanteres Mittel durch Anwendung von Asphalt oder vielleicht auch von Glanzruss zu erzielen sein. Ich habe auf beide Arten Präparate gewonnen, welche rücksichtlich des äusseren Ansehens und des chemischen Verhaltens vollkommen der von *Polya* gegebenen Beschreibung entsprachen.

Als Anthrakokali sulfuratum beschreibt *Polya* dasselbe Mittel nur mit einem Zusatz von $\frac{1}{2}$ Theil Schwefelblumen. Dieses enthält daher ausser den obigen Bestandtheilen noch Schwefelkalium und unterschwelligsaures Kali.

ACIDUM SUCCINICUM.



Synonyme. Sal acidum volatile Succini. Acide succinique ou du Succin. Bernsteinsäure, flüchtiges Bernsteinsalz.

§ 64. *Vorkommen und Eigenschaften.* Die Bernsteinsäure ist im Bernstein fertig gebildet enthalten und wird daraus durch trockne Destillation gewonnen, und im mit brenzlichen Oele durchdrungenen Zustande als rohe Bernsteinsäure (Acidum succinicum crudum) in den Handel gebracht. Sie scheint zum Theil an Basen gebunden im Bernstein ent-

halten zu sein, daher auch die Ausbeute nicht unerheblich vermehrt wird, wenn man dem Bernstein bei der Destillation etwas Schwefelsäure oder noch besser Phosphorsäure zusetzt. Man reinigt die also gewonnene rohe Säure durch Auflösen in 30 Theilen kalten Wassers, Abscheiden des aufschwimmenden Oels, Filtriren durch mit Salzsäure gereinigte Thierkohle, Verdampfen und Krystallisiren. Diese gereinigte Säure (*Acidum succinicum depuratum*) ist immer noch mit einer geringen Menge brenzlichen Oels imprägnirt, daher etwas gelblich gefärbt, riecht nach Bernsteinöl und hinterlässt beim Erhitzen auf Platinblech einen geringen kohligen Rückstand; im Uebrigen aber ist sie in ihrem Verhalten von der chemisch reinen Säure nicht verschieden. Zum medicinischen Gebrauche ist keine grössere Reinheit erforderlich, im Gegentheil ist in diesem Falle ein Rückhalt an brenzlichem Oele wesentlich.

Die chemisch-reine Bernsteinsäure (*Acidum succinicum purissimum*) wird aus der gereinigten Säure gewonnen, indem man diese mit Kali neutralisirt, die Lösung des bernsteinsauren Kalis sodann mit essigsaurem Bleioxyd präcipitirt, das wohl ausgesüßte bernsteinsäure Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, doch so, dass die Schwefelsäure nicht hinreicht alles Bleisalz zu zerlegen und nun aus der gewonnenen bleioxydhaltigen Bernsteinsäurelösung den letzten Rest des Bleis durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Die bleifreie Lösung wird nun zur Krystallisation verdampft. — Die reine Säure bildet farb- und geruchlose, prismatische tafelförmige Krystalle oder auch dreiseitige Säulen mit sehr abgestumpften Endspitzen, zuweilen, besonders bei nicht völliger Reinheit, kommt sie auch nadelförmig, schuppig und schmetterlingsflügelförmig krystallisirt vor, sie schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Die Krystalle enthalten 17,82 Procent oder 1 MG. Wasser chemisch gebunden, die sublimirte Säure enthält nur halb so viel; durch Erhitzung mit concentrirter Phosphorsäure kann man ein vollkommen wasserleeres Sublimat gewinnen. Die wasserfreie Säure enthält in 100 Theilen 48,12 Kohlenstoff, 3,97 Wasserstoff und 47,91 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure erfordert zur Auflösung 25 Theile kaltes und 3 Theile warmes Wasser, auch in Weingeist und Aether ist sie löslich, nicht aber in Terpenthinöl, und unterscheidet sich hierdurch besonders sehr von der Benzoësäure. Die wässrige Lösung reagirt und schmeckt sauer und wird durch kein Reagens getrübt.

§ 65. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die medicinische Bernsteinsäure am Geruche, der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech, der Auflöslichkeit in 3 Theilen siedendem Wasser und dem Ausscheiden aus dieser Auflösung beim Erkalten in der derselben eigenthümlichen Krystallform.

Die gute Beschaffenheit wird erkannt:

a. aus der Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes, welcher bei fortgesetztem Erhitzen endlich auch vollkommen verschwindet — ein fixer unbrennlicher Rückstand verräth beigemischte unorganische Substanzen;

b. aus der Auflöslichkeit in 25 Theilen heissem Wasser, ohne dass sich beim Erkalten etwas ausscheidet — ein krystallinischer nadelförmiger Rückstand würde auf beigemischte Benzoësäure schliessen lassen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der wässrigen Lösung gegen Kalkwasser, verdünnte Auflösungen von salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silber, endlich gegen Schwefelwasserstoffwasser. — Ein Niederschlag durch Kalkwasser würde eine Beimischung von anderweitigen organischen Säuren, als Weinstein säure, Klee säure, zu erkennen geben.

d. aus der Nichtentwicklung von Ammoniak beim Uebersättigen mit Aetzkalkflüssigkeit -- gegenfalls enthält sie Ammoniaksalze beigemischt.

§ 66. *Bernsteinsäure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Bernsteinsäure die bernsteinsäuren Salze (*Sales succinici, Succinates*), welche meistens in Wasser löslich sind; nur das bernsteinsäure Eisenoxyd ist in Wasser ganz unlöslich, daher auch Auflösungen von bernsteinsäuren Salzen in Auflösungen von Eisenoxydsalzen einen dunkelbräunlich rothen Niederschlag von bernsteinsäurem Eisenoxyd erzeugen. Die bernsteinsäuren Alkalien sind in Weingeist unlöslich.

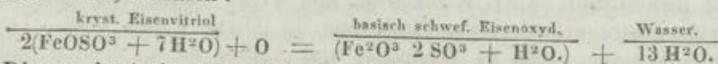
ACIDUM SULFURICUM.

$$\text{SO}^3 = 501,165.$$

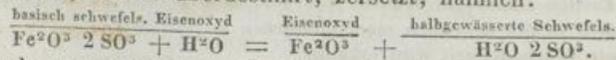
Synonyme. Acidum s. Oleum Vitrioli. *Acide sulfurique.* Schwefelsäure, Vitriolsäure.

§ 67. *Vorkommen und Bildung.* Die Schwefelsäure ist die Verbindung des Schwefels mit der grössten Menge Sauerstoff, und ist in 100 Theilen nahe aus 40 Theilen Schwefel und 60 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt. Sie kommt in grosser Menge in der Natur fertig gebildet vor, jedoch nicht frei, sondern in Verbindung mit Basen in Form von schwefelsäuren Salzen. Isolirt stellt man sie auf zweierlei Weise dar, nämlich:

a. Schwefelsäures Eisenoxydul (Eisenvitriol) wird in einem irdenen Gefäss bei Luftzutritt und unter fortwährendem Umrühren allmählig bis zum Glühen erhitzt, wodurch es unter Entweichung von Wasser und Absorption von Sauerstoff in basisch-schwefelsäures Eisenoxyd verwandelt wird, nämlich:



Dieses basisch-schwefelsäure Eisenoxyd wird hierauf in irdenen Retorten mit ähnlichen Vorlagen allmählig bis zum starken Glühen erhitzt und dabei so lange erhalten, bis die anfangs heisse Vorlage beginnt kalt zu werden. Bei dieser Destillation wird das Eisensalz in Eisenoxyd, welches in der Retorte zurückbleibt, und in halbgewässerte Schwefelsäure, welche überdestillirt, zersetzt, nämlich:



Das also gewonnene, gewöhnlich noch eine geringe Menge Schwefelsäure zurückhaltende, Eisenoxyd führte ehemals den Namen *Caput mortuum s. Colcothar Vitrioli*. Nachdem es mit Wasser gut ausgesüsst worden, hiess es *Terra Vitrioli dulcis* und kommt dann unter dem Namen rothe Farbe, *Englischroth*, *Berlinerroth* im Handel vor. Es enthält natürlicherweise alle fixen fremden Beimengungen des angewandten rohen Eisenvitriols, und kann sonach niemals

die Stelle des reinen Eisenoxyds (Ferrum oxydatum rubrum) in den Officinen vertreten.

b. Die zweite Gewinnungsart der Schwefelsäure, wobei letztere nicht Educt, wie im Vorhergehenden, sondern Product ist, findet durch Oxydation des Schwefels auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs unter Vermittlung des Stickoxydgases und des Wasserdampfes statt. Der Prozess ist etwas verwickelt, nämlich beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft entsteht, wie sehr auch die letztere vorwalte, nur schweflige Säure, deren höhere Oxydation zu Schwefelsäure nur auf mittelbarem Wege erzielt werden kann. Die vermittelnden Körper sind hier Stickoxydgas und Wasserdampf. Ersteres verwandelt sich in Berührung mit der Luft durch Absorption von Sauerstoff in salpetrige Säure, welche auf trocknes schwelligsaures Gas gar keine Wirkung ausübt, dem wasserhaltigen aber sogleich den aufgenommenen Sauerstoff wieder abtritt, und es dadurch in wasserhaltige Schwefelsäure verwandelt, die als Flüssigkeit sich am Boden des Raumes, worin die Operation geschieht, ansammelt. Das regenerirte Stickoxyd wirkt von Neuem auf den atmosphärischen Sauerstoff, der Prozess erneuert sich und dauert in dieser Weise fort, so lange als schweflige Säure, atmosphärische Luft und Wasser in hinreichender Menge vorhanden sind. — Die allmälige Vervollkommnung, welche diese Operation seit etwa 20 Jahren erfahren und gegenwärtig fast ihren Culminationspunkt, wenigstens in dieser Weise, erreicht haben dürfte, hat durch den niedrigen Preis, zu welchem die Schwefelsäure in Folge dessen gestellt werden kann, einen ausgezeichnet wohlthätigen Einfluss auf alle Zweige der Technik und Industrie, deren kaum einer die Hilfe der Schwefelsäure, sei es mittelbar oder unmittelbar, entbehren kann, ausgeübt.

§ 68. *Verschiedene Arten der Schwefelsäure.* a. Die durch Destillation des Eisenvitriols gewonnene Schwefelsäure wird im Handel Vitriolöl, rauchende, nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure genannt; sie raucht an der Luft, besitzt ein spec. Gewicht = 1,86, ist meistens schwach gefärbt und enthält im Durchschnitt 10 Proc. Wasser. Wird rauchende Schwefelsäure bis unter 0° erkalte, so krystallisirt eine Verbindung von 2 MG. Schwefelsäure mit 1 MG. Wasser (halbgewässerte Schwefelsäure = $2\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$) in grossen Blättern heraus, welche in der Luft weisse Dämpfe verbreiten, und nach sorgfältiger Trennung von dem noch flüssigen Theile bei + 12—15° noch fest bleiben; sie enthalten 9 Proc. Wasser. Je mehr von dieser rauchenden Verbindung in der Säure enthalten ist, desto besser ist sie, desto mehr muss man aber auch dafür sorgen, sie zur Winterszeit an einem nicht zu kalten Orte aufzubewahren. Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist meist wasserreicher, weil viele Fabrikanten englische Schwefelsäure in den Vorlagen vorzuschlagen pflegen.

b. Die durch Verbrennen des Schwefels dargestellte Schwefelsäure wird im Handel Schwefelöl oder auch englische Schwefelsäure genannt; sie enthält ursprünglich viel Wasser, welches ihr durch Abdampfen entzogen wird. Dieses geschieht anfänglich in Bleiplatten, bis sie ein spec. Gewicht = 1,740 erlangt hat, dann darf aber die

Erhitzung in dem Bleigefässe nicht weiter fortgesetzt werden, weil das Blei bei diesem Grade der Stärke von der kochenden Säure angegriffen wird. Man nimmt sie daher heraus, füllt sie in Retorten von Glas oder Platin, und setzt das Einkochen fort, bis der Siedepunkt 326° erreicht hat, und saure Dämpfe anfangen überzugehen. Sie erscheint nun als eine farblose, ölarartige, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,84 spec. Gew. und $18\frac{1}{2}$ Proc. Wassergehalt ($= \text{SO}^3\text{H}^2\text{O}$), welcher derselben durch weiteres Einkochen nicht entzogen werden kann, da sie dann als ein Ganzes überdestillirt. Sie erstarrt erst bei -34° . Die Saure von 1,740 spec. Gew. kommt ebenfalls in dem Handel vor, unter dem Namen abgedampfte Schwefelsäure, sie enthält ungefähr 36 Proc. oder 2 MG. Wasser, siedet bei 200° und giebt Wasser ab, welches etwas schwefelsäurehaltig ist, sie erstarrt bei $+4^{\circ}$ in grossen durchsichtigen Krystallen. Ein viertes Schwefelsäurehydrat ($\text{SO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$) wird erhalten, wenn 100 Theile concentrirter Säure mit 37 Theilen Wasser vermischet werden, wobei die grösste Verdichtung oder die stärkste Verminderung des Volums stattfindet, es besitzt ein spec. Gew. $= 1,632$ und ist noch unter -20° flüssig. Man bedient sich dieses Hydrats um Winterszeit durch Vermischen mit Schnee, Sommerszeit durch Vermischen mit krystallisirtem Glaubersalz einen hohen Kältegrad hervorzubringen.

c. *Wasserleere Schwefelsäure.* Wird rauchende Schwefelsäure in einem Destillationsapparat aus Glas erwärmt, so geräth sie bald ins Kochen und lässt dicke weisse Dämpfe entweichen, welche sich in der Vorlage zu einem Haufwerke von farblosen, undurchsichtigen, asbestähnlichen Krystallen verdichten, während der Siedepunkt des Retorteninhalts immer höher steigt, bis er endlich bei gesteigertem Feuer 326° erreicht, und dann als tropfbare Flüssigkeit überdestillirt, wenn man mit der Erhitzung fortfährt. Der starre Inhalt der Vorlage ist wasserleere Schwefelsäure, eine sehr flüchtige, die Feuchtigkeit der Luft mit grösster Begierde anziehende, stark rauchende Substanz, welche Schwefel mit blauer, Selen und Jod mit grüner, Tellur mit Purpurfarbe auflöst, ohne dabei zersetzt zu werden. Die blaue Schwefelauflösung verwandelt sich jedoch allmählig in schweflige Säure. Der Rückstand in der Retorte, nachdem alles rauchende Wesen entwichen, ist Schwefelsäure mit $18\frac{1}{2}$ Proc. oder 1 MG. Wasser, raucht nicht mehr an der Luft, und kommt nun ganz mit der englischen Schwefelsäure überein, so dass demnach die rauchende Schwefelsäure von der nicht rauchenden, abgesehen von den jeder von beiden Säuren eigenthümlichen Beimischungen, nur durch einen geringeren Wassergehalt unterschieden ist.

d. *Acid. sulfuric. pur. s. rectificatum.* Weder die englische noch die rauchende Schwefelsäure ist chemisch rein, sondern sie sind beide mehr oder weniger mit fremdartigen Substanzen, als Blei, Arsen, Selen, Eisen, Salpetersäure und schwefliger Säure verunreinigt, auch sind sie gewöhnlich durch hineingefallene organische Theile etwas gefärbt. Für den technischen Gebrauch ist diess meistens ohne Bedeutung; Behufs der medicinischen Anwendung muss die Säure durch Rectification aus gläsernem Destillirapparat gereinigt werden. Um diese

Operation praktisch und gefahrlos auszuführen, muss die Kapelle nicht unmittelbar über dem Feuerraum, sondern seitlich desselben sich befinden, sie muss mit dem mittlern Theil des Bodens aufrufen, und das Feuer nur den geringeren Theil des Bodens und die Seitenwände umspielen. Die Retorte ruht auf einer $1\frac{1}{2}$ –2" dicken Sandschicht; der Raum zwischen den Seitenwandungen der Retorte und der Kapelle braucht höchstens $\frac{1}{2}$ " breit zu sein, an der dem Feuer entgegengesetzten Seite kann er noch weit schmaler sein. Gut ist es, wenn die Wände der Kapelle die Retorte überragen, und diese muss ganz mit Sand überdeckt, und deren Hals in möglichst geneigter Lage gestellt werden. Bei solcher Einrichtung kann die Retorte 15–20 Pf. Säure, je nach ihrer Grösse, enthalten, ohne dass man ein Gefahr bringendes Aufstossen zu befürchten hätte, indem die Erhitzung nicht vom Boden, sondern von den Seiten und von der Oberfläche aus stattfindet. Wenn ungefähr $\frac{1}{10}$ überdestillirt ist, vertauscht man die Vorlage mit einer anderen vorher stark erwärmten. — Die rectificirte Säure ist eine farb- und geruchlose, nicht rauchende Flüssigkeit von 1,840 spec. Gew., enthält, wie schon oben erwähnt worden, $18\frac{1}{2}$ Proc. Wasser chemisch gebunden, kommt bei 326° ins Kochen und destillirt über, ohne vorher von ihrem Wasser abzugeben, und erstarrt erst bei -34° . In Berührung mit der Luft zieht sie mit grosser Begierde Wasser aus derselben an, nimmt dabei an Volum und absolutem Gew. zu, an spec. Gew. aber ab. Ueberhaupt lässt sich Schwefelsäure in jedem Verhältnisse mit Wasser vermischen, was in Folge der dabei stattfindenden Verdichtung unter grosser Erhitzung stattfindet, daher mit Vorsicht durch Eingiessen der Säure in das Wasser, aber nicht umgekehrt, ausgeführt werden muss. Eine Mischung aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser ist unter dem Namen Acidum sulfuricum dilutum (Spiritus Vitrioli acidus) officinell, und besitzt ein spec. Gew. = 1,11–1,12

§ 69. *Verhalten der Schwefelsäure gegen organische und unorganische Stoffe.* Die Schwefelsäure ist eine der kräftigsten Säuren; sie wirkt im concentrirten Zustande höchst corrodirend und zerstörend auf organische Gebilde, und tödtet, innerlich genossen, durch Zerstörung der Organe, mit denen sie in Berührung tritt. Diese zerstörende Einwirkung der Schwefelsäure wird besonders durch ihre mächtige Anziehung zum Wasser bedingt, in deren Folge sie nicht allein den meisten wasserhaltigen Körpern das Wasser entzieht, sondern auch in solchen Fällen die Bildung von Wasser zu Wege bringt, wo sie mit Körpern in Berührung kommt, welche an sich kein Wasser, aber wohl dessen Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten. Der Aetherbildungsprocess bietet ein merkwürdiges Beispiel der Art dar, und eben so das Elixir acidum Halleri durch Vermischen von Weingeist und Schwefelsäure bereitet. Gleichzeitig wird hierbei in den meisten Fällen Kohlenstoff ausgeschieden, welcher sich in der Säure löst und diese braun färbt. Viele Metalle werden beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeligsäuregas aufgelöst, indem das Metall sich auf Kosten eines Antheils Säure oxydirt, so Kupfer, Quecksilber, Silber; noch andere Metalle werden leichter

von der mit Wasser verdünnten Säure aufgelöst; die Oxydation findet hier auf Kosten des Wassers statt und es wird demnach gleichzeitig Wasserstoffgas entwickelt, so Zink und Eisen. Gold und Platin werden weder von der verdünnten noch von der concentrirten Säure angegriffen und Blei nur schwierig, wegen der Unlöslichkeit des sich bildenden schwefelsauren Bleioxyds. — In Auflösungen von Baryt-, Kalk- und Bleisalzen erzeugt die Schwefelsäure weisse Niederschläge, welche von überschüssiger Säure nicht aufgelöst werden, überhaupt scheidet die Schwefelsäure fast alle übrigen Säuren aus ihren Verbindungen mit Basen ab, indem sie sich der letzteren bemächtigt.

§ 70. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die concentrirte Schwefelsäure am bedeutenden spec. Gewichte, an der starken Wärmeentwicklung, welche sie beim Eingiessen in Wasser hervorbringt, endlich an der Schwärzung, welche ein Stückchen Zucker darin verursacht. Diese letztere Probe kann auch in zweckmässig abgeänderten Verhältnissen dazu dienen, die mit vielem Wasser verdünnte Säure zu erkennen. Nämlich man bestreicht die Aussenseite eines Porcellandeckels mit einer schwachen Zuckerauflösung, bedeckt damit ein Gefäss, worin Wasser siedet und bringt nun einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit darauf — bei Gegenwart freier Schwefelsäure tritt auf der Zuckerfläche die bemerkte Schwärzung hervor, und bei sehr grosser Verdünnung erscheint die Farbe grün. Diese Reaction tritt nur mit freier aber nicht mit an Basen gebundener Schwefelsäure ein; auch wird sie durch keine andere Säure hervorgebracht; sie ist daher besonders geeignet die Anwesenheit freier Schwefelsäure in sauren Flüssigkeiten, welche gleichzeitig schwefelsaure Salze enthalten können und wo daher Barytlösung nur zweideutige Resultate geben würde, zu ermitteln.

Die gute Beschaffenheit der Schwefelsäure ergiebt sich:

a. aus dem Nichtgeröthetwerden beim Eintröpfeln einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. — Das Gegentheil verräth Salpetersäure. Ausserdem kann die Gegenwart von Salpetersäure oder irgend einer anderen Oxydationsstufe des Stickstoffs in der Schwefelsäure noch mittelst Indiglösung ermittelt werden. Wird nämlich die Säure mit gleichviel Wasser verdünnt, dieselbe darauf durch ein Paar Tropfen Indiglösung schwach blau gefärbt und gelinde erwärmt, so bleibt die Farbe bei Abwesenheit von Salpetersäure unverändert, gegenfalls verschwindet sie oder geht in's gelblich-grüne über;

b. aus dem Klarbleiben beim Vermischen mit Wasser oder Weingeist — nicht rectificirte Säure wird trübe und setzt ein weisses Sediment (schwefelsaures Blei) oder auch ein rothes (Selen) ab.

c. aus dem Nichtgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff — Behufs solcher Prüfung verdünnt man die Säure mit 6 Theilen Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoff und lässt die Lösung mit Papier bedeckt an einem lauwarmen Orte stehen. — War die Säure rein, so hat sich in derselben nur ein reinweisser Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel gebildet, dagegen verräth eine gelbe Trübung und ein citrongelber Niederschlag die Gegenwart von Arsen, welcher fast in jeder nicht rectificirten Schwefelsäure vorhanden ist.

§ 71. *Schwefelsaure Salze.* Mit den oxydirten Basen bildet die Schwefelsäure die schwefelsauren Salze (Sales sulfurici, Sulfates) von denen die sauren und neutralen in Wasser löslich sind, mit Ausnahme derjenigen, welche Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd zur Basis haben; diese sind entweder in Wasser ganz unlöslich oder doch

sehr schwer löslich und werden auch durch ein Ueberschuss von Säure nicht aufgelöst. Es erzeugen daher sowohl Schwefelsäure, als auch in Wasser aufgelöste schwefelsaure Salze in den Auflösungen solcher Salze, zu deren Bestandtheilen die genannten Basen gehören, weisse Niederschläge. Das unlöslichste von allen schwefelsauren Salzen ist übrigens der schwefelsaure Baryt, auch besitzt die Schwefelsäure vor allen Säuren die grösste Anziehung zu dieser Base und umgekehrt, so dass eine Auflösung irgend eines Barytsalzes in einer Flüssigkeit, welche auch nur die kleinste Spur von Schwefelsäure, gleichviel gebunden oder frei, enthält, eine weisse Trübung und nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge der vorhandenen Schwefelsäure, einen ähnlichen Niederschlag hervorbringt. Um jedoch sicher zu sein, dass die Trübung oder der Niederschlag durch keine von den andern Säuren, welche mit Baryt unlösliche Salze bilden, hervorgebracht worden, muss man zu der trüben Flüssigkeit etwas verdünnte Salpetersäure zusetzen — verschwindet die Trübung nicht, so ist das Vorhandensein von Schwefelsäure ausser Zweifel. Nur Selensäure bietet ein der Schwefelsäure ähnliches Verhalten dar, und erzeugt mit Baryt ebenfalls eine in Wasser und Säure unlösliche Verbindung. Indess lassen sich beide Niederschläge, der schwefelsaure und der selensaure, doch dadurch leicht von einander unterscheiden, dass der letztere durch Erhitzen mit Salzsäure in selenigsauren Baryt umgewandelt wird, welcher sich in der freien Salzsäure löst, während der schwefelsaure Baryt durch gleiche Behandlung keine Veränderung erleidet. —

Die neutralen schwefelsauren Salze sind so zusammengesetzt, dass in ihnen der Sauerstoffgehalt der Base zum Sauerstoffgehalt der Säure sich verhält wie 1 : 3; die allgemeine Formel für dieselben ist daher $ROSO^3$ oder R^2OSO^3 oder $R^2O^3 + 3SO^3$, worin R das Basenradical bezeichnet.

ACIDUM SULFUROSUM.

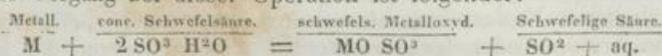
$SO^3 = 401,165.$

Synonyma. Acidum Sulfuris volatile s. Vitrioli phlogisticatum, Spiritus Sulfuris per campanam. *Acide sulfurique.* Schwefelige Säure.

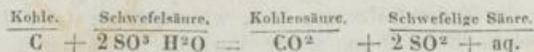
§ 72. *Bereitung.* Die schwefelige Säure ist das unmittelbare Product von der Verbrennung des Schwefels in der atmosphärischen Luft und wurde ehemals auch auf die Art bereitet, dass man Schwefel unter einer grossen Glasglocke entzündete und das sich bildende Gas von schwefeliger Säure durch etwas Wasser, womit die Glocke gesperrt war, absorbiren liess, daher der Name Spiritus Sulfuris per campanam. Zweckmässiger stellt man sich jedoch das schwefeligsäure Gas Behufs der Bereitung von flüssiger schwefeliger Säure dar, indem man metallisches Quecksilber mit dem gleichen Gewicht, oder metallisches Kupfer mit dem 3fachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Kolben mit engem und langen Halse übergiesst, in der Mündung des Kolbens aber mittelst eines durchbohrten und in Wachs getauchten Pfropfens ein zwisehenkliches Gasableitungsrohr luftdicht befestigt, den längern äusseren Schenkel desselben aber in

ein Gefäß, worin sich das Wasser befindet, welches man mit dem Gase anschwängern will, bis etwa 1—2 Zoll unter der Oberfläche des Wassers ausmünden lässt, den Inhalt des Kolbens endlich im Sandbade allmählig stark erhitzt und damit bei fortdauernd gesteigertem Feuer so lange fortfährt, als noch Gas sich entwickelt, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit innerhalb des Rohrs unter dem Niveau der äusseren Flüssigkeit herabgedrückt wird. Sobald dieses nicht mehr stattfindet, nimmt man die Flasche hinweg, und lässt den Kolben, worin das Metall in eine weisse Masse von schwefelsaurem Kupfer- oder Quecksilberoxyd verwandelt ist, erkalten.

Der Vorgang bei dieser Operation ist folgender:



Noch vortheilhafter kommt man zum Ziele, besonders wenn man des schwefelsauren Metallsalzes nicht bedarf und eine gleichzeitige Entwicklung von Kohlensäuregas kein Hinderniss abgiebt, wenn man in dem im Vorhergehenden beschriebenen Apparate, anstatt des Metalles, Kohlenpulver mit Schwefelsäure erhitzt und zwar in dem Verhältniss von 1 des ersteren auf 6 der letzteren. Man giesst die Säure in den Kolben und fügt das Kohlenpulver allmählig zu. Beim Erhitzen entwickelt sich ein dauernder Strom von Kohlensäure- und Schwefeligsäuregas, nämlich



beim Anschwängern von Wasser oder Weingeist mit schwefeliger Säure ist das Kohlensäuregas ohne Nachtheil.

§ 73. *Eigenschaften.* Die schwefelige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke eine farblose, luftförmige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickenden, zum Niesen reizenden Geruch und 2,21 spec. Gewichte. Sie ist unathembar, brennende Körper verlöschen darin; kann durch Druck und Erkältung zu einer tropfbaren, sehr beweglichen Flüssigkeit condensirt werden, welche unter gewöhnlichem Luftdrucke schon bei -10° siedet. Wasser absorbirt bei $+15^\circ$ das 37fache seines Volums an gasiger schwefeliger Säure, die Auflösung stellt die gewöhnliche flüssige schwefelige Säure dar, welche in ausgezeichnetem Grade den Geruch des Gases und einen stechend unangenehmen Geschmack besitzt. Diese wässrige flüssige schwefelige Säure bleicht Pflanzenfarben, ebenso auch viele thierische Körper, wie Wolle, Schwämme, Knochen; an der Luft absorbirt sie allmählig Sauerstoff und verwandelt sich in wässrige Schwefelsäure, dasselbe geschieht auch, wenn sie mit gewissen sauerstoffhaltigen Körpern zusammengebracht wird, welche dadurch ganz (z. B. Jodsäure, Goldoxyd) oder theilweise (z. B. Arseniksäure) entsauerstofft werden. Fein gepulvertes Manganhyperoxyd wird davon als unterschwefelsaures Manganoxydul aufgelöst ($2\text{SO}^2 + \text{MnO}^2 = \text{MnOS}^2\text{O}^5$), doch entsteht jederzeit dabei auch etwas schwefelsaures Manganoxydul. Bleihyperoxyd wird dadurch in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Mit kohlensauren Salzen zusammengebracht, treibt sie die Kohlensäure aus und verbindet sich mit den Basen zu schwefelsauren Salzen

(Sales sulfurosi, Sulfites), von denen nur die, welche ein eigentliches Alkali als Base enthalten, in Wasser löslich sind. Wird diese Auflösung mit Schwefel digerirt, so wird von letzterem so viel aufgelöst, als bereits in der schwefeligen Säure enthalten ist und das Salz in ein unterschwefligsaures Salz umgewandelt.

Von den schwefelsauren Salzen wurde sonst das schwefligsaure Kali (Kali sulfurosum, Sulfis kalicus) unter dem Namen Tartarus vitriolatus *Stahlü* oder auch Sal sulfuris neutrum als Arzneimittel angewandt. Man gewinnt es am schnellsten und zwar in Pulverform, wenn man eine Auflösung von Schwefeligsäuregas in Weingeist (wovon es in noch grösserer Menge als von Wasser aufgelöst wird) zu einer Auflösung von Aetzkali in Weingeist so lange zusetzt, bis der Geruch der schwefeligen Säure vorherrscht, das niedergefallene Salz hierauf in einem Filter sammelt und durch Auspressen zwischen erwärmtem Fliesspapier austrocknet. Es ist in Wasser leicht löslich und kann durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten werden, jedoch muss die Verdunstung bei Abschluss der Luft geschehen, indem sich sonst viel schwefelsaures Kali bildet. — Das schwefligsaure Kali ist leicht an dem Geruch nach schwefeliger Säure erkenntlich, welcher sich beim Uebergiessen desselben mit Salzsäure daraus entwickelt.

ACIDUM TANNICUM.

$$\overline{Qt} = C^{18} H^{16} O^{12} = 2652,00$$

Synonyme. Acidum quercitanicum, Tanninum. *Acide tannique, Tannin.* Gerbsäure, Gerbstoff*)

§ 74. *Bereitung.* Diese in neuer Zeit als Arzneimittel empfohlene organische Substanz wird am zweckmässigsten aus den Galläpfeln, wovon sie mehr als die Hälfte ausmacht, mittelst der sogenannten Verdrängungsmethode durch Aether ausgezogen. Zu diesem Behufe füllt man

*) Die Gerbsäure ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet, nach *Wahlenberg* kommt sie vor: 1. in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Pflanzen, wie z. B. *Tormentilla erecta*, *Polygonum Bistorta*, *Lythrum Salicaria*; 2. in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Sie ist am reinsten in dem Holze, bekommt gegen die Oberfläche der Rinde zu eine dem Extractabsatze immer gleichartiger werdende Natur; 3. in den Blättern der Kräuter findet sie sich sehr selten (*Saxifraga crassifolia* enthält jedoch dieselbe in Menge), dagegen aber findet sie sich in den Blättern der Bäume und Sträucher z. B. der Eichen und Birken, in *Arbutus Uva Ursi*, in *Vaccinium Myrtillus*, *Rhus Coriaria* u. a.; 4. in den Schaalen von Früchten und Saamen, so wie in deren Scheidewänden, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schale fleischiger Früchte; 5. in unreifen Früchten. Sie findet sich selten in Blumenblättern (die Blüten von *Punica Granatum* und die Rosen machen eine Ausnahme), im Fleische reifer Früchte und nicht in jährigen Pflanzen.

Die in diesen verschiedenen Pflanzen vorkommenden Gerbsäuren zeichnen sich gemeinschaftlich dadurch aus, dass sie Lakmuspapier röthen, zusammenziehend, aber nicht sauer schmecken, und dass sie, wenn man eine Lösung derselben in den Mund nimmt, die innere Bedeckung desselben zusammenschnüren, dass sie die Lösungen von Leim und Eiweissstoff fällen, dass sie sich mit mehren thierischen Geweben vereinigen, vorzüglich mit der Fleischfaser und solchen Membranen, die beim Kochen in Leim verwandelt werden z. B. mit der Haut, welche in

einen verschliessbaren Verdrängungsapparat, dessen untere Oeffnung mit etwas Baumwolle verschlossen ist, mit grob gepulverten Galläpfeln an und giesst auf das Pulver mit Wasser gesättigten Aether, so dass der ganze innere Raum dadurch angefüllt wird. Die obere Oeffnung des Apparats wird luftdicht verschlossen und das Ganze mehre Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit lüftet man den Stöpsel sowohl des stechheberförmigen Behälters, als auch des Recipienten, so dass die Flüssigkeit aus dem ersteren allmählig in den letzteren abfließen kann. In dem Recipienten finden sich zwei Flüssigkeiten, eine schwere, syrupartige, gelblich gefärbte, welche eine höchst concentrirte Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, und eine darauf schwimmende leichtere, grünlich gefärbte, die aus einer Auflösung von Gallussäure und anderen Materien in Aether besteht. Die erstere Flüssigkeit wird von dem darauf schwimmenden Aether getrennt, mit frischem Aether mehrmals ausgewaschen und endlich im Wasserbade eingetrocknet.

In Ermangelung des eben beschriebenen Verdrängungsapparats kann man auch folgendermaassen verfahren: Man übergiesst die gepulverten Galläpfel in einem Digerirkolben mit soviel mit Wasser gesättigtem (aber kein ungelöstes Wasser enthaltenden) Aether, dass die Flüssigkeit einige Zolle über dem Pulver steht, verschliesst den Kolben mit nasser Blase und stellt ihn einige Tage hindurch an einem nur mässig warmen Orte hin. Hierauf schüttet man das Ganze in einen Glastrichter, worin man in zweckmässiger Weise ein Papierfilter gelegt hat und bedeckt den Trichter mit einer gutschliessenden Glasplatte. Sobald nichts mehr abtröpfelt, giesst man etwas frischen Aether auf das Filter, legt, sobald dieser abermals abgetropft ist, den Rückstand in ein leinenes Tuch, und presst ihn zwischen zwei zinnernen Pressplatten rasch aus. — Die ätherischen Flüssigkeiten werden vermischt, in einen gläsernen

dieser Verbindung das wird, was wir gegerbt nennen, und wovon diese Säuren auch den Namen haben. In mehren anderen Beziehungen zeigen aber doch die Gerbsäuren ein wesentlich von einander verschiedenes Verhalten, so dass man nicht umhin kann, mehre Arten derselben zu unterscheiden, und wahrscheinlich ist ihre Anzahl nicht klein. *Berzelius* beschreibt deren 4, nämlich die Eichengerbsäure, *Acidum quercitanicum*, dieselbe, welche in den Galläpfeln enthalten ist und Eisenoxydsalze schwärzt; Chinagerbsäure, *Acidum cinchotanicum*, welche fast dem ganzen Geschlechte *Cinchona* angehört, darin mit einem Theile der vegetabilischen Salzbasen (*Chinin* und *Chinchonin*) verbunden ist, und welcher die Infusion der *Chinarinden* die Eigenschaft verdankt, die Auflösungen von Brechweinstein zu fällen und die der Eisenoxydsalze grün zu färben; die Gerbsäure aus Tannen und Fichten, welche in ihrem allgemeinen Verhalten der aus der *Chinarinde* ganz gleich kommt, unterscheidet sich aber doch von dieser ganz wesentlich dadurch, dass sie Brechweinstein nicht fällt. Catechugerbsäure, *Acidum mimotanicum*, welche den hauptsächlichsten Bestandtheil des unter dem Namen *Catechu* oder *Terra japonica* im Handel vorkommenden Extracts von *Mimosa Catechu* ausmacht. Eisenoxydsalze werden von dieser Gerbsäure mit grüner Farbe, Brechweinstein gar nicht gefällt. Der im kalten Wasser unlösliche Theil des *Catechus* ist eine aus der Einwirkung der Luft auf die Catechugerbsäure hervorgegangene andere Säure, welche von *Berzelius* Catechusäure von *Nees* von *Esenbeck* *Catechin* und *Nauclein*, von *Buchner* Tanningensäure genannt wird. Die Kinogerbsäure, *Acidum coccotanicum*, ist in dem aus *Coccoloba uvifera* bereiteten und mit dem Namen *Kino* bezeichneten Extract enthalten. Sie ist in Aether unlöslich und fällt nicht Brechweinsteinlösung.

Destillirapparat gegossen, der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in eine Porcellanschaale gegossen und unter Umrühren mit einem Porcellanspatel rasch bis zur gänzlichen Trockenheit verdunstet.

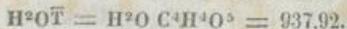
§ 75. *Eigenschaften.* Die also erhaltene Gerbsäure erscheint in Gestalt einer schwammigen, sehr glänzenden schwachgelblichen geruchlosen Masse, welche in trockner Luft sich nicht verändert, in feuchter sich aber allmählig dunkel färbt. Sie ist in Wasser, wasserhaltigem Aether und Alcohol löslich. Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier, besitzt einen äusserst adstringirenden Geschmack, absorbirt in Berührung mit der Luft Sauerstoff und verwandelt sich dabei in Gallussäure und in Kohlensäure, welche letztere dem Volum des absorbirten Sauerstoffs gleichkommt. Sie wird durch concentrirte Mineralsäuren, aber nicht durch vegetabilische Säuren gefällt, zersetzt die kohlen-sauren Alkalien unter Aufbrausen, und bildet mit den meisten Metallaufösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze (Tannates) sind. Besonders empfindlich ist die Reaction auf Brechweinstein, welcher noch bei 1000facher Verdünnung dadurch in weissen Flocken gefällt wird; daher die Unwirksamkeit des Brechweinsteins als brechenerregendes Mittel in Verbindung mit Aufgüssen von gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffen. Mit Eisenoxydsalzen giebt die Gerbstoffauflösung reichliche dunkelblaue Niederschläge, Eisenoxydulsalze werden dagegen nicht getrübt; es gründet sich hierauf die Anwendung der Gallustinctur als Erkennungsmittel kleiner Mengen von Eisen in Flüssigkeiten, z. B. Mineralwässern (§ 137), und das wirkende Mittel in diesem Reagens ist eben der darin enthaltene Gerbstoff. Der Niederschlag, welchen Bleizuckerauflösung in einer Abkochung von Eichenrinde hervorbringt und welcher der Hauptsache nach aus gerbsaurem Bleioxyd besteht, wird in noch feuchtem Zustande unter dem Namen *Plumbum tanninum* (*Unguentum plumbico-tannicum*, *Plumbum s. Ungt. scytodepsicum*) als äusseres Mittel gegen das Aufliegen angewandt. — In Auflösungen von Cinchonin-, Chinin-, Brucin-, Strychnin-, Codein-, Morphin-, und Narkotinsalzen bildet die Gerbstoffauflösung weisse Niederschläge, welche Verbindungen der Gerbsäure mit den respectiven Alkaloiden sind, vom Wasser nur sehr wenig gelöst werden, daher auch in sehr verdünnten Auflösungen entstehen. Auf diese Fällbarkeit der Alkaloide durch den Gerbstoff gründet sich die Anwendung desselben als Gegenmittel bei Vergiftungen durch das eine oder das andere dieser organischen Gifte. — In einer Auflösung von Gallerte (thierischem Leim) bringt der Gerbstoff einen weissen undurchsichtigen Niederschlag hervor, welcher, wenn die Gallerte im Ueberschuss vorhanden ist, sich beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder löst; bei überschüssigem Gerbstoff vereinigt sich dagegen der Niederschlag zu einer Art unlöslicher, grauer und sehr elastischer Haut. Ein Stück thierische Haut, welches durch Kali enthaart ist, überhaupt jede Art von Aponeurosen, entziehen, in eine Auflösung von Gerbstoff gelegt, der Flüssigkeit allen Gerbstoff so vollständig, dass das rückständige Wasser auch nicht die geringste Färbung mehr mit Eisensalzen giebt. Findet dennoch eine Bläuung statt, so rührt dies von einem Gehalt des Gerbstoffs an Gallussäure her, welche, wie schon im Vorbergehenden

erwähnt, aus dem Gerbstoffe durch Einfluss der atmosphärischen Luft sich erzeugt. —

Die von allen fremden Materien möglichst befreite und bei $+100^{\circ}\text{C}$ getrocknete Gerbsäure enthält in 100 Theilen 51,18 Kohlenstoff, 4,18 Wasserstoff und 44,64 Sauerstoff. Hieraus und aus dem Verhalten der Gerbsäure gegen Sauerstoffbasen hat sich ergeben, dass die stöchiometrische Constitution dieser getrockneten Säure den Verhältnissen $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^9 + 3\text{H}^2\text{O}$ entspricht, welches Wasser durch fixe Basen ganz oder theilweise ersetzt werden kann. — Unterwirft man Gerbsäure bei raschem Feuer der trocknen Destillation, so schmilzt sie unter heftigem Aufblähen zu einer schwarzen, syrupdicken Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Einwirkung der Wärme und bei Abnahme der Gasentwicklung fest wird. Die flüchtigen Producte dieser Destillation sind Kohlensäure, Wasser und ein krystallinisches leicht schmelzbares Sublimat, welches man früher für reine Gallussäure hielt, später aber, als Zersetzungsproduct der eigentlichen Gallussäure von *Pelouze* erkannt, den Namen Pyrogallussäure erhalten hat. Der feste Rückstand in der Retorte löst sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe und wird durch Säuren aus diesen Auflösungen als schwarzes Pulver gefällt; es ist dieses der Körper, den *Pelouze* Metagallussäure, *Berzelius* Melangallussäure genannt hat. *)

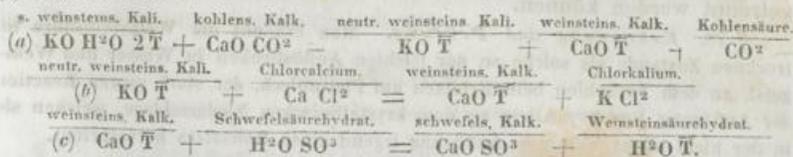
*) Die Gallussäure (*Acidum gallicum*), von welcher man früher glaubte, dass sie in den Galläpfeln präexistire, unterscheidet sich vom Gerbstoff oder der Gerbsäure ausser in der Zusammensetzung, durch Krystallisirbarkeit und Indifferenz der wässerigen Lösung gegen aufgelöste Gallerte, und gegen die Auflösungen der Alkaloidsalze. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie wie jener einen dunkelblauen Niederschlag. — Das von *Scheele*, dem Entdecker der Gallussäure, zur Gewinnung derselben angegebene Verfahren besteht darin, dass man gepulverte Galläpfel mit Wasser befeuchtet, in offenen Gefäßen einige Monate sich selbst überlässt, die Masse nach dieser Zeit auspresst, den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt, die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle durch Auflösen und Behandeln mit Thierkohle entfärbt. *Liebig* schreibt folgendes, innerhalb einer kürzeren Zeit ausführbares, Verfahren vor: Eine Auflösung von reiner Gerbsäure, oder ein concentrirter Auszug von Galläpfeln mit kaltem Wasser wird mit Schwefelsäure kalt gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepresst, und in diesem Zustande in verdünnte kochende Schwefelsäure (1 Säure auf zwei Wasser) getragen so lange als er sich darin noch auflöst. Nachdem die Auflösung einige Minuten gekocht hat, lässt man sie ruhig erkalten, reinigt die erhaltenen gefärbten Krystalle von Gallussäure von der beigemischten Schwefelsäure durch Umkrystallisiren, löst die schwarzgefärbten Krystalle in siedendem Wasser, fällt die Auflösung durch essigsäures Bleioxyd, und zerlegt den gewaschenen Niederschlag, den man in siedendem Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas. Beim Erkalten der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich die Gallussäure in feinen seidenartigen Nadeln von weisser oder schwachgelblicher Farbe aus. Sie ist geruchlos, schmeckt säuerlich zusammenziehend, löst sich in 3 kochendem, in 100 kaltem Wasser, leichter in Alkohol, schwierig in Aether. Bei $+100^{\circ}$ verlieren die Krystalle 9,25 Procent Wasser, die rückständige Säure hat sich durch die Analyse und das Verhalten gegen Sauerstoffbasen als eine den stöchiometrischen Verhältnissen $\text{C}^7\text{H}^2\text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$ entsprechend zusammengesetzte zweibasische Säure ergeben, welches Wasser ganz oder theilweise durch entsprechende Aequiv. fixer Basis ersetzt werden kann. Durch den Einfluss der Wärme wird die Gallussäure zersetzt in Kohlensäure, Pyrogallussäure und Melangallussäure

ACIDUM TARTARICUM.



Synonyma. Sal essentielle Tartari. Acide tartrique ou tartreux. Weinsteinsäure, Weinsäure.

§ 76. *Vorkommen.* Die Weinsteinsäure ist ein ausschliessliches Product des vegetabilischen Organismus und hat bis jetzt noch nicht, weder unmittelbar noch mittelbar, künstlich dargestellt werden können. Sie kommt in vielen vegetabilischen Säften, z. B. in den von Weinbeeren, Tamarinden, mit Kali zu einem sauren Salz (Weinstein) und ebenso auch mit Kalk verbunden vor. In chemischen Laboratorien wird sie aus dem weinsteinsäuren Kalk, welchen man durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Kalk (a) und weitere Präcipitation des entstandenen neutralen weinsteinsäuren Kali's mit Chlorcalcium (b) erhält, durch Zersetzung desselben mittelst Schwefelsäure (c) abgeschieden.



Die vom schwefelsäuren Kalk getrennte Weinsteinsäurelösung wird durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht. — Die Weinsteinsäure des Handels ist nicht selten durch etwas Schwefelsäure, Kalk und wohl auch Bleioxyd, von den bei der Fabrikation angewandten Bleigefässen herrührend, verunreinigt, daher sie behufs der medicinischen Anwendung durch Auflösen in reinem Wasser und langsames Verdunsten der Auflösung, wobei sich gewöhnlich grosse tafelförmige Krystalle (dem 2- und Igliedrigen System angehörend) bilden und die fremden Beimengungen in der Mutterlauge zurückbleiben, gereinigt werden muss.

§ 77. *Eigenschaften.* Die reine Weinsteinsäure bildet trockne, farb- und geruchlose wasserhelle Krystalle, welche Weinsteinsäurehydrat ($\text{H}^2\text{O} + \overline{\text{T}}$) sind, also gegen 14 Proc. Wasser chemisch gebunden enthalten. Die durch Vereinigung mit einem basischen Oxyd entwässerte Säure besteht in 100 Theilen aus 36,8 Kohlenstoff, 3,0 Wasserstoff und 60,2 Sauerstoff, entsprechend den oben bemerkten stöchiometrischen Verhältnissen. Die Krystalle der Weinsteinsäure sind an der Luft unveränderlich, schmelzen im Feuer*) und verkohlen endlich unter Verbreitung eines eigenthümlichen, brenzlichen Geruchs; sie sind in

*) Wird das Schmelzen der krystallisirten Weinsteinsäure mit der Vorsicht ausgeführt, dass keine Bräunung stattfindet, so entweicht nur aus einem Theil derselben das Hydratwasser; die hierdurch entwässerte Säure bleibt mit dem übrigen Theile, welcher sein Hydratwasser nicht verloren hat, im Zustande eines indifferenten Körpers verbunden zurück, und modificirt so die Eigenschaften derselben. In Berührung mit Wasser geht jedoch die so veränderte Säure (Tartrel- und Tartrilsäure) durch Aufnahme von Wasser allmählig wieder in den ursprünglichen Zustand über.

Wasser und Weingeist leicht löslich. Die wässrige Lösung schmeckt stark sauer, ist farb- und geruchlos, hinterlässt beim Verdunsten und Erhitzen auf Platinblech einen kohligen Rückstand und bringt in nicht allzuverdünnten Auflösungen von Kalisalzen weisse krystallinische Niederschläge von saurem weinsteinsauren Kali hervor. Aufgelöstes essigsaures Blei wird davon weiss niedergeschlagen, ebenso auch Kalkwasser im Ueberschuss angewandt, aber nicht Gypswasser und ebenso wenig aufgelöstes Kupferoxydammoniak. Nach der S. 80 entwickelten *Liebig'schen* Theorie von der chemischen Constitution der organischen Säuren gehört die Weinsteinsäure den zweibasischen Säuren an und die Formel für die krystallisirte Säure ist $C^8H^8O^{10} + 2H^2O$, welches Wasser ganz oder zur Hälfte durch Aequivalente von oxydirten Basen ersetzt werden kann, wodurch im ersten Falle die neutralen, im zweiten die sauren weinsteinsauren Salze entstehen. Die oxydirte Base kann im ersten Falle einartig oder zweiartig sein; letzteres giebt die weinsteinsauren Doppelsalze, welche durch Krystallisation nicht von einander getrennt werden können.

§ 78. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Weinsteinsäure im trocknen Zustande als solche an der leichten Auflöslichkeit in Wasser und Weingeist, an dem Verkohlen beim Erhitzen auf Platinblech, der stark sauren Reaction der Auflösung und vor Allem an dem krystallinischen Niederschlage, welchen sie in der nicht allzuverdünnten Auflösung irgend eines Kalisalzes hervorbringt.

Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

a. aus den der obigen Beschreibung entsprechenden physischen Eigenschaften;
b. aus der vollständigen Auflöslichkeit in gleichviel reinem Wasser und dem Klarbleiben der Lösung beim Vermischen mit der dreifachen Menge starkem Weingeist. — Das Gegentheil verräth in dem einen und dem andern Falle fremde salzartige Beimengungen;

c. aus der vollkommenen Indifferenz der verdünnten wässerigen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser, salzsauren Baryt, salpetersaures Silber und Gypslösung — das Gegentheil würde bei ersterem Reagens Metalle, bei dem zweiten Schwefelsäure, bei dem dritten Salzsäure, bei dem vierten endlich Oxalsäure zu erkennen geben*)

§ 79. *Weinsteinsäure Salze.* Mit den Alkalien, Erden und den basischen Oxyden der schweren Metalle, bildet die Weinsteinsäure die weinsteinsauren Salze (*Sales tartarici, Tartrates*), von denen nur die

*) In den meisten Trauben und dem daraus gewonnenen Weinstein ist ausser der Weinsteinsäure noch eine andere Säure enthalten, welche man Traubensäure (*Acidum racemicum* s. *paratartaricum*) genannt hat. Diese ist zwar im wasserleeren Zustande qualitativ und quantitativ eben so zusammengesetzt, wie die Weinsteinsäure, enthält aber im krystallisirten Zustande 2 MG. Wasser, wovon die Hälfte Krystallwasser ist und in warmer Luft entweicht, indem die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen; ausserdem unterscheidet sich die Traubensäure von der Weinsteinsäure durch ein anderweitig abweichendes chemisches und physisches Verhalten, so unter andern durch eine viel geringere Löslichkeit in Wasser und durch die weisse Trübung, welche die Auflösung in gesättigtem Gypswasser nach einiger Zeit hervorbringt, was die gewöhnliche Weinsteinsäure nicht thut. Dieser Niederschlag, traubensaurer Kalk, unterscheidet sich von dem durch Oxalsäure hervorgebrachten dadurch, dass er in destillirtem Essig löslich ist, was mit dem oxalsauren nicht der Fall ist.

neutralen, welche ein Alkali, Kupferoxyd, Eisenoxyd und Thonerde als Basis enthalten, in Wasser leicht löslich sind; die unlöslichen werden durch einen grossen Ueberschuss von Säure auflöslich gemacht. Die neutralen alkalischen Salze werden durch Zusatz von noch 1 MG. Säure in saure Salze verwandelt, welche in Wasser schwer löslich sind, besonders das Kalisalz. Die fehlende Base in diesen Salzen ist durch 1 MG. Wasser ersetzt. Neutralisirt man die vorwaltende Säure mit einer andern Base, als diejenige ist, welche bereits darin enthalten ist, so entstehen leicht lösliche Doppelsalze. Im Feuer, z. B. beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe, werden die weinsteinsäuren Salze zerstört, sie verkohlen unter Verbreitung eines eigenthümlichen Gerüches und hinterlassen kohlen-saures Salz mit Kohle gemengt, wenn die Base zu den alkalischen und alkalisch-erdigen gehört. — In Auflösung erkennt man die weinsteinsäuren Salze leicht an ihrem Verhalten gegen aufgelöstes schwefelsaures Kali — beim Vermischen beider Flüssigkeiten entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag von saurem weinsteinsäuren Kali, dessen Bildung überhaupt für die Weinsteinsäure charakteristisch ist.

ACONITIUM.

Synonyme. Aconitinum. Aconitine. Aconitin.

§ 80. *Vorkommen und Gewinnung.* Mit dem Namen Aconitin hat man das in mehreren Species von Aconitum, besonders in Aconitum Napellus, vorkommende, mit alkalischen Eigenschaften begabte narcotische Princip bezeichnet. Die Darstellung ist schwierig, erfordert viel Umsicht und liefert verhältnissmässig nur geringe Ausbeute. Man stellt es entweder aus dem Saft der frischen Pflanze, oder es wird aus den getrockneten Blättern derselben ausgezogen. Aus dem Saft erhält man es, wenn man ihn nach dem Aufkochen und Filtriren mit Kalkerdehydrat versetzt, wohl durchschüttelt und mit kohlen-saurem Kali vermischt. Das Gemisch wird dann mit Aether so oft wiederholt geschüttelt, als dieser noch etwas Aconitin auszieht, welches hierauf nach Abdestillation des Aethers zurückbleibt. Auch wird es aus dem frisch bereiteten Extracte dieser Pflanze auf gleiche Weise erhalten. — Aus den getrockneten Blättern wird es auf folgende Weise dargestellt: die gepulverten Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, die Alkohol-lösung wird mit Kalkerdehydrat versetzt und filtrirt, das Filtrat mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, wieder filtrirt, darauf der grösste Theil Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit ein wenig Wasser vermischt, und hierauf der Rest vom Alkohol durch Verdunsten in einem offenen Gefässe daraus entfernt. Die Flüssigkeit bringt man zum Absetzen an einen kalten Ort. Die geklärte Flüssigkeit zersetzt man dann mit kohlen-saurem Kali, presst den entstandenen Niederschlag zwischen Löschpapier wohl aus, so lange als dieses noch etwas aufnimmt, und zieht ihn getrocknet mit wasserfreiem Alkohol aus; die Lösung wird nun mit Blutlaugenkohle entfärbt, mit Wasser vermischt und der Verdunstung überlassen. Ist das Aconitin, welches sich dabei absetzt, noch gefärbt, so muss es mit Schwefelsäure verbunden, die

Lösung mit Kalkerdehydrat zersetzt, und dann das Aconitin mit Aether ausgezogen werden. Das Aconitin, welches jetzt nach Verdunsten des Aethers zurückbleibt, wird wieder in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Wasser vermischt, und verdunsten gelassen, wobei sich das Aconitin absetzt.

§ 81. *Eigenschaften.* Das Aconitin zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus. Es krystallisirt schwierig in Körnern, bildet gewöhnlich eine glasglänzende, durchscheinende farblose, trockene, gesprungene Masse, welche zerrieben ein weisses Pulver giebt. Geruch besitzt es nicht, schmeckt aber bitter, scharf und hintennach kratzend, jedoch bei weitem nicht so scharf, wie die Pflanze beim Kauen, deren scharfer Geschmack von einer anderweitigen darin enthaltenen scharfen und flüchtigen Substanz herrührt. Ins Auge gebracht erweitert es die Pupille nur für eine kurze Zeit. Es ist nicht flüchtig, in 150 kaltem und 50 kochendem Wasser löslich, die Auflösung reagirt stark alkalisch, wird durch Platinlösung nicht gefällt, aber durch Galläpfelaufguss stark getrübt. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelblich, dann schmutzig violettroth. Verdünnte Säuren werden davon vollkommen neutralisirt, bilden damit unkrystallisirbare Salze, welche zu gummiartigen Massen eintrocknen, scharf und bitter schmecken und giftig wirken.

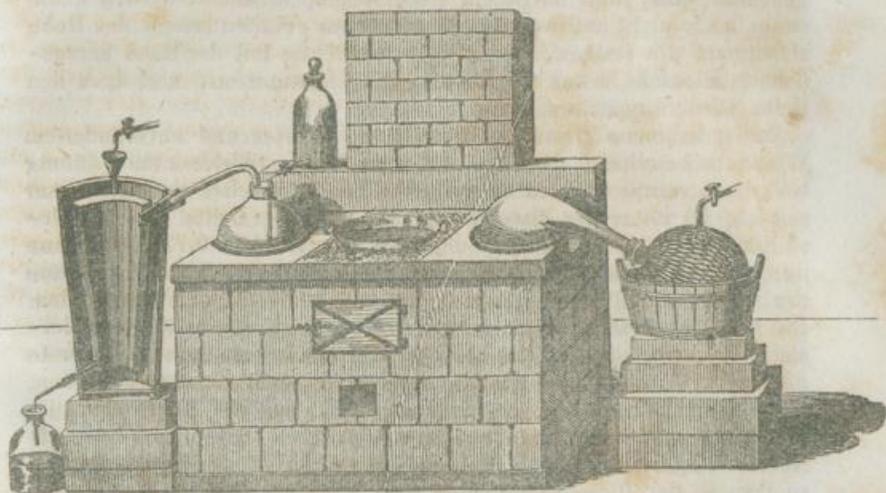
AETHER.



Synonyme. Aether sulfuricus Ph. Bor., Aether s. Naphtha Vitrioli, Oleum Vitrioli dulce. *Ether sulphurique ou vitriolique.* Aether, Schwefeläther, Weinäther.

§ 82. *Bildung.* Der Aether wird durch Destillation einer Mischung aus nahe gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und starkem Weingeist gewonnen. Hierauf allein bezieht sich das Beiwort sulfuricus, denn der Aether selbst enthält weder Schwefelsäure, noch überhaupt Schwefel in seiner Mischung, und die Wirkung der Schwefelsäure im Aetherbildungsprocesse beschränkt sich darauf, dem Weingeiste Sauerstoff- und Wasserstoffantheile zu entziehen, und zwar in demselben gegenseitigen Verhältnisse, worin diese Stoffe Wasser bilden (§ 131). 100 Theile wasserleerer Weingeist, welche 52,66 Kohlenstoff, 34,44 Sauerstoff und 12,90 Wasserstoff enthalten, liefern nämlich unter Verlust von 17,213 Sauerstoff und 2,147 Wasserstoff (= 19,36 Wasser) 80,64 Aether, worin 52,66 Kohlenstoff, 17,227 Sauerstoff und 10,753 Wasserstoff enthalten sind. — Der Aetherbildungsprocess ist einer der interessantesten chemischen Vorgänge, dessen Erforschung und Erklärung von jeher die Aufmerksamkeit und Thätigkeit der ausgezeichnetsten Chemiker in Anspruch genommen und zahllose Versuche ins Leben gerufen haben, welche in ihrer Gesammtheit sehr viel dazu beigetragen, die organische Chemie auf den gegenwärtigen Standpunkt der Ausbildung zu bringen. Die Ausführung dieses Processes geschieht in pharmaceutischen Laboratorien sehr zweckmässig folgendermassen. In einer der Seitenkapellen des S. 52 beschriebenen Ofens befindet

sich über einer Sandschicht von $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe ein weit und kurzhal-
siger Kolben von angemessener Grösse, welcher bis zur Wölbung und
darüber mit Sand umgeben wird. Dieser Kolben wird reichlich mit
einer erkalteten Mischung aus 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure
und 3 Theilen Weingeist von 85 bis 90 Procent voll gegossen, und
auf dessen Mündung hierauf ein flacher doppelt tubulirter kupferner



Helm, wie ihn die vorstehende Figur darstellt, mittelst eines Kitts aus
Leinmehl und Wasser, dem man etwas gepulverten Aetzkalk untermischt
hat, festaufgekittet, und die Fugen dann noch mit einem Leinwandstreifen,
welcher mit einem Brei aus gelöschtem Kalk und Eiweiss bestrichen ist,
überkleidet. Das Abzugsrohr des Helms mündet in die bleierne Kühlvor-
richtung des mit kaltem Wasser angefüllten Kühlapparats. In dem einen
Tubus des Helms wird ein im rechten Winkel gebogenes Glasrohr so ange-
bracht, dass es mit dem inneren Schenkel einen Zoll tief in die Flüssigkeit
taucht, durch den äusseren aber mit dem, durch einen Hahn verschliess-
baren, horizontalen Ausflussrohr einer zweckmässig postirten Blechflasche,
welche als Weingeistreservoir dient, in Verbindung steht. In dem zweiten
Tubus ist ein zweites am inneren Ende zugeschmolzenes, am äusseren
hackenförmig gebogenes Rohr mit Hülfe eines durchbohrten Pfropfens
so befestigt, dass es mit dem inneren verschlossenen Ende einen halben
Zoll in die Flüssigkeit reicht. Nachdem alles in dieser Weise vorge-
richtet worden, wird Feuer gegeben, und der Inhalt des Kolbens in
lebhaftes Kochen versetzt. Sobald soviel Flüssigkeit überdestillirt ist,
dass das verschlossene Ende des einfachen Rohres ausserhalb der
Flüssigkeit steht, wird der Hahn des Weingeistreservoirs geöffnet und
soviel Weingeist nachfliessen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt,
was man leicht mittelst des verschlossenen Rohres erkennt, dessen
Ende weder sehr in die Flüssigkeit tauchen, noch auch sehr darüber
herausragen darf. So lange man dies so erhält, steht der Siedepunkt

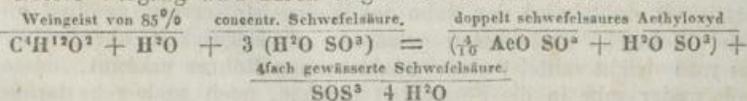
der Flüssigkeit stationär auf 140° C., und der Process kann sehr lange unterhalten werden, ohne dass es nöthig wäre, die Mischung im Kolben zu erneuern. Auch in dem Falle, wo in Folge eines zu langsamen Zufließens des Weingeistes die Verkohlung so überhand genommen, dass sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Lage harziger Substanz ganz bedeckt findet, wodurch das Entweichen des Aethergases gehemmt wird, und leicht ein Uebersteigen veranlasst werden kann, ist es noch nicht nothwendig. Man darf nur erkalten lassen, den Helm abnehmen, die festgewordene Decke vorsichtig mit der Hand heraus-holen, allenfalls etwas frische Mischung hinzusetzen, und dann den Helm wieder appliciren.

Das gewonnene Destillat, aus Aether, Wasser und unverändertem Weingeist bestehend, wird in einer passenden Destillirblase mit $\frac{1}{3}$ dünner Kalkmilch vermischt, und bei gelindem Feuer, welches ebenfalls besser seitlich, als unter der Blase angebracht wird, ein Drittel davon abdestillirt. Dieses Destillat zeigt ein spec. Gewicht = 0,730 und kann durch Rectification aus dem Wasserbade, nach vorherigem Zumischen der Hälfte reinen Wassers, auf 0,725 (bei + 14° R.) gebracht werden. Die Destillation wird weiter fortgesetzt, so lange als noch etwas Geistiges übergeht, das Destillat aber in zwei Theile fractionirt. Die erste Portion wird zuerst allein in die wohlgereinigte Blase zurückgegeben, etwas geschmolzenes Chlorcalcium zugesetzt, und die Hälfte abdestillirt. Dieses zeigt ein spec. Gewicht von 0,810 bis 0,815 und kann als Aetherweingeist verbraucht werden. Hierauf wird die zweite Portion zu dem in der Blase befindlichen Rest gegossen und mit der Rectification fortgefahren, so lange als noch Weingeist abdestillirt, das Destillat aber gleichfalls fractionirt, die erste Portion als hinreichend starker Weingeist von Neuem zur Aetherbereitung verwandt, die zweite für sich aufbewahrt, bis eine zur Concentration hinreichende Menge sich aufgesammelt hat.

§ 83. *Actiologie des Vorganges bei der Aetherbildung.* Die Aetherbildung in der eben beschriebenen Operation beruht im Wesentlichen auf 3 Punkten.

1. Auf die Entmischung des an sich vollkommen neutralen Alcohols in Wasser und einen basischen Körper, Aethyloxyd genannt, wenn derselbe mit Schwefelsäure, welche noch nicht so weit mit Wasser verdünnt ist, dass ihre basische Anforderung dadurch neutralisirt ist, in Berührung gesetzt wird. — Diese Entmischung tritt stets ein, wenn die angewandte Schwefelsäure weniger als 4 MG. oder 47 Procent Wasser enthält, und findet um so vollkommener statt, je wasserärmer die Säure und je weniger beim Vermischen die Erwärmung vermieden wird; sie findet nicht mehr statt, wenn die Säure mehr als 4 MG. Wasser enthält, tritt aber noch ein, wenn diese Mischung erhitzt wird.

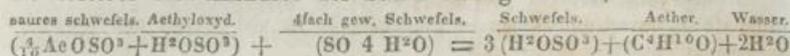
Dieser Vorgang wird durch folgendes Schema versinnlicht:



2. Auf die Zerlegung der also entstandenen schwefelsauren Verbindung in freie Säure und freie Base bei einer bis zu dem Punkte

gesteigerten Temperatur, wo die Tension der flüchtigen Base über die Anziehung zwischen ihr und der Säure die Oberhand erhält. — Diese Zerlegung findet bei einer Temperatur zwischen 120—160° statt, am vollkommensten aber bei 140°; endlich

3. auf die Umsetzung der das basische Aethyloxyd constituirenden Elemente zu einem neutralen Körper (Aether) in dem Augenblicke, wo ersteres dem Einflusse der Säure entzogen wird, also:



Das gleichzeitige Auftreten von Aether und Wasser, ohne dass beide sich zu Alcohol vereinigen, wie dies sonst immer der Fall ist, wenn Aethyloxyd im Momente seiner Ausscheidung mit Wasser in Berührung kommt, rührt daher, dass die combinirten Elemente des Aethyloxyds in dem Augenblicke, wo sie mit freiem Wasser, erzeugt durch dessen Verdampfung aus der gewässerten Schwefelsäure in der sich bildenden Aethergasatmosphäre, zusammentreffen, bereits die Umsetzung zu Aether erfahren haben, zwischen welchem und Wasser keine Wechselwirkung mehr stattfindet. Wollte man übrigens Weingeist und Schwefelsäure in den durch das obige Schema ausgedrückten Verhältnissen (7 : 18) anwenden, so würde sehr bald durch die zersetzende Einwirkung der regenerirten wasserarmen Schwefelsäure auf den Aether eine starke Verkohlung eintreten. Man nimmt daher gewöhnlich $\frac{1}{3}$ mal mehr Weingeist, so dass die Mischung unzersetzten Weingeist enthält, welcher sogleich die freiwerdende Schwefelsäure aufnimmt und in deren Folge ebenfalls dieselbe Umwandlung erleidet. — Uebrigens ist die Schwefelsäure nicht die einzige Substanz, welche die Entmischung des Weingeistes in Aether veranlassen kann. Noch mehrere andere fixe Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, wirken ähnlich, nur minder kräftig; und setzt man Weingeist in hoher Temperatur (150—160° C.) der Einwirkung nicht saurer Körper aus, welche bei dieser Temperatur noch eine bedeutende Anziehung zum Wasser äussern, so erleidet er dieselbe Umwandlung, nur ist hier die wirkende Ursache eine andere.

§ 84. *Eigenschaften.* Der Aether ist eine farblose, sehr dünne und sehr flüchtige, äusserst leicht entzündliche Flüssigkeit, von starkem angenehmen Geruche, aromatisch kühlendem, süsslichen Geschmack, besitzt im reinsten Zustande ein spec. Gewicht = 0,720 bei + 15°, siedet bei + 36° und erstarrt bei — 40°, löst sich in 10 Theilen Wasser und in jeder Menge Weingeist auf, ist ein kräftiges Auflösungsmittel für Kampher, ätherische und fette Oele (Ricinöl, Leinöl, Mandelöl, Baumöl, Bilsensaamenöl, Crotonöl), manche Harze (Kolophonium, Opobalsamum, Aloeharz, das Harz des Euphorbiums, der Senegawurzel, der Farrnkrautwurzel, des Guajaks, des Scammoniums*), natürliche Balsame**) (venetianischer Terpentin, Mekkabalsam, Canadischer Balsam,

*) Viele Harze, so das Jalappenharz und die meisten natürlich vorkommenden Harze, werden vom Aether nur theilweise aufgelöst, und können mittelst desselben in ein in Aether lösliches und in Aether unlösliches Harz zerlegt werden.

**) Der Perubalsam, das Benzoëharz sind in Aether nur zum geringsten Theile löslich, und zwar um so weniger, je reiner der Aether ist.

Copaivabalsam), einige Chlormetalle (Eisen-, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid).

§. 85. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Aether leicht am Geruche, und seinem Aufschwimmen auf Wasser beim Vermischen mit einem gleichen Volum von diesem letztern. — Die Tauglichkeit des Aethers zur medicinischen Anwendung bedingt folgendes Verhalten:

a. das spec. Gewicht darf nicht höher als 0,725 sein, und Wasser nicht mehr als $\frac{1}{10}$ davon aufnehmen — gegenfalls er zu viel Wasser und Weingeist beigemischt enthält;

b. der Geruch muss rein und angenehm, weder fuselig noch schwefelig sein; die wässrige Auflösung darf Lackmuspapier nicht röthen, nach dem Aufkochen nicht trübe erscheinen und fuselig riechen, gegenfalls enthält der Aether schwefelige Säule, Fuselöl oder Weinöl, und ist nicht gehörig rectificirt.

c. Mit zehn Theilen Schwefelwasserstoffwasser muss er eine vollkommen klare Auflösung liefern — eine dunkle Trübung verräth metallische Verunreinigungen.

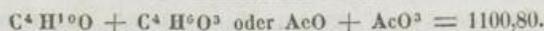
§ 86. *Chemischer Charakter.* Die Zusammensetzung des Aethers entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2H^{10}O$, diese Elemente können aber auf verschiedene Weise mit einander combinirt sein, entweder bilden sie eine neutrale Combination erster Ordnung, welche wir eben Aether nennen, oder eine basische Combination zweiter Ordnung, welche den Namen Aethyloxyd erhalten hat, in sofern nämlich das Kohlenwasserstoffradical = C^2H^{10} oder abgekürzt $\frac{4}{10}$ Ae Aethyl genannt wird. Der Aether existirt nur im freien, das Aethyloxyd nur in mit Säuren verbundenem Zustande. Die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren sind entweder neutral oder sauer. Die ersteren constituiren die sogenannten zusammengesetzten Aetherarten oder Naphthen, z. B. essigsäures Aethyloxyd oder Essigäther, salpétrigsaures Aethyloxyd oder Salpéteräther, welche in Berührung mit flüssigen Aetzalkalien in der Art sich zersetzen, dass sich die Säure mit dem Alkali verbindet, während das Aethyloxyd im Momente seiner Ausscheidung Wasserbestandtheile aufnimmt und zu Alcohol wird. Die sauren Aethyloxydsalze, die sogenannten Aethersäuren, enthalten, analog den sauren Salzen mit anorganischer Basis, für die fehlende Base ein Aequivalent Wasser; sie bilden durch Neutralisation der freien Säure durch anorganische Basen Salze, welche in ihren Eigenschaften sehr abweichen von denen, die dieselbe Säure mit den anorganischen Basen ganz allein erzeugt, daher man auch das saure Aethyloxydsalz im Ganzen als eine eigene Säure zu betrachten und demgemäss zu benennen pflegt, z. B. Aetherschwefelsäure (§ 453), Aetherphosphorsäure u. s. w. Dem Aethyloxyd entsprechen ähnliche Verbindungen des Aethyls mit den übrigen Oxygenoiden, so mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w., welche man Aethylchlorür, -bromür, -jodür, -sulfür genannt hat. Man hat diese Verbindungen auch als Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelwasserstoffäther bezeichnet, entsprechend der Ansicht, nach welcher Aethyloxyd als das Hydrat eines Doppelkohlenwassertoffes, dessen MG. 4 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff (Aetherin von Mitscherlich = C^2H^8) einschliesst, also als Aetherinhydrat (= $C^2H^8 + H^2O$), betrachtet wird. Das Aethylchlorür ($C^2H^{10}Cl^2$) ist als Bestandtheil des Spiritus muriat. aeth. von einigem pharmaceutischen Interesse (vergl.

§ 96.). Das Aethylsulfür ($C^2H^{10}S$) ist in theoretischer Beziehung interessant; für sich ist es noch nicht isolirt dargestellt, aber wohl in Verbindung mit Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) und vielen metallischen Schwefelbasen. Das Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl ($= C^2H^{10}S + H^2S$) wurde von *Zeise* entdeckt, als er Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit schwefelsaurem Aethylxyd-Kali destillirte, wobei sich gleichzeitig schwefelsaures Kali bildete, denn $(KS + H^2S) + (C^2H^{10}OSO^3 + KOSO^3) = 2(KOSO^3) + (C^2H^{10}S + H^2S)$. *Zeise* betrachtete es als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $C^2H^{10}S^2$ sei, die Wasserstoffsäure also $(C^2H^{10}S^2) + 2H$. Diese nannte er Mercaptan (von mercurium captans, aus dem Grunde, weil es mit grosser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt). Er nahm an, dass dieser Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werden könne, und nannte den mit den Metallen verbundenen Körper, d. h. das Radical der Wasserstoffsäure, $C^2H^{10}S^2$, Mercaptum, während die Verbindung im Allgemeinen mit Mercaptid bezeichnet wurde. Bringt man Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl (Aethylsulhydrat von *Berzelius*, Mercaptan von *Zeise*) mit Kalium oder Natrium in Berührung, so wird Wasserstoff entwickelt und Schwefelkalium-Schwefeläthyl, $C^2H^{10}S + KS$ (Kaliummercaptid $= K + C^2H^{10}S^2$) erzeugt. Uebrigens kann das Mercaptum auch betrachtet werden als Alkohol, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist $= C^2H^{10}S^2$, also auch als Aetherinbisulhydrat $= C^2H^8 + 2H^2S$.

§ 87. *Öelbildendes Gas. Elayl.* Wenn Alkohol, anstatt mit gleichviel, mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die Mischung der Destillation unterworfen wird, wobei die Temperatur allmähig bis $+200^\circ$ steigt: so entbindet sich, unter gleichzeitiger Bildung eines festen, schwarzen schwefelhaltigen Körpers (Resina Manchini, deren Auflösung in Weingeist ehemals unter dem Namen *Essentia dulcis officinell* war) von noch unbekannter Natur, viel Gas, welches grösstentheils aus einer Kohlenwasserstoffgasart besteht, deren Zusammensetzungsverhältnisse der empirischen Formel CH^2 entsprechen. Man hat dieses Gas ölbildendes Gas genannt, wegen seiner Eigenschaft mit Chlorgas sich zu einer öartigen Flüssigkeit zu verdichten; auch Doppeltkohlenwasserstoff ist es genannt worden, in Bezug auf die relativen Volumverhältnisse seiner Bestandtheile. Nachdem man aber noch viele andere Kohlenwasserstoffverbindungen von ähnlicher procentischer Zusammensetzung, aber sehr abweichendem anderweitigen Verhalten kennen gelernt hat, kann diese Bezeichnung nur noch als Gattungs- aber nicht als Speciesname ferner gebraucht werden. Das durch Hindurchleiten durch Kalkmilch und Schwefelsäure von schwefeliger Säure, Aether- und Alkoholgas gereinigte ölbildende Gas besitzt ein spec. Gew. $= 0,98$, schliesst demnach in einem Volum 1 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Wasserstoff ein; es verhält sich rücksichtlich seines chemischen Wirkungsvermögens einem organischen Radical ähnlich, und *Berzelius* nennt es in dieser Beziehung Elayl, gleichsam als Uebersetzung von ölbildend, und bezeichnet sein MG., welches 2 Vol. des Gases einschliesst, durch das Zeichen El^2 ($= 2CH^2 = 177,834$). *Mitscherlich*, welcher es als das Aetherradical betrachtet, legt ihm demzufolge ein doppelt so grosses MG. bei, und nennt es Aetherin. Die öähnliche Verbindung, welche wie oben erwähnt, durch Wechselwirkung zwischen öbildendem Gas und Chlorgas entsteht, nennt *Berzelius* Elaylchlorür ($= El^2Cl^2$), *Mitscherlich* Chlorätherin. Dem

Elaychlorür entspricht ein Elaylbromür und Elayljodür oder Brom- und Jodätherin. Das ülbildende Gas wird von wasserleerer Schwefelsäure begierig absorbt, und es entsteht eine krystallinische Verbindung, worin auf 1 MG. Elayl 2 MG. Schwefelsäure ($= C^2H^4 2 SO^2$) enthalten sind; *Berzelius* ist geneigt, diese Verbindung als unterschwefelsaures Elayloxyd $= EI^2O + S^2O^5$ anzusehen; sie entsteht ebenfalls, wenn man wasserfreien Alkohol oder Aether, stark abgekühlt oder sehr langsam, den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lässt. In Wasser aufgelöst bis $+ 100^\circ$ erhitzt, zersetzt sie sich in Schwefelsäure und Isäthionsäure. $= C^4H^{10}O 2 SO^2$, eine saure Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung, wie das zweifachschwefelsaure Aethyloxyd (Aetherschwefelsäure § 453) hat und mit allen Basen lösliche, krystallisirende Salze bildet, die aber in ihren Eigenschaften von den Aethyloxyddoppelsalzen durchaus verschieden sind. Man kann daraus weder Aether noch Alcohol abscheiden, und mit Kalihydrat erhitzt, bilden sie schwefeligsures Kali. Die Isäthionsäure kann daher kein Aethyloxyd und keine Schwefelsäure enthalten, und *Berzelius* ist geneigt, sie als Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure $= C^4H^{10}O^2, S^2O^5$ zu betrachten, deren Salze nach der Formel des Barytsalzes $= BaO + C^4H^{10}O^2, S^2O^5$ zusammengesetzt sind, was aber mit der bekannten Sättigungscapacität der Unterschwefelsäure nicht übereinstimmt. Im wasserhaltigen Zustande bildet diese Säure ein dickflüssiges, sehr saures Liquidum, welches weit beständiger ist, als die Aetherschwefelsäure, da es sich noch nicht bei $+ 150^\circ$ zersetzt (vgl. § 83.).

AETHER ACETICUS.



Synonyme. Naphta Aceti, Acetas aethylicus. *Ether acétique.* Essignaphtha, Essigäther.

§ 88. *Bereitung.* Der Essigäther wird durch Destillation eines Gemisches aus Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit Essigsäure oder einem essigsauren Salze gewonnen. Man verfährt zu diesem Behufe wie folgt:

Eine Mischung aus vier Theilen Weingeist von 85 Procent und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure, durch vorsichtiges Eintragen der letzteren in den ersteren bereitet, wobei es vortheilhafter ist, eine Erhitzung des Gemisches nicht zu vermeiden, wird in einem passenden Kolben oder bei grösseren Mengen in eine kupferne Destillirblase eingetragen, 5 Theile entwässertes essigsaures Natron zugefügt, und nach aufgesetztem Helm und wohlverwahrten Fugen bei mässigem Feuer 4 Theile abdestillirt. Das Destillat wird successiv mit kleinen Portionen Kalkmilch vermischt, bis alle saure Reaction verschwunden, dann aus der Blase 3 Theile abdestillirt. Dieses Destillat besitzt ein spec. Gewicht $= 0,885$ bis höchstens $0,890$. Wünscht man es noch freier von Wasser und Weingeist zu erhalten, so muss es nochmals über geschmolzenem Chlorcalcium rectificirt werden. — Der eben beschriebene Process beruht lediglich auf einer Wechselzersetzung der mit einander in Berührung gesetzten Substanzen. Die heiss bereitete saure Mischung ist saures schwefelsaures Aethyloxyd (vergl. § 83), welches mit dem essigsauren Natron sich zersetzt in saures schwefelsaures Natron und essigsaures Aethyloxyd, das als Essigäther überdestillirt. Je wasserhaltiger

die angewandten Stoffe sind, desto mehr ungebundene Essigsäure geht mit über, desto saurer ist mithin das erste Destillat, und um so geringer die Ausbeute an Aether.

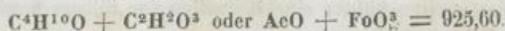
§ 89. *Eigenschaften.* Der Essigäther ist eine farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruche und erfrischenden Geschmacke, besitzt im reinsten Zustand ein specifisches Gewicht = 0,880, besteht aus 57,88 Essigsäure und 42,12 Aether, löst sich in 7 bis 8 Theilen Wasser und in jeder Menge Weingeist auf, löst Kampfer und ätherische Oele, wird durch Aetzalkalien in Essigsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet, und in Aether, welcher sich im Ausscheidungsmomente durch Assimilation von Wasserbestandtheilen in Alkohol umwandelt, zerlegt. — Der Essigäther besitzt in Betreff der qualitativen procentischen Zusammensetzung im Aldehyd, Elaldehyd und Metaldehyd (§ 103) drei isomerische Gegenbilder; denn diese drei Körper sind, bei aller physischen und chemischen Verschiedenheit, in 100 Theilen genau gleich zusammengesetzt, nämlich: aus 55,024 Kohlenstoff, 8,983 Wasserstoff und 35,993 Sauerstoff. — Eine Mischung von Essigäther und Weingeist, gewöhnlich in den Verhältnissen von 1 : 3, bildet den Aether aceticus spirituosus oder Liquor anodynus vegetabilis (Spiritus acético-aethereus Ph.), dessen spec. Gewicht je nach der Stärke des angewandten Weingeistes zwischen 0,895 und 0,850 schwankt. Einige Pharmakopoen schreiben eine Rectification der Mischung vor, wodurch dieselbe inniger wird.

§ 90. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Essigäther am Geruch. Die gute Beschaffenheit wird bedingt:

a. durch ein spec. Gewicht nicht über 0,895 und nicht unter 0,880, und durch eine vollkommene Auflöslichkeit in nicht mehr als 8 Theilen Wasser — gegentheils enthält er eine zu grosse Menge Wasser und Weingeist oder Aether beigemengt:

b. durch vollkommene Neutralität, reinen Geruch und vollkommene Auflöslichkeit ohne alle Trübung in 10 Theilen Wasser, wozu man einige Tropfen aufgelöstes Kaliumeisencyanür zugesetzt hat — ein röthlicher Niederschlag, bald oder nach einiger Zeit verräth Kupfergehalt, ein weisser zeigt Blei an.

AETHER FORMICUS.



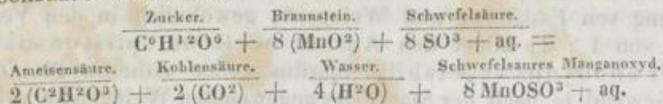
Synonyme. Aether Formicarum, Formias aethylicus. *Ether formique* Ameisenäther, formylsaures Aethyloxyd.

§ 91. *Bereitung.* Dieser Aether, welcher nicht selten in den Apotheken verlangt wird, um mittelst desselben dem reinen Weingeist ein dem des Rum's ähnliches Aroma zu verleihen, wird nach *Wochler's* Angabe am leichtesten folgendermaassen bereitet. Man übergiesst in einem geräumigen kupfernen Destillationsapparate mit guten Kühlvorrichtungen ein inniges Gemeng von 10 Th. Stärkemehl und 37 Th. sehr feinem Braunsteinpulver mit einem Gemisch aus 30 Th. Schwefelsäure 15 Theile Wasser und 15 Theile höchst rectificirtem Weingeist, lutirt den Helm auf und bringt den Inhalt durch einige glühende Kohlen oder am besten durch angezündetes Stroh zum Sieden. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, was man an dem Heisswerden des

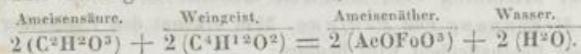
Helms erkennt, nimmt man das Feuer heraus, und kühlt den Helm und den oberen Theil der Blase soviel wie möglich durch Umschlagen von nassen Tüchern ab, denn es tritt alsbald eine sehr heftige Reaction ein und der Aether destillirt in einem starken Strahle über. Sobald die heftige Einwirkung nachgelassen hat, bringt man wieder Feuer unter die Blase und destillirt so lange, als noch das Destillat Aether enthält. In dem Destillat wird, behufs der Abscheidung des Wassers und des Weingeist, eine angemessene Menge geglühtes Chlorcalcium aufgelöst und der abgenommene Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Zur vollständigen Reinigung behandelt man ihn noch einmal auf gleiche Weise.

Der Vorgang bei diesem Prozesse ist folgender:

Zuerst wird das Stärkemehl durch das Uebermaass an Schwefelsäure unter Assimilation von Wasserbestandtheilen in Zucker ($= C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6$), dieser letztern aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Manganhyperoxyd in Kohlensäure, Wasser- und Ameisensäure verwandelt:



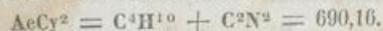
Die Ameisensäure bildet im Momente der Entstehung durch Reaction auf den Weingeist Ameisenäther, der als solcher überdestillirt.



§ 92. *Eigenschaften.* Der reine Ameisenäther ist eine wasserhelle, durchdringend nach Arak riechende Flüssigkeit, schmeckt stark gewürzhalt, kühlend, besitzt ein spec. Gewicht = 0,912, seidet bei + 54°C, löst sich in 10 Theilen Wasser, die Auflösung wird aber bald sauer durch Ausscheidung von Ameisensäure. Dieses letztere ist auch mit dem Aether der Fall, wenn er nicht durch die Behandlung mit Chlorcalcium möglichst entwässert worden ist.

Erkennung. Man erkennt den Ameisenäther als solchen am Geruch und ausserdem daran, dass die wässerige Lösung beim Erhitzen mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silbers eine Reduction des Silbers bewirkt.

AETHER HYDROCYANICUS.



Synonyme. Aether prussicus, Cyanetum aethylicum. *Ether prussique*, *Cyanure d'Ethyl*. Blausäureäther, Cyanwasserstoffäther. Aethylecyanür.

§ 93. *Bereitung.* Diese Verbindung, welche unlängst von *Magendie* als Arzneimittel in Vorschlag und Anwendung gebracht worden ist, wird durch Destillation eines Gemisches aus 8 Theilen wasserleerem Cyankalium und 20 Theilen schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali in einer Glasretorte mit gut abgekühlter Vorlage erhalten. — Die Zersetzung erfolgt erst bei einer ziemlich hohen Temperatur und man bekommt ein farbloses Liquidum, dem man durch Schütteln mit gleichviel Wasser die beigemengte schwefelige Säure, Blausäure und den

Weingeist entzieht. Man trennt hierauf den aufschwimmenden Aether mit Hilfe eines Scheidetrichters vom Wasser und rectificirt ihn über Chlorecalcium.

Eigenschaften. Das reine Cyanathyl ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit von widerlichem knoblauchartigen Geruch, besitzt ein spec. Gew. = 0,787 bei + 15°, siedet bei 82°, löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen aber in Alkohol und Aether; wirkt giftig.

AETHER SPIRITUOSUS.

Synonyme. Spiritus sulfurico-aethereus Ph., Aether alcoholisatus, Spiritus Aetheris sulfurici, Liqueur anodynus mineralis Hoffmanni, Acidum Vitrioli dulce, Ether alcoolisé, Liqueur anodyne minérale. Aetherweingeist, Hoffmann's schmerzstillende Tropfen.

§ 94. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses vielbeliebte Heilmittel ist eine Auflösung von reinem Aether in der dreifachen Menge höchst rectificirtem Weingeist. Einige Pharmakopoën schreiben eine Rectification der Mischung vor, wodurch dieselbe allerdings inniger wird und an Reinheit des Geruchs gewinnt. Das spec. Gew. ist = 0,810 oder = 0,845, wenn Sprit (Spiritus Vini gallici fortior) von 0,880 spec. Gewicht an Stelle des höchst rectificirten Weingeistes angewandt wird. Das rectificirte Präparat hat ein geringeres spec. Gewicht, und ebenso, wenn der Aether in einem grösseren Verhältnisse angewandt wird, als oben angegeben ist, wie dieses z. B. nach der schwedischen, londoner und französischen Pharmakopoë der Fall ist. — Es ist eine klare, farblose, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Aethers, nur schwächer, mit vielem Wasser ohne Zersetzung, mit wenigem Wasser unter Abscheidung von Aether mischbar, ebenso mit Auflösungen von Salzen.

§ 95. *Erkennung und Kennzeichen der Güte.* Man erkennt den Hoffmann'schen Liqueur am Geruche; die gute Beschaffenheit ergibt sich aus dem reinen ätherischen Geruch und Geschmack, der vollkommenen Neutralität und dem Ausbleiben jeder Trübung beim Vermischen mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser unter Ausscheidung einer kleinen Menge Aether. Wenn letzteres nicht stattfindet, so ist das Präparat zu arm an Aether.

AETHER SPIRITUOSO-CHLORATUS.

Synonyme. Spiritus muriatico-aethereus Ph., Spiritus Salis dulcis, Aether muriaticus s hydrochloricus alcoholisatus, Acidum Salis dulcificatum. Ether muriatique ou hydrochlorique alcoolisé. Versüsster Salzgeist, Salzäther-Weingeist.

§ 96. *Bereitung und Eigenschaften.* Man giesst in einen kurzhalssigen Kolben von passender Grösse ein erkaltetes Gemisch aus 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 48 Theilen höchst rectificirtem Weingeist, fügt dann ein Gemisch aus 16 Theilen trockenem Chlor-natrium und 6 Theilen feingepulvertem Braunstein hinzu, setzt den Kolben in ein Sandbad, lutirt einen gläsernen Helm auf, dessen verlängerte Röhre in eine mit nassen Tüchern umhüllte Flasche ausmündet; die Flasche wird nur lose verschlossen. Bei anfangs gelindem Feuer

werden nun 30 Theile Flüssigkeit überdestillirt; das etwas saure Destillat wird mit gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu einer Milch angerührt worden ist, neutralisirt, sodann absetzen gelassen und die klar abgessene Flüssigkeit aus der Retorte rectificirt.

In den Kolben giesst man nach dem Erkalten Wasser und bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung des Salzkuchens. Besonders leicht geht die Reinigung des Kolbens vor sich, wenn man vor dem Eintragen der Ingredienzien Braunsteinstücke von der Grösse einer halben Nuss bis zu etwa 3 Zoll Höhe hineinschüttet, darauf die Salzmischung und zuletzt die Weingeistmischung einträgt, ohne im Uebrigen den Kolben zu schwenken. Die Braunsteinstücke machen den Salzkuchen poröse, wodurch dessen Auflösung sehr erleichtert wird und weniger Gefahr, den Kolben zu zerbrechen, vorhanden ist.

Der versüsste Salzgeist ist eine klare, farblose, entzündliche, vollkommen neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmen, ätherischen Geruche, welche ein Gemeng ist aus unverändertem Weingeist und den die Einwirkung von Chlor auf ein Uebermaas von Weingeist begleitenden Zersetzungsproducten, namentlich schwerem und leichtem Salzäther, Essigäther und Aldehyd (S. 103). Er besitzt ein spec. Gew. = 0,835 bis 0,845.

§ 97. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den versüssten Salzgeist am Geruch und daran, dass er über einer Auflösung von salpetersaurem Silber abgebrannt Chlorsilber erzeugt. — Die gute Beschaffenheit ergibt sich aus dem reinen ätherischen Geruche, der vollkommenen Neutralität und Indifferenz gegen Schwefelwasserstoffwasser.

§ 98. Aus der Einwirkung des Chlors auf Alkohol gehen überhaupt die verschiedenartigsten Producte hervor, je nach der Temperatur- und Druckverhältnissen, unter welchen die Einwirkung stattfindet, je nach der grössern oder geringern Concentration des Alkohols, je nach den relativen Mengen beider Körper, und endlich je nachdem der Weingeist unmittelbar mit dem gasförmigen Chlor oder mit der chlorentwickelnden Mischung aus Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein in Wechselwirkung gesetzt wird.

a. Der sogenannte schwere Salzäther, Aether oxymuriaticus, welcher nach ältern Vorschriften bereitet wurde durch Destillation einer Mischung aus 10 Th. Alkohol und 10 Th. Schwefelsäure über 13 Th. Kochsalz und 6 Th. Braunstein, Vermischen des Destillats mit Wasser und successives Waschen des sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidenden Aethers mit alkalischem und mit reinem Wasser, ist kein selbstständiger eigenthümlicher Körper, sondern ebenfalls wieder ein Gemeng aus mehreren Verbindungen in abweichenden Verhältnissen, namentlich: α . Chlorätheral oder Aether, worin ein Aequiv. Wasserstoff gegen 1 Aequiv. Chlor vertauscht ist, = $C^4H^8Cl^2O$. Es ist von *d'Arcet* isolirt dargestellt und mit obigem Namen belegt worden. *Berzelius* nennt es Elaychlorür-Elayloxyd = $C^2H^4Cl^2 + C^2H^4O$. Es bildet eine äusserst leichtflüssige, farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, süsslichem ätherartigem Geruch; siedet bei $+180^\circ$, wird durch Wasser, Alkali und Schwefelsäure zersetzt. β . Chloräther (nicht zu verwechseln mit Elaychlorür oder dem Oele des ölbildenden Gases, welches zuweilen auch Chloräther genannt wird, und durch Wechselwirkung zwischen Chlor und ölbildendem Gas entsteht S. 87.), oder Essigsäure, worin 2 Aequiv. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Chlor ersetzt sind = $C^4H^8OCl^4$. Diesen Körper hat

Malaguti im isolirten Zustande kennen gelehrt; er stellte ihn dar durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreiem Aether und Entfernung des gleichzeitig entstandenen Chlorwasserstoffs durch Waschen mit Wasser. Seine ausgezeichneteste Eigenschaft ist, dass er mit Wasser längere Zeit in Berührung oder damit erwärmt sich zerlegt in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Diese Zerlegung erfolgt augenblicklich durch Berührung mit Alkalien. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas kann im Chloräther das Chlor halb oder ganz durch Schwefel ersetzt werden, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure, im ersten Falle ist das Product $C^2H^0Cl^2SO$, ein gelber krystallinischer bei $70-72^\circ$ schmelzender Körper im zweiten Falle ist es $C^2H^0S^2O$, ein farbloser, krystallinischer, bei $120-123^\circ$ schmelzender, in Wasser unlöslicher Körper, welcher in Berührung mit einer geistigen Lösung von Aetzkali sich zerlegt in Schwefelkalium und essigsäures Kali. γ . Chloressigäther oder die Verbindung der von *Dumas* entdeckten Chloressigsäure (S. 64. Anm.) mit Aethyloxyd ($= C^2Cl^0O^2 + C^2H^1^0O$), welche man isolirt erhält durch Destillation eines chloressigsäuren Alkali's mit Schwefelsäure und Alkohol, wo dann durch Zusatz von Wasser zu dem Destillat die Verbindung in Gestalt eines schweren Oeles abgeschieden wird: δ . Chloral. Dieser Körper ist zuerst von *Liebig* isolirt dargestellt worden durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserleeren Alkohol bis zur Sättigung und weitere Reinigung des Products von gleichzeitig entstandenem Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffäther und Wasser. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringenden angenehmen Geruche, reizt die Augen zu Thränen, von anfänglich geringem fettartigen, später ätzenden Geschmack; spec. Gew. = 1,5, siedet bei 94° und destillirt unverändert über, ist in Weingeist und Aether löslich, erstarrt mit Wasser allmählig zu einem krystallinischen Hydrat. Auch für sich ohne Zutritt des Wassers, erstarrt das Chloral nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer weissen, durchscheinenden porzellanartigen Masse von gleicher Zusammensetzung, aber sehr abweichenden Eigenschaften. Die Zusammensetzung entspricht bei beiden den stöchiometrischen Verhältnissen $C^2H^2Cl^0O^2$; im Hydrate sind die Elemente von 2 MG. Wasser assimilirt.

b. Der leichte Salzäther auch Chlorwasserstoffäther (Aether muriaticus) genannt, ist Aethylchlorür $= C^2H^1^0 + Cl^2$ und entsteht in allen Fällen, wo Alkohol und Salzsäure mit einander in Wechselwirkung treten. Man stellt ihn in isolirtem Zustande dar durch Destillation einer Mischung aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol über 4 Th. gegläuhten Kochsalzes, Auffangen des Destillats in einer unter 0° erkalteten Vorlage und nachherige Trennung desselben vom gleichzeitig übergegangenen Weingeist und Wasser durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend gewürzhaftem, etwas knoblauchartigem Geruche, 0,874 spec. Gew. bei 5° , siedet bei $+12^\circ$, löst sich in 24 Wasser, in jeder Menge Weingeist auf, giebt in Berührung mit alkalischen Lösungen, unter Assimilation von Wasserbestandtheilen, Chlormetalle und Alkohol.

c. und *d*. Ueber Essigäther und Aldehyd ist unter den betreffenden Rubriken § 88. und 103 das Erforderliche mitgetheilt.

AETHER SPIRITUOSO-NITROSUS.

Synonymie. Spiritus nitrico-aethereus Ph., Spiritus Nitri dulcis, Acidum nitricum dulcificatum, Aether nitrosus alcoholisatus. *Ether nitreux alcoolisé* *). Salpeterätherweingeist, versüsster Salpetergeist.

§ 99. *Bereitung und Eigenschaften.* Man giesst in einen Kolben mit passendem Helme 20 Theile Weingeist von 0,810—0,815 und fügt dazu unter Umschütteln 2 Theile höchst concentrirte rothe rauchende Salpetersäure; man setzt den Kolben in das Sandbad, umgiebt ihn nur mit wenig Sand, leitet die mittelst eines angesetzten Rohres verlängerte Helmröhre in eine passende, mit nassen Tüchern umwickelte Vorlage und destillirt bei mässigem Feuer ungefähr 18 Theile ab. Zu dem nur wenig sauren Destillate setzt man unter Umschütteln gebrannte Magnesia in kleinen Portionen zu, bis alle vorwaltende Säure abgestumpft ist, lässt absetzen und giesst endlich klar ab. Oder, man übergiesst in einem passenden Kolben mit engem Halse 1 Th. Stärke mit 10 Th. reiner Salpetersäure von 1,3, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Pfropfen, worin der kurze Schenkel einer zweischenkligen Glasröhre befestigt ist, überzieht den Pfropfen mit einem dicken Teige aus Mehl, Leinmehl und Wasser und überbindet ihn endlich noch mit einer feuchten Blase. Man erhitzt den Kolben im Wasserbade und leitet die sich entwickelnde salpeterige Säure in eine Flasche, worin 100 Th. höchst rectificirten Weingeists enthalten sind. Die Flasche selbst wird durch Umschlagen mit nassen Tüchern vor der ausstrahlenden Wärme des Ofens geschützt. Sobald alle Einwirkung aufgehört, wird die Vorlage entfernt und mit dem also gewonnenen höchst angenehm riechenden, versüssten Salpetergeist, wie im Vorhergehenden angegeben, verfahren. Der Inhalt des Kolbens kann auf Oxalsäure benutzt werden, die Ausbeute ist aber nur gering, wegen des angewandten Ueberschusses an Salpetersäure. — Wünscht man das Präparat möglichst rein und wasserfrei zu gewinnen, so muss es nach Abstumpfung der freien Säure über trockenem salpetersauren Kalk rectificirt werden. — Der Salpeterätherweingeist ist eine klare, schwach gelblich gefärbte, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm ätherischem Geruch und Geschmack, durch Wasser leicht zersetzbar unter Bildung von Salpetersäure, im Wesentlichen aus Salpeteräther und Aldehyd in unverändertem Weingeiste gelöst bestehend. Specif. Gew. = 0,840 bis 0,845. Der über salpetersaurem Kalk rectificirte besitzt ein spec. Gew. = 0,810 — 0,815.

§ 100. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den versüssten Salpetergeist am Geruche. — Die gute Beschaffenheit giebt sich kund durch den reinen ätherischen Geruch, nicht sauren Geschmack und die Abwesenheit von Salzäther. Letzteres prüft man auf die Weise, dass man etwas von dem Präparat mit Wasser vermischt, einige Tropfen Silberlösung zusetzt und die Mischung nun in einer Porcellanschale anzündet — ist Salzäther vorhanden, so bildet sich Chlorsilber.

§ 101. Der reine Salpeteräther ist nicht officinell. Derselbe ist übrigens

*) Das Acidum nitricum alcoolisatum (Acide nitrique alcoolisé, Esprit de Nitre dulcifié) des Pariser Codex ist ein Gemisch aus concentrirter Salpetersäure und 3 höchst rectificirtem Weingeist.

nicht salpetersäures, sondern salpétrigsaures Aethyloxyd ($= C^2H^{10}O + N^2O^3$), also Aether nitrosus. Die erstere Verbindung hat man bis jetzt noch nicht darstellen können. Zur Darstellung des reinen Salpeteräthers verfährt man, nach *Liebig*, am besten auf die Art, dass man den Dampf von salpétriger Säure (welche man durch Erhitzen von 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. im Wasserbade entwickelt) in mit Eis abgekühlten rectificirten Weingeist leitet, und den gebildeten Aether nachher bei sehr gelinder Wärme und unter starker Abkühlung des Recipienten abdestillirt. — Es ist ein blassgelbes, sehr angenehm obstartig riechendes, sehr dünnflüssiges Liquidum siedet schon bei $+ 16^{\circ}A$, schwimmt auf Wasser, worin es sich nur in geringer Menge löst.

AETHER SPIRITUOSO-OXYGENATUS.

Synonyme. Spiritus sulfurico-aethereus oxygenatus s. *Fuchsi*. Ether alcoolisé oxygéné. Oxygenirter Aetherweingeist, Fuchs's aetherische Tropfen.

§ 102. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses nur wenig angewandte Präparat wird gewonnen durch Destillation einer Mischung aus 2 Weingeist und 1 Schwefelsäure über 2 Braunstein, und Rectification des Destillats über etwas Kalkmilch. — Es ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischem Geruche, dem einer Mischung aus Schwefel-, Essig-, Salpeter- und Salzäther und Weingeist nicht unähnlich, und seiner chemischen Constitution nach als ein Gemisch aus Weingeist, Aether, Essigäther, Ameisenäther, Aldehyd und Sauerstoffäther (Acetal) zu betrachten, welche vier letzteren Stoffe Producte sind von der oxydirenden Wirkung des Manganhyperoxyds auf dem Alkohol.

§ 103. *Aldehyd.* Der Name Aldehyd (gebildet durch Contraction aus Alkohol deshydrogenatus, weil es dieselben Bestandtheile wie der Alkohol weniger $\frac{1}{2}$ des Wasserstoffs enthält) ist einem der interessantesten Bestandtheile des oxygenirten Aetherweingeistes beigelegt worden, welcher ausserdem unter allen Umständen erzeugt wird, wo Alkohol der Einwirkung oxydirender Substanzen blossgegeben ist, so unter andern bei der Bereitung des Salpeter- und Salzätherweingeistes, daher es auch zu den Bestandtheilen dieser Heilmittel gehört, und zum Theile deren eigenthümlichen Geruch bedingt. Es ist eins der merkwürdigsten Entmischungsproducte des Weingeistes, einerseits wegen der mannigfaltigen Verhältnisse seines Auftretens, anderseits wegen der verschiedenartigen physischen und chemischen Zuständen, in denen es ohne Aenderung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung sich zu gestalten fähig ist. Nach *Liebig* stellt man das Aldehyd in reinem Zustande folgendermaassen dar. Man unterwirft in einer Retorte, welche das dreifache von der darin zu behandelnden Mischung zu fassen vermag, und mit einem mit Eis oder eiskaltem Wasser umgebenen Kühlapparat luftdicht verbunden ist, ein Gemisch aus 6 Schwefelsäure, 4 Wasser, 4 Weingeist von 80 Procent und 5 feingepulvertem Braunstein der Destillation bei gelinder Wärme. Sobald kein Schäumen mehr in der Retorte bemerkbar ist, wird der Apparat auseinander genommen, und das 6 Theile betragende Destillat mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium rectificirt, und endlich das 3 Theile betragende Rectificat zum zweiten Male über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium destillirt. Man erhält auf diese Art $1\frac{1}{2}$ Theile einer Flüssigkeit, welche zum grossen Theil aus Aldehyd besteht, dem Weingeist, etwas Wasser, Essig-

und Ameisenäther beigemischt sind. Man vermischt es mit seinem gleichen Volum Aether, sättigt die Mischung mit trockenem Ammoniakgas, wo sich eine Verbindung von Aldehyd mit Ammoniak in farblosen Krystallen abscheidet, löst letztere von Neuem in gleichviel Wasser dem Gewichte nach, vermischt die Lösung in einer tubulirten Retorte mit einem wohlabgekühlten Gemisch von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser, und destillirt bei sehr gelinder Wärme unter Anwendung eines mit Eis umgebenen Kühlapparats. Das Destillat wird zweimal über sein gleiches Volum Chlorcalcium im Wasserbade, bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur, rectificirt, um es von beigemischtem Wasser zu befreien.

Das also gewonnene reine Präparat ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit von geringem Lichtbrechungsvermögen, eigenthümlich ätherartigem, erstickendem Geruch; siedet bei 21,8° C., besitzt ein spec. Gew. = 0,79, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol, wird vom Wasser durch Sättigung mit Chlorcalcium, nicht aber vom Weingeist abgeschieden. Die Lösungen sind neutral. In Berührung mit Sauerstoffgas verwandelt es sich, unter Absorption desselben, in Essigsäurehydrat; löst Phosphor, Schwefel und Jod auf; wird durch Chlor und Brom, unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und chlor- und bromhaltigen ölartigen Producten zerlegt; geht bei Berührung mit wässrigem Chlor in Essigsäure über, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure verdickt es sich, wird braun und dann schwarz; mit Aetzlauge erhitzt, wird die Mischung braun und nach einiger Zeit scheidet sich auf der Oberfläche ein hellbrauner Körper ab, der sich wie Harz in Fäden ziehen lässt. Mit Silberoxyd und Wasser schwach erwärmt, wird das Metalloxyd ohne Gasentwicklung zu Metall reducirt, welches das Gefäß mit einem spiegelnden Ueberzug bekleidet. Eine aldehydhaltige Flüssigkeit, der man etwas ätzendes Ammoniak und so viel neutrales salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, dass alle alkalische Reaction verschwindet, verhält sich in der Wärme auf die nämliche Art, und die hierbei ohne Gasentwicklung vorgehende Reduction des Silbers ist, neben dem Verhalten des Aetzkali's, ein einfaches und sicheres Mittel, die Gegenwart des Aldehyds nachzuweisen — Lässt man reines wasserfreies Aldehyd bei einer Temperatur von 0° eine Zeitlang stehen, so verliert es nach und nach seine Mischbarkeit mit Wasser, und verwandelt sich in eine zusammenhängende, aus langen durchsichtigen, eisartigen Nadeln bestehende Masse, welche bei + 2° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt. Diese ist ätherartig, leichter als Wasser, von ähnlichem, obwohl schwächerem Gerüche, wie Aldehyd, ohne Wirkung auf Silberoxyd, wird durch Aetzkali nicht gebräunt, vereinigt sich nicht mit Ammoniak, wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte braun, in der Wärme geschwärzt, besitzt demungeachtet dieselbe procentische elementare Zusammensetzung, wie das ursprüngliche Aldehyd, aber, wie aus Allem hervorgeht, eine viel innigere Annäherung der Atome, oder mit andern Worten, einen geringeren Wärmestoffgehalt. In der That besitzt auch dieses modificirte Aldehyd, welches *Liebig* durch die Bezeichnung *Eialdehyd* unterscheidet, im Dampfzustande ein dreimal größeres spec. Gew. als das ursprüngliche Aldehyd. — Ueberlässt man reines Aldehyd in einem verschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so entstehen darin lange feine Nadeln, durchsichtige farblose Säulen, die bis zu einem gewissen Zeitpunkte an Grösse zunehmen, und deren Bildung befördert zu werden scheint, wenn Materien mit unebener Oberfläche in dem Aldehyd liegen. Die Krystalle lassen sich leicht zu Pulver reiben, verdampfen erst bei 120°, ohne vorher zu schmelzen, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und daraus

krystallisirbar. Die Zusammensetzung ist übrigens dieselbe, wie die des ursprünglichen Aldehyds. *Liebig* bezeichnet es zum Unterschiede durch Metaldehyd.

Das Aldehyd enthält in 100 Th. 55,024 Kohlenstoff, 8,987 Wasserstoff und 35,969 Sauerstoff; das spec. Gew. seines Dampfs ist = 1,5317, ein Vol. derselben schliesst folglich 1 Vol. Kohlenstoff, 2 Vol. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff ein, somit ist sein Atomverhältniss = C^2H^4O . Das MG. geht hieraus nicht hervor, berücksichtigt, man indess seine Entstehung aus 1 MG. Alkohol und sein übriges Verhalten gegen Ammoniak und Kalium, so schliesst es höchst wahrscheinlich 2 Atome desselben ein, und ist dann = $C^4H^8O^2$. An und für sich ist nämlich das Aldehyd, wie schon erwähnt, neutral, erleidet aber, ganz in ähnlicher Weise wie der Alkohol, nur in entgegengesetzter Art, unter dem Einflusse gewisser chemischer Agentien eine Entmischung, in deren Folge durch eine anderweitige Anordnung der Elementaratomte und unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen ein Körper von bestimmter chemischer Polarität, und zwar im gegewärtigen Falle ein saurer, entsteht. Das Aldehyd zerfällt nämlich in Berührung mit Ammoniak in C^4H^8O und Ammoniumoxyd, in Berührung mit Kalium in C^4H^8O , Kaliumoxyd und Wasserstoff; Ammoniumoxyd und Kaliumoxyd bleiben mit dem erzeugten organischen Oxyd verbunden. Dieses saure organische Oxyd verhält sich in Betreff seiner stöchiometrischen Zusammensetzung genau wie eine niedere Oxydationsstufe des Essigsäureradicals oder Acetyls, daher man es auch unteracetylige Säure genannt hat; das Aldehyd steht dann zu dem Hydrat dieser unteracetyligen Säure in ganz ähnlicher Beziehung, wie Alkohol zu Aethyloxydhydrat, d. h. beide, Aldehyd und Alkohol, besitzen dieselbe Zusammensetzung und in Gegenwart gewisser chemischer Agentien auch dasselbe chemische Verhalten, wie ihre genannten Gegenbilder ohne doch im isolirten Zustande diese zu sein, wie hinreichend aus ihrem durchaus neutralen Verhalten hervorgeht. Der Alkohol besitzt ausserdem noch im Holzäther und im Methyloxyd (S. 115.) ein zweites und drittes, das Aldehyd im Elaldehyd, Metaldehyd, Essigäther und Elayloxyd ein zweites, drittes, viertes und fünftes, das Essigsäurehydrat endlich im ameisensauren Methyloxyd (S. 115.) ein Gegenbild derselben qualitativen und quantitativen Zusammensetzung mit durchaus abweichenden chemischen und physischen Eigenschaften.

Die Richtigkeit der Annahme, dass das aus der Entmischung des Aldehyds hervorgehende saure organische Oxyd eine niedere Oxydationsstufe des Essigsäureradicals sei, geht übrigens wohl fast unzweifelhaft dararaus hervor, dass bei fast allen Erzeugung-processen der Essigsäure die vorangehende Bildung desselben, obwohl nur im Zustande von Aldehyd, sich nachweisen lässt, dass es auch durch unmittelbare Zuführung von Sauerstoff in Essigsäure übergeführt werden kann, und endlich, dass derselbe berühmte Chemiker, dem wir die Kenntniss des Aldehyds und damit gleichzeitig den Schlüssel zu vielen vorher unerklärten Räthseln des Essigbildungsprocesses verdanken, die Existenz noch einer dritten, das Verbindungsglied zwischen den beiden in Rede stehenden Oxyden des Acetyls bildenden Oxydationsstufe erwiesen hat. Diese ist die sogenannte Aldehydsäure oder richtiger acetylige Säure = $C^4H^8O^2$, welche mit Silberoxyd verbunden erhalten wird, wenn man Aldehyd mit Silberoxyd erwärmt. Unter Ausscheidung von Wasserbestandtheilen und Reduction eines Theils des Silberoxyds entsteht ein lösliches Silbersalz, welches die eben erwähnte Verbindung von Silberoxyd mit acetyliger Säure ist, nämlich $C^4H^8O^2 + 2 AgO = Ag + H^2O + (AgO C^4H^8O^2)$. Leitet man durch die Auflösung dieses Salzes Schwefelwasserstoffgas, so wird das Silber als Schwefelsilber abgetrieben, und man erhält die Säure rein, wiewohl

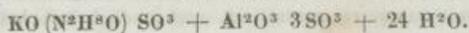
mit vielem Wasser verdünnt. Sie röthet in diesem Zustande das Lackmuspapier, besitzt einen sauren stechenden Geschmack, und neutralisirt die Alkalien und Metalloxyde; es gelingt jedoch nicht, ihre Salze im Zustande der Reinheit darzustellen, denn beim Abdampfen der Salze mit alkalischen Basen färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, indem sich die Säure in Essigsäure und in einer dem Aldehydharz ähnlichen Körper zersetzt. Diese Ueberführung in Essigsäure kann ohne alle Nebenproducte bewerkstelligt werden, wenn man aldehydsauren Baryt mit Silber- oder Quecksilberoxyd vermischt und erwärmt; es scheidet sich regulinisches Metall aus, ohne dass ein Aufbrausen bemerkbar ist, und man findet dann reinen essigsauren Baryt in der Auflösung, nämlich $\text{BaOC}^4\text{H}^6\text{O}^2 + \text{AgO} = \text{BaOC}^4\text{H}^6\text{O}^3 + \text{Ag}$.

§ 104. *Sauerstoffäther*. Der Name Sauerstoffäther ist von *Döbereiner* einem von den Producten gegeben worden, welche aus der mittelst Platinmohrs unterhaltenen dunklen Verbrennung des Alkohols hervorgehen. *Liebig*, welcher dieses Product quantitativ untersuchte, hat es Acetal genannt. Es entsteht in allen Fällen, wo Alkohol der Einwirkung einer zur vollständigen Säuerung desselben unzureichenden Menge Sauerstoffs ausgesetzt ist, gleichzeitig mit allen übrigen diesen unvollkommenen Verbrennungsprocess begleitenden anderweitigen Producten, als Aldehyd, Essig- und Ameisenäther. Nach *Döbereiner* stellt man es folgendermaassen im isolirten Zustande dar: in einer hohen Flasche mit weiter Oeffnung, deren Boden mit Weingeist etwa 1 Zoll hoch bedeckt ist, hängt man 3 bis 4 Uhrgläser über der Oberfläche der Flüssigkeit auf, bringt in diese eine 2 Linien dicke Lage Platinschwarz, was man mit Wasser befeuchtet hat, und lässt die Flasche lose bedeckt an einem warmen Orte mehrere Wochen stehen. Nach dieser Zeit wird die, durch freie Essigsäure sehr saure Flüssigkeit mit Kreide neutralisirt, der Destillation unterworfen, das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, wo Alkohol und Wasser an das Chlorcalcium treten, während Acetal, Aldehyd und Essigäther in Gestalt einer ätherartigen Schicht abgetrennt werden. Man nimmt sie ab, sobald eine frische Portion Chlorcalcium nicht mehr befeuchtet wird, und rectificirt zum zweiten Male aus einer tubulirten Retorte, in deren Tubus ein Thermometer befestigt ist. Sobald der Siedepunkt der destillirenden Flüssigkeit auf 94° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Uebergehende für sich auf, es ist nun reines Acetal. — In Ermangelung von Platinschwarz kann man das Acetal übrigens noch auf eine andere Weise rein darstellen, man giesst in eine mehr weite als hohe Flasche ein vollkommen erkaltetes Gemisch aus 2 absolutem Alkohol, 5 concentrirter Schwefelsäure und 10 Wasser, schüttet dazu 3 Theile saures chromsaures Kali in gröblichen Krystallen, stellt die Flasche in ein Gefäss mit kaltem Wasser, und lässt sie, unter zuweiligem Umschütteln, lose verschlossen so lange stehen, bis der Inhalt eine schön dunkelgrüne Farbe angenommen hat, und alles feste Salz verschwunden. Man giesst die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, destillirt zwei Theile ab, und verfährt im Uebrigen mit dem Destillate wie im Vorhergehenden. Man erhält gegen $\frac{1}{3}$ Th. Acetal.

Es ist im reinen Zustand eine farblose, dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, den Ungarweinen ähnlichem Geschmack und Geruch, siedet bei $+95,2^\circ$, besitzt ein spec. Gew. = 0,823 bei $+20^\circ$, löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser, in jeder Menge Weingeist auf, lässt sich mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali mischen, ohne sich selbst beim Erhitzen zu bräunen; diese Mischung absorhirt aber bei Luftzutritte Sauerstoffgas, und wird tief dunkelbraun,

es entsteht Aldehydharz. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es braun, schwarz und dick. Die procentische Zusammensetzung des Acetals fand *Liebig* = 59,77 Kohlenstoff, 11,58 Wasserstoff und 28,65 Sauerstoff = $C^8H^{10}O^3$, *Berzelius* betrachtet es als drittel-essigsäures Aethyloxyd ($= 3 C^2H^{10}O + C^4H^6O^2$), *Liebig* als Aldehydäther. Gegen die Statthaftigkeit der erstern Constitution spricht das Verhalten gegen Alkalien und Schwefelsäure, gegen die zweite der Mangel einer anderweitigen Verbindung des Aethyloxyds von ähnlicher Art; am richtigsten dürfte vielleicht sein, es als acetyligsäures Aethyloxyd ($= C^2H^{10}O + C^4H^6O^2$) zu betrachten, was allerdings einen nicht ganz geringen Irrthum in der Wasserstoffbestimmung voraussetzt, der indess bei der Schwierigkeit, diese Verbindung vollkommen frei von Weingeist zu erhalten, nicht ausserhalb den Gränzen der möglichen Beobachtungsfehler liegen dürfte.

ALUMEN.



Synonyme. Sulfas kalico (ammonico) -alunicus. *Alun.* Alaun.

§ 105. *Beschaffenheit.* Der Alaun ist ein aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Krystallwasser bestehendes Doppelsalz, worin das schwefelsaure Kali zuweilen ganz oder zum Theil durch schwefelsaures Ammoniumoxyd ersetzt ist, daher die Bezeichnung Kali- und Ammoniakalaun^{*)}. Er wird in eigenen Fabriken (Alaunhütten) aus Alaunerzen oder auch durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile gewonnen.

Der Alaun erscheint in farb- und geruchlosen oktaëdrischen Krystallen oder gewöhnlicher in grossen Bruchstücken solcher Krystalle, schmeckt süsslich-säuerlich, zusammenziehend, schmilzt beim Erhitzen, verliert Wasser, bläst sich auf und erstarrt endlich zu einer weissen, leichten, porösen Masse (Alumen ustum); er löst sich in 14 bis 18 Theilen kaltem, gleichviel heissem Wasser, nicht im Weingeist auf. Die Auflösung reagirt sauer und ist allen Zersetzungen unterworfen, welche den Thonerdsalzen (§ 110) und den schwefelsauren Salzen (§ 71) im Allgemeinen eigenthümlich sind. — Der gebrannte Alaun löst sich nun schwierig und langsam in Wasser auf; nach zu starkem Brennen findet auch nach längerer Zeit nur eine unvollständige Lösung statt, weil die Thonerde in der hohen Temperatur mehr oder weniger von ihrer Schwefelsäure verloren hat. Unter dem Namen: concentrirter Alaun kommt gegenwärtig ein Product im Handel vor, welches grösstentheils aus schwefelsaurer Thonerde und Wasser besteht und nur sehr wenig schwefelsaures Alkali enthält. Zur Bereitung des gebrannten Alauns ist derselbe untauglich.

^{*)} Der Name Alaun wird übrigens in der chemischen Terminologie auch als Collectivname gebraucht, um eine Classe von Körpern zu bezeichnen, welche mit dem eigentlichen Alaun die gleiche äussere Form und die gleiche stöchiometrische Constitution gemein haben. Die äussere Form ist die reguläre, die stöchiometrische Constitution lässt sich durch die allgemeine Formel $XO \cdot SO^3 + Y^2O^3 \cdot 3 SO^3 + 24 H^2O$ darstellen. K anstatt X giebt Kalialaun, N^2H^2 giebt Ammoniakalaun, Na giebt Natronalaun; Fe anstatt Y giebt Eisenalaun; Cr giebt Chromalaun, Al giebt den gemeinen Thonalaun.

Der Kali-Alaun enthält in 100 Theilen 18,39 (= 9,95 Kali) schwefelsaures Kali, 36,14 (= 10,82 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 45,47 Wasser. Der Ammoniakalaun enthält 14,59 (= 3,80 Ammoniak) schwefelsaures Ammoniumoxyd, 37,83 (= 11,31 Thonerde) schwefelsaure Thonerde und 47,59 Wasser. Der Ammoniakalaun hinterlässt nach heftigem Glühen reine Thonerde.

§ 106. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Alaun in Substanz als solchen am schnellsten mit Hilfe des Löthrohrs. Man erhitzt ein kleines Stück davon auf Kohle in der äusseren Flamme, bis alles Wasser entfernt ist, befeuchtet den weissen Rückstand mit Kobaltlösung und erhitzt von Neuem — ist es Alaun, so nimmt es eine schöne blaue Farbe an. In Auflösung wird, auch bei Anwesenheit anderer Salze, die Gegenwart des Alauns dadurch erkannt, dass man die Flüssigkeit mit einem kleinen Uebermaass von Aetzkalklauge versetzt, erwärmt, wohl umschüttelt, dann, wenn ein unlöslicher Niederschlag zurückgeblieben, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und endlich mit Aetzammoniak vermischt — bei Vorhandensein von Alaun entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher Thonerdehydrat ist.

Die Tauglichkeit des Alauns zum arzeneilichen Gebrauch bedingt die Abwesenheit jeglicher metallischer Verunreinigung, was sich daraus ergibt, dass die Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung erleidet, durch Schwefelammonium rein weiss und gallertartig gefällt und dass der letzte Niederschlag durch verdünnte Aetzkalkflüssigkeit vollständig aufgelöst wird.

ALUMINA.



Synonyme. Argilla, Oxydum aluminicum. Alumine, Oxyde d'Aluminium. Alaunerde, Thonerde, Aluminiumoxyd.

§ 107. *Vorkommen und Bereitung.* Die Alaun- oder Thonerde ist das Oxyd eines Erdmetalles, des Aluminiums, dessen Name vom Alaun (Alumen), einem schon längst bekannten und in der Technik häufig angewandten Thonerdsalze, hergenommen ist. Der Name Thonerde ist vom Thon abgeleitet, einem in grosser Menge und in verschiedenen Formen vorkommenden Fossil, dessen Hauptbestandtheil eine Verbindung von Thonerde mit Kieselerde (Kieselsäure) ist, und wovon mehre Arten in der Heilkunde Anwendung finden oder fanden, so unter anderen der weisse und rothe Bolus, letzterer durch Eisenoxyd gefärbt. Die bekannten Edelsteine Saphir und Corund sind krystallisirte Thonerde, durch geringe Mengen fremder Beimengungen blau und roth gefärbt, denn die reine Thonerde ist weiss. Sie besteht in 100 Theilen aus 53,30 Aluminium und 46,70 Sauerstoff. Die Thonerde ist unter dem Namen Alumina s. Argilla pura in neuerer Zeit als Arzneimittel empfohlen worden und wird zu diesem Behufe am besten folgendermaassen gewonnen: Man löst gleiche Theile metallfreien Alaun und krystallisirten salzsauren Baryt in 20 Theilen Wasser auf, filtrirt die Auflösung vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab, und fügt zu dem klaren Filtrate Aetzammoniak bis zur alkalischen Reaction zu. Den gelatinösen Niederschlag sammelt man auf einem Siehtuch von dichter weisser Leinwand, zerrührt ihn nach Abfluss des

Wassers mit einer neuen Portion destillirten Wassers, giesst auf das Seihtuch zurück und wiederholt diese Operation noch mehre Male. Der wohl ausgesüsst und abgetropfte Niederschlag wird endlich entweder zwischen vielfachem Fliesspapier oder auf gebrannten Thonplatten ausgebreitet und getrocknet. *)

§ 108. *Eigenschaften.* Die also gewonnene Thonerde gleicht einer durchscheinenden gummiähnlichen Masse, giebt aber beim Zerreiben ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, besteht aus Thonerde, Wasser und einem Rückhalte des Fällungsmittels, welches nur durch Glühen vollständig entfernt werden kann. Hierdurch würde aber die Thonerde ihre säureabsorbirende Eigenschaft verlieren, da sie nach dem Glühen nur noch sehr schwer von Säuren aufgelöst wird. Dieses Thonerdehydrat ($Al^2O^3 + 3 H^2O$) kommt auch im Mineralreiche vor und führt den Namen Gibbsit. Der Diaspor ist eine wasserärmere Verbindung. — Das durch unmittelbare Fällung des Alauns gewonnene basische Salz giebt nach dem Trocknen eine leichte, weisse, leicht zerreibliche Masse.

§ 109. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt die Thonerde als solche am besten an ihrem Verhalten von dem Löthrohre, wenn sie mit Kobaltsolution befeuchtet auf der Kohle oder auf Platinblech in der äusseren Flamme erhitzt wird — sie färbt sich blau. — Thonerde, welche zum arzneilichen Gebrauche bestimmt ist, muss in Salzsäure und Aetzkalkflüssigkeit leicht und ohne Rückstand löslich sein und keine von diesen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Trübung erleiden.

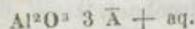
§ 110. *Thonerdsalze.* In chemisch-dynamischer Beziehung zeigt die Thonerde in ausgezeichnetem Grade ein amphoterer Verhalten, tritt bald als Base, bald als Säure auf und bildet sonach zwei Klassen von Salzen, nämlich Thonerdsalze (*Sales alumici*) und thonsaure Salze (*Aluminates*), welche beide im Mineralreiche häufig verbreitet sind (der Spinell ist thonsaure Magnesia, der Gahnit ist thonsaures Zinkoxyd).

Die Thonerdsalze sind in Wasser theils löslich, theils nicht. Die unlöslichen werden meistens durch Säuren und fixe Alkalien aufgelöst. Die Auflösung der in Wasser auflöslichen Thonerdsalze reagirt sauer, besitzt einen süsslichen, säuerlich zusammenziehenden Geschmack und trocknet beim Verdunsten gewöhnlich zu einer Gallerte ein, ohne zu krystallisiren, mit Ausnahme der unter dem Namen Alaun bekannten Doppelsalze aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali, welche leicht krystallisiren. Die Auflösung wird durch reine, kohlen-saure, geschwefelte, phosphorsaure, arsensaure, oxalsäure und citron-säure Alkalien gefällt; die Niederschläge sind in freier Säure und Aetzkalkflüssigkeit löslich, und keine dieser Auflösungen wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, was für die Thonerde charakteristisch ist.

*) Schwefelsaure Thonerde liefert bei der Zerlegung durch Ammoniak nur ein basisches Salz, dem auch ein grosser Ueberschuss an Ammoniak die Schwefelsäure nicht vollständig zu entziehen vermag, daher der obige Umweg, welcher zur Absicht hat, das schwefelsaure Doppelsalz in ein salzsaures zu verwandeln, woraus Ammoniak schwefelsäurefreies Thonerdehydrat niederschlägt.

Ausser dem in § 105 erwähnten Alaun sind noch folgende Thonerdsalze in arzneilicher Anwendung genommen worden.

ALUMINA ACETICA.



Synonyme. Argilla acetica, Acetas aluminicus. *Acétate d'Alumine.*
Essigsäure Thonerde.

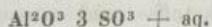
§ 111. *Bereitung.* Behufs der arzneilichen Anwendung bereitet man die essigsäure Thonerde am besten folgendermaassen: Man löst gleiche Gewichtsmengen Alaun und krystallisirtes essigsäures Natron, jedes Salz für sich, in der zwanzigfachen Wassermenge auf, vermischt dann beide Auflösungen und erhitzt sie in einem irdenen, aber mit bleifreier Glasur überzogenem Gefässe bis zum Sieden. Nachdem das Sieden eine kurze Zeit gedauert, giesst man die trübe gewordene Mischung noch kochend heiss auf ein Seihetuch von weisser Leinwand, lässt abfliessen, bringt dann die gelatinöse Thonerde in das Gefäss zurück, übergiesst sie mit einer neuen Portion reinen Wassers, lässt abermals sieden und giesst dann auf das Seihetuch zurück. Man lässt gut abtropfen, bringt den Inhalt auf eine unglasurte Thonplatte und lässt darauf soweit eintrocknen, bis das Gewicht dem des angewandten Alauns etwa gleichkommt. Diesen Rest schüttet man nun in ein Fecherglas und setzt allmählig concentrirte Essigsäure in kleinen Portionen zu, bis alles klar aufgelöst ist und bewahrt die Auflösung als Liquor Aluminae aceticae auf. —

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwach nach Essigsäure riecht, einen säuerlich-süssen Geschmack besitzt und beim Verdunsten in gelinder Wärme einen unkrystallisirbaren, klaren, gelatinösen Syrup liefert, wobei stets etwas Essigsäure entweicht. Die Auflösung wird beim Erhitzen trübe durch Ausscheidung eines Theils der Thonerde, welche sich beim Erkalten wieder auflöst. Sie darf durch Schwefelwasserstoff gar nicht getrübt werden und muss mit Aetzkalkflüssigkeit einen im Ueberschuss dieser letzteren vollkommen löslichen Niederschlag liefern.

Soll die essigsäure Thonerde zur technischen Anwendung dienen, so kann man hierzu sehr zweckmässig den sogenannten concentrirten Alaun (§ 105) anwenden, indem man eine Auflösung desselben mit einer Auflösung von essigsäurem Natron vermischt und die Mischung der Frostkälte aussetzt, wo dann schwefelsaures Natron herauskrystallisirt und essigsäure Thonerde gelöst bleibt. — Um die Quantität essigsäures Natron zu ermitteln, welche auf ein bestimmtes Gewicht des concentrirten Alauns angewandt werden muss, ist es nöthig, den Thonerdegehalt des letzteren vorher zu erforschen. Dieses geschieht aber hinreichend genau dadurch, dass man etwa 500 Gran davon in einem irdenen Tiegel zwischen Kohlen bis zum starken Glühen erhitzt und $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch dabei erhält. Auf ein Theil von diesem Rückstand hat man 7 Theile krystallisirtes essigsäures Natron anzuwenden. Gesetzt also die zur Prüfung verwandten 500 Gran hätten 100 Gran Rückstand gegeben, so sind zur Zersetzung von 100 Theilen dieses concentrirten

Alauns 140 Theile essigsäures Natron nothwendig. Beide Salze werden in der doppelten Wassermenge gelöst.

ALUMINA SULFURICA.



Synonyme. Argilla sulfurica, Sulfas aluminicus, Sulfate d'Alumine, Schwefelsäure Thonerde.

§ 112. *Bereitung.* Um schwefelsäure Thonerde zum arzneilichen Gebrauche darzustellen, verfährt man entweder auf dieselbe Weise, wie in § 111 behufs der Darstellung von medicinischer essigsäurer Thonerde angegeben, mit dem Unterschiede jedoch, dass man zur Lösung des Hydrats verdünnte reine Schwefelsäure anwendet und die Auflösung in einer Porcellanschale soweit verdunstet, bis eine Probe von der Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt; oder man erhitzt reinen metallfreien Alaun bis zum heftigen Glühen, wodurch die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure ausgetrieben wird, zerreibt den Rückstand zu feinem Pulver, kocht letzteres wiederholt mit Wasser aus, sammelt das Ungelöste in einem Filter, lässt es trocken werden, bestimmt das Gewicht und digerirt es endlich anhaltend in einer Porcellankruke im heissen Sande mit dem dritthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, welche man mit gleichviel Wasser verdünnt hat. Man übergießt hierauf die Masse mit der 4fachen Menge Wasser, digerirt eine kurze Zeit, filtrirt und concentrirt das Filtrat, wie oben angegeben.

Die schwefelsäure Thonerde ist in Wasser leicht löslich, nicht aber in Weingeist, die wässrige Lösung reagirt sauer, besitzt einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack, wird durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, durch Schwefelammonium rein weiss gefällt, der Niederschlag ist in Aetzkalkflüssigkeit leicht löslich.

AMMONIA.



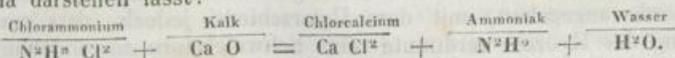
Synonyme. Ammoniacum *), Nitretum trihydrogenicum, Alkali animale s. volatile. *Ammoniaque, Alkali volati!*. Ammoniak, flüchtiges Laugensalz.

§ 113. *Zusammensetzung und Bildung.* Das Ammoniak ist eine Verbindung dem Maasse nach aus 1 Vol. Stickgas und 3 Vol.

*) Im chemischen Systeme findet zwischen Ammoniak und Ammonium, welches nicht selten als synonymisch mit ersterem gebraucht wird, ein wesentlicher Unterschied statt. Unter Ammoniak versteht man die im obigen §. in Rede stehende Verbindung, Ammonium dagegen bezeichnet das durch Aufnahme von noch $\frac{1}{2}$ soviel Wasserstoff, als es bereits enthält, metallisirte Ammoniak. Dieses zusammengesetzte Metall Ammonium ist indess in isolirter Form nicht bekannt und man ist auf die Annahme desselben nur durch mehre Erscheinungen, welche das Ammoniak in Wechselwirkung mit andern Körpern darbietet, und die sich auf keine andere Weise ungezwungener und mit den bekannten chemischen Gesetzen übereinstimmender erklären lassen, geführt worden. Wenn man z. B. etwas Quecksilber auf den Boden eines Uhrgläschens bringt, dasselbe mit concen-

Wasserstoffgas zu 2 Vol. verdichtet, dem Gewichte nach aus 82,54 Stickstoff und 17,46 Wasserstoff; die Verbindung erzeugt sich unter allen Umständen, wenn beide Körper in statu nascenti zusammentreffen; besonders in grosser Menge wird es gebildet bei der Fäulniss und trocknen Destillation stickstoff- und wasserstoffhaltiger organischer Substanzen.

Rein gewinnt man das Ammoniak durch Zerlegung eines sogenannten Ammoniaksalzes mittelst eines fixen Alkalis und zwar bedient man sich zu diesem Behufe am gewöhnlichsten des Chlorammoniums (Salmiaks) und des Kalks, wobei der Vorgang sich durch folgendes Schema darstellen lässt:



§ 114. *Eigenschaften*: Das Ammoniak erscheint im isolirten Zustande als ein farbloses Gas von höchst stechendem Geruch und laugenartigem fressendem Geschmack, dessen spec. Gew. 0,596 beträgt, die Luft als Einheit genommen. Es ist unfähig, das Verbrennen zu unterhalten, löscht brennende Körper aus, ist selbst in atmosphärischer Luft nicht brennbar, nicht athembar, erregt Brustkrampf und Erstickung, Wasser löst gegen 30 Proc., Weingeist gegen 20 Procent Ammoniak auf. Eine Auflösung von Ammoniak in Wasser, welche 8 bis 9 Proc. von ersterem enthält, ist unter dem Namen Liquor Ammonii caustici, die

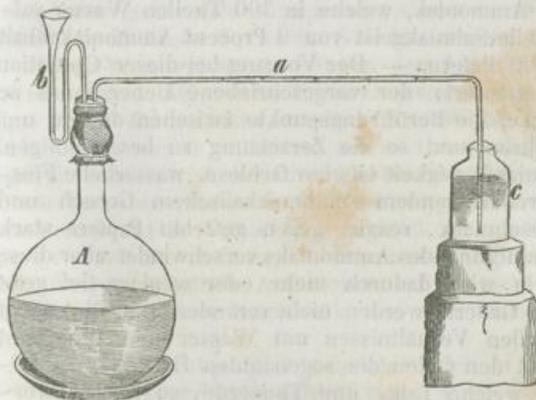
trirter Ammoniakflüssigkeit übergiesst, in das Quecksilber den Eisen- oder Platindrath vom negativen Pol, und dicht über dasselbe in die Ammoniakflüssigkeit den Drath vom positiven Pol einer Volta'schen Säule leitet, so schwillt das Quecksilber bald an, und wird endlich zu einem dicken Brei unter steter Vermehrung des Volums, während sich am positiven Drathe Sauerstoffgas entwickelt. Das so erhaltene Amalgam besitzt vollkommenen Metallglanz, die Farbe des Bleies, und zerfällt ausser dem Bereiche der elektrischen Säule sofort in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoffgas, dessen Volum sich zu dem des Ammoniakgases verhält = 1 : 2. Es ergiebt sich hieraus für das stöchiometrische Verhältniss des mit dem Quecksilber verbundenen Ammoniums die Formel N^2H^3 . Ausser diesen beiden Stickstoff-Wasserstoffverbindungen existirt noch eine dritte, deren MG. der Formel N^2H^2 entspricht. Man hat diesen Körper Amid genannt, er ist ebenfalls noch nicht isolirt dargestellt worden, sondern er existirt nur in Verbindung mit andern. Erhitzt man z. B. Kalium in wasserfreiem Ammoniakgas, so wird dieses zerlegt, $\frac{1}{2}$ seines Wasserstoffs wird abgeschieden, und man erhält eine ungefarbte krystallinische Masse, Kaliumamid = KN^2H^2 . In Wasser gebracht, zerlegt sich diese Verbindung sogleich in Kaliumoxyd und Ammoniak unter Vermittelung des Wassers, dessen Sauerstoff an das Kalium, und dessen Wasserstoff an das Amid geht. — Das S. 105. Anm. erwähnte Oxamid, so wie das im § 141. beim Benzoylwasserstoff beschriebene Benzamid sind ebenfalls Körper, welche als binäre Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Amid betrachtet werden können, nämlich das Oxamid als Kohlenoxydamid $\text{C}^2\text{O}^2 + \text{N}^2\text{H}^2$, und das Benzamid als Benzoylamid ($\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^2 + \text{N}^2\text{H}^2$). Beide zerlegen sich mit Wasser, bei Gegenwart von Säuren oder von Alkalien, in ein höheres Oxyd (Kleesäure und Benzoesäure) und Ammoniak. *Dumas* rechnet auch den Harnstoff (§. 274. b.) hierher, weil er beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat unter Mitwirkung des Wassers eine ähnliche Umwandlung, nämlich in Kohlensäure und Ammoniak, erleidet. Aber eben dieses Verhalten des Harnstoffs, welcher eben so leicht in cyansaures Ammoniumoxyd, womit es gleich zusammengesetzt ist, sich umwandeln lässt, zeigt, wie trüglich es sein kann, aus der Zersetzungsweise der zusammengesetzten Körper auf ihre chemische Constitution zu schliessen.

gesättigte spirituöse Lösung unter dem Namen *Liquor Ammonii spirituosus Dzondi officinell.* Beide Präparate werden folgendermassen bereitet.

I. Liquor Ammonii caustici.

(*Ammonia aqua soluta, Ammonia pura liquida, Spiritus salis ammoniaci causticus s. calce paratus.* Aetzammoniakflüssigkeit, flüchtiger Salmiakgeist.)

Man füllt einen Kolben oder Ballon *A* zur Hälfte mit einem Gemeng von gleichen Theilen grobgepulvertem Aetzkalk und fein gepulvertem Salmiak, schüttelt wohl um, zieht über den Hals des Gefässes den weiteren Theil eines Kautschoukbeutels, den man in der Mitte durchschnitten hat, während man in die engere Oeffnung des Beutels einen



Kork passt, durch welchen ein Ableitungs- (*a*) und Sicherheitsrohr (*b*) gehen; ersteres führt man bis auf den Boden einer $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllten, mehr weiten als hohen Flasche (*c*), welche man in einem Gefässe bis zum Niveau der inneren Flüssigkeit mit kaltem Wasser umgiebt. Durch den Trichter der Sicherheitsröhre giesst

man von Zeit zu Zeit Wasser zu, welches, indem es den Kalk löst, hinreichende Wärme erzeugt, um eine lebhafte Ammoniakentwicklung hervorzurufen. Wenn das Wasser kein Ammoniak mehr entwickelt, erwärmt man im Sandbade die breiartige Flüssigkeit allmählig bis zum Kochen. (Um jeder möglichen Gefahr des Zurücksteigens der Flüssigkeit in den Gasentwickelungsapparat überhoben zu sein, lässt man das Gasableitungsrohr zuerst in eine zweimündige grosse Flasche ausmünden, worin sich nur soviel Wasser befindet, dass der Boden bedeckt ist, und führt aus dieser Flasche ein zweites Rohr in die das Wasser enthaltende Vorlage. In die erstere Flasche münden beide Röhren, die eingehende und die abgehende, nur 1—2 Zoll tief ein). —

Anstatt des gläsernen Entwickelungsballons kann man sich übrigens im Grossen mit Vortheil einer Blase von Gusseisen bedienen, welche man bis zu $\frac{2}{3}$ mit einer Mischung aus 5 Theilen zu feuchtem Pulver gelöschtem Kalk und 4 Theilen gepulvertem Salmiak anfüllt. Die Blase hat eine 6—9 Zoll weite Mündung mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll breitem, horizontalen Rande, worauf ein eisener Deckel mit in einem rechten Winkel gebogenen Tubus passt. Zwischen dem Blasenrand und dem Deckel werden mit Bittersalz- oder Alaunauflösung getränkte Pappringe gelegt und das Ganze mittelst Klammern zusammengepresst und festgehalten. Aus dem Tubus des Blasenbeckels führt ein Bleirohr in eine Vorlage, welche ein irdener Schwefelsäureballon sein kann, über dessen Mündung eine doppelt tubulirte bleierne Kapsel aufgekittet ist. In die obere

Oeffnung wird das Bleirohr eingeführt, aus der seitlichen geht ein Gasableitungsrohr aus Glas in die das destillirte Wasser enthaltende zweite Vorlage, welche man in einem Gefässe mit Wasser umgiebt, um die durch die Condensation des Gases entwickelte Wärme abzuleiten. Sobald bei etwas gesteigerter Erhitzung das Gas nur noch sparsam in die Vorlage einströmt, entfernt man das Feuer, und setzt das gläserne Gasableitungsrohr ausser Verbindung mit der irdenen Vorlage, gegenfalls würde die Flüssigkeit in diese übersteigen. Die Flüssigkeit, welche sich nach und nach in der ersten Vorlage ansammelt, kann in die Blase zurückgegossen und daraus das Gas durch gelinde Erwärmung ausgetrieben werden. — Man erhält von 100 Theilen Salmiak nahe 32 Theile Ammoniak, welche in 300 Theilen Wasser aufgefangen, nahe 330 Theile Salmiakgeist von 9 Procent Ammoniakgehalt oder 0,963 spec. Gewicht liefern. — Der Vorgang bei dieser Operation ist im obigen Schema erläutert; der vorgeschriebene Ueberschuss an Aetzkalk hat zum Zwecke, die Berührungspunkte zwischen diesem und dem Salmiak zu vermehren und so die Zersetzung zu beschleunigen.

Die wässrige Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von höchst durchdringendem ammoniakalischem Geruch und scharfem, ätzenden Geschmack, reagirt gegen gefärbte Papiere stark alkalisch, wegen Verflüchtigung des Ammoniaks verschwindet aber diese Reaction. Rother Wein wird dadurch mehr oder weniger tief grün gefärbt; Eiweiss, Milch, Gallerte werden nicht verändert und Blut nicht coagulirt. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser und Weingeist mischbar, und bildet mit den Oelen die sogenannten flüchtigen Linimente. Die Salze, welche Talk- und Thonerde, so wie Schwermetalloxyde als Grundlage enthalten, werden davon mehr oder weniger vollständig zerlegt und die Basen theils rein, theils als unlösliche basische Verbindungen abgeschieden; einige der gebildeten Niederschläge sind in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich (vgl. Liq. Ammon. canstici unter den Reagentien). — Reiner zum arzneilichen Gebrauche bestimmter Salmiakgeist muss ausser durch das eben erwähnte Verhalten sich noch dadurch auszeichnen, dass er beim Vermischen mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser und ebenso auch beim Zusatz von aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd und salzsaurem Baryt (nachdem er vorher mit reiner Salpetersäure bis zum geringen Ueberschuss versetzt worden) keinerlei Färbung oder Trübung erleidet.

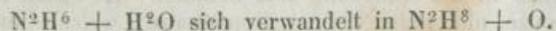
II Liquor Ammonii caustici spirituosus Dzo ndt.

Die geistige Ammoniakflüssigkeit wird ganz auf dieselbe Weise wie die vorhergehende bereitet, mit dem Unterschiede jedoch, dass man das Gas, anstatt in Wasser, in alkoholisirten Weingeist von 0,820 spec. Gew. leitet und zwar so lange, als dieser davon noch etwas aufnimmt. Diese Flüssigkeit ist daher weit reicher an Ammoniak, als die vorhergehende, denn sie enthält gegen 16—20 Procent davon, besitzt einen höchst durchdringenden Geruch und ein spec. Gew. = 0,81—0,80. — Der geistige Ammoniakliquor der preuss. Pharmacopöe (*Liquor Ammonii vinosus*) ist ein Gemisch aus 2 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und 1 Theil wässriger Ammoniakflüssigkeit, dessen spec. Gew. 0,90—0,91 beträgt

§ 115. *Ammoniaksalze.* Wenn Ammoniak mit wasserhaltigen

Sauerstoffsäuren zusammengebracht wird, so werden von 1 MG. Säure 4 Volume Ammoniakgas, also 2NH^3 , absorhirt und die Säure wird dadurch mehr oder weniger vollständig neutralisirt, und von den verschiedenen Säuren eine Reihe eigenthümlicher Salze erzeugt, ganz entsprechend den Salzen derselben Säure mit basischen Metalloxyden. In diesen Salzen ist aber, abgesehen von dem in einigen vorkommenden Krystallwasser, welches innerhalb einer gewissen Temperatur entweicht, nicht bloss Ammoniak und Säure, sondern auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, in dem Verhältnisse, worin beide Wasser bilden, und zwar beträgt letzterer soviel, als der Sauerstoff der fixen Basis in den Verbindungen derselben Säuren mit basischen Metalloxyden, also 1 MG., und es ergibt sich sonach als allgemeine Formel für diese Salze $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{H}^2\text{O} + \text{S}$, worin S 1 MG. irgend einer Säure bezeichnet.

Diese Wasserelemente können den Ammoniaksalzen nicht entzogen werden, ohne sie gleichzeitig zu zersetzen, auch hat *Mitscherlich* gezeigt, dass diese Ammoniaksalze mit 1 MG. Wasser, wofern sie ausserdem kein Krystallwasser enthalten, mit den wasserfreien Kalisalzen derselben Säuren isomorph sind. Diese Thatsachen haben Veranlassung gegeben, diese Verbindungen auch, wie die übrigen Sauerstoffsalze, ähnlich zusammengesetzt zu betrachten, nämlich als wasserleere binäre Verbindungen zweiter Ordnung von Sauerstoffsäuren mit einem basischen Metalloxyde, nämlich Ammoniumoxyd, welches unter dem Einflusse der Säure aus dem Ammoniak und dem Wasser sich gebildet habe, indem



So ist das verwitterte schwefelsaure Ammoniak entweder gewässertes schwefelsaures Ammoniak $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{H}^2\text{O} + \text{SO}^3$, oder wasserleeres schwefelsaures Ammoniumoxyd $= \text{N}^2\text{H}^8\text{O} + \text{SO}^3$. *Berzelius* stimmt dieser letzteren Ansicht bei, welche in der That die Scheidewand zwischen den sogenannten Ammoniaksalzen und den normalen Sauerstoffsalzen aufhebt, auch die Nothwendigkeit des Wasserzutritts *) zu ihrer Bildung genügend erklärt; er bezeichnet daher diese Verbindungen nicht als Ammoniaksalze, sondern als Ammoniumoxydsalze (*Sales ammonici*) und ebenso betrachtet *Berzelius* die Verbindungen, welche beim Aufeinanderwirken von Ammoniak und sogenannten Wasserstoffsäuren entstehen, als binäre Verbindungen erster Ordnung, zusammengesetzt aus dem electronegativen Radical der Wasserstoffsäure und Ammonium,

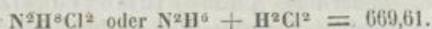
*) Es existiren übrigens auch Verbindungen von wasserleerem Ammoniak mit wasserleeren Sauerstoffsäuren, so mit schwefeliger Säure, Schwefelsäure, und Kohlensäure; diese Thatsache jedoch, anstatt in Widerspruch mit der oben angeführten Ansicht von *Berzelius* zu stehen, dient eher derselben zur Bestätigung. Die wasserleeren Ammoniakverbindungen zeigen nämlich ein so ganz eigenthümliches, von dem der wasserhaltigen (oder wasserbestandtheilhaltigen) Ammoniaksalze und den Salzen der respectiven Säuren abweichendes Verhalten, dass man sie nicht wohl diesen anreihen kann. Sie müssen als Verbindungen ganz eigenthümlicher Art betrachtet werden, ähnlich gewissen Verbindungen, welche die wasserleere Schwefelsäure mit nicht oxydirten Körpern eingeht. *Berzelius* nennt sie *Sales ammoniacales*, und rechnet auch die Verbindungen dahin, welche entstehen, wenn man wasserleeres Ammoniakgas durch gewisse wasserleere Chlormetalle und Chlormetalloide absorbiren lässt, und deren Kenntniss wir besonders *H. Rose* verdanken.

welches aus dem Ammoniak durch Assimilation des Wasserstoffs der Wasserstoffsäure sich gebildet hat. — Der Salmiak wäre demnach nicht chlorwasserstoffsäures Ammoniak = $N^2H^6 + H^2Cl^2$, sondern Chlorammonium = $N^2H^8 + Cl^2$, was in der That auch durch die Isomorphie des Salmiaks und des Chlorkaliums bestätigt wird.

Die Ammoniaksalze, oder richtiger Ammoniumoxydsalze werden von den kaustischen Alkalien und alkalischen Erden zerlegt, und das Ammoniumoxyd abgeschieden, welches jedoch in dem Augenblicke seines Freiwerdens in Ammoniak, welches durch den Geruch erkennbar ist, und in Wasser zerfällt; auch die basischen Oxyde der Schwermetalle zerlegen in der Wärme die Ammoniumsalze, während in der Kälte meistens das Umgekehrte stattfindet. Bringt man z. B. ein aufgelöstes Bleioxydsalz mit Aetzammoniak zusammen, so vereinigt sich das Ammoniak unter Zutritt des Wassers mit der Säure des Bleioxydsalzes und das Bleioxyd wird ausgeschieden, erwärmt man das trübe Gemisch und lässt es verdunsten, so nimmt das Bleioxyd die Säure wieder auf, und das Ammoniak wird ausgetrieben.

Die Niederschläge, welche durch Ammoniak in Auflösungen von Metallsalzen und Erdsalzen hervorgebracht werden, sind übrigens selten reine Oxyde oder Oxydhydrate, sondern meistens basische Salze, auch erscheinen diese Niederschläge in vielen Fällen nicht, so z. B. wenn gleichzeitig mit dem Salze, dessen Basis unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Aetzammoniak gefällt wird, ein Ammoniumsalz in hinreichender Menge in der Auflösung sich befindet. Es bilden nämlich die Ammoniumsalze mit vielen Salzen Doppelsalze, welche durch Aetzammoniak nicht zersetzt werden, so z. B. Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobalt- und Nickeloxyd. Uebrigens werden die Ammoniumsalze nicht allein von kaustischen, sondern auch von kohlen-sauren und geschwefelten Alkalien zersetzt und im ersten Falle kohlen-saures, im zweiten Falle Schwefelammonium erzeugt.

AMMONIUM CHLORATUM.



Synonyme. Ammonium muriaticum Ph. Sal ammoniacum, Sal volatile salitum, Murias Ammoniae, Hydrochloras ammonicus, Chloretum ammonicum *Sel ammonique, Muriate ammoniacal, Muriate ou Hydrochlorate d'Ammoniaque, Chlorure ammonique.* Salmiak, salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Ammoniak, Chlorammonium.

§ 116. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Salmiak wird in eigenen Fabriken aus den bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper gewonnenen alkalischen Produkten auf verschiedene Weise dargestellt und in Form von losen kleinen Krystallen oder krystallinischen Massen oder sublimirten Broten in den Handel gebracht. Zum medicinischen Gebrauche darf nur der vollkommen weisse sublimirte Salmiak angewandt werden, denn dieser ist vollkommen rein. Da er sich wegen seiner Zähigkeit nur sehr schwierig pulvern lässt, besonders da hierzu keine metallene Mörser angewandt werden dürfen, so löst man ihn in kochendem reinen Wasser auf und lässt

durch Erkalten krystallisiren, wo er dann gewöhnlich in kleinen biegsamen federigen Krystallen, welche aus kleinen, aneinander gereihten Octaëdern bestehen, anschiesst. Die Auflösung geschieht am besten in irdenen Töpfen mit dauerhafter Glasur. Man legt reine ganze Stücke von dem Sublimat in den Topf, giesst reines Wasser darauf, erwärmt in einer Kapelle, welche von der Seite geheizt wird, und worin der Topf auf ein Stück Dachziegel gesetzt wird, bis zum Sieden, wobei man zuweilen mit einem reinen Holzspatel umrührt, und giesst darauf die heisse Lösung in einen irdenen Napfen aus, worin das Salz während des Erkaltes herauskrystallisirt. Die erkaltete Mutterlauge wird in den Topf auf das Ungelöste zurückgegossen, von Neuem erhitzt und so weiter, wie oben angegeben, verfahren. Die letzte Mutterlauge wird in einer Porzellanschale verdampfen gelassen. Die gesammten Krystalle werden auf einem Seihetuche von weisser Leinwand gesammelt, und endlich in einem Spahnsieb über Fliesspapier ausgetrocknet. — Zum Salmiakgeist kann natürlicher Weise der minder reine Salmiak, wofern derselbe nur nicht empyreumatisch riecht, ohne Nachtheil benutzt werden.

Der reine Salmiak ist luftbeständig, farb- und geruchlos, schmeckt scharf und stechend salzig, verflüchtigt sich bei mässig hoher Temperatur vollständig und unzersetzt. Die Dämpfe verdichten sich zu einem lockeren Pulver, den sogenannten Salmiakblumen, wenn das Sublimirgefäss geräumig ist, oder zu einem faserig-krystallinischen, gleichsam geschmolzenen Kuchen, wenn das Sublimirgefäss kleiner, die Temperatur in demselben daher höher ist. Er löst sich in 3 Theilen kaltem und fast gleichviel kochendem Wasser (vgl. u.), auch etwas in Weingeist, besteht in 100 Theilen aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Salzsäure, oder richtiger aus 33,89 Ammonium und 66,11 Chlor. Die wässrige Lösung ist farb- und geruchlos, schmeckt dem Salz ähnlich, röthet Lakmuspapier, zeigt das den Ammoniaksalzen und den salzsauren Salzen im Allgemeinen eigenthümliche Verhalten (§§ 115. 47) und darf demnach nicht gemeinschaftlich mit kaustischen, kohlen sauren und geschwefelten Alkalien, mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzen verordnet werden.

Eine wässrige Salmiaklösung, deren Siedepunkt nachstehenden Temperaturgraden entspricht, enthält in 100 Th. Wasser die darunter stehenden Salzquantitäten gelöst:

Temperatur: 101° 102° 103° 104° 105° 106° 107° 108° 109° 110° 111° 112°
7,8. 13,9. 19,7. 25,2. 30,5. 35,7. 41,3. 47,3. 53,5. 59,9. 66,4. 73,3.

Temperatur: 113° 114° 115,2° (gesättigt)
80,8. 88,1. 88,9.

§ 117. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Salmiak an der Flüchtigkeit beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe und an dem ammoniakalischen Geruche, welcher sich durch Einwirkung von Aetzkalk und wenig Wasser daraus entwickelt.

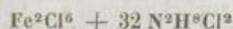
Die Reinheit ergiebt sich:

- a. aus der rein weissen Farbe;
- b. aus der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe;
- c. aus der vollständigen Auflöslichkeit in Schwefelwasserstoffwasser ohne alle

Färbung und Trübung — eine gelbe oder auch braune Trübung kann durch einen Zinngehalt verursacht sein, besonders wenn die Reinigung des Salmiaks in Zinngefässen vorgenommen worden ist; in solchem Falle löst Schwefelammonium den Niederschlag wieder auf; geschieht dieses nicht, so rührt diese Trübung von Kupfer oder Blei her.

d. aus dem Ungetrübtbleiben der wässerigen Lösung beim Zusatze von salzsaurem Baryt und von Kaliumeisencyanür — eine weisse Trübung durch ersteres Reagens würde Schwefelsäure, eine blaue durch das zweite, Eisen anzeigen.

AMMONIUM CHLORATUM FERRUGINOSUM.



Synonyme. Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum Ph. Bor., Ferrum ammoniacale, Chloretum ferrico-ammonicum. Murias Ferri ammoniacalis, Hydrochloras ammonicus cum Sesquichloreto Ferri. *Muriate d'Ammoniaque ferrugineux, Chlorure ammonico-ferrique.* Ammonium-Eisenchlorid, Eisensalmiak.

§ 118. *Bereitung und Eigenschaften.* Es ist allerdings wohl möglich, eine krystallisirte Verbindung von Chlorammonium mit Eisenchlorid in bestimmten Verhältnissen ($2 \text{N}^2\text{H}^4\text{Cl}^2 + \text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 2 \text{H}^2\text{O}$) darzustellen, allein diese Verbindung hat wenig Beständigkeit, sie wird schon durch Wasser zersetzt, denn aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Verdunsten Chlorammonium heraus, welches durch Eisenchlorid gefärbt ist, während der grösste Theil des letzteren in der Mutterlange verbleibt. Nach der preussischen Pharmacopoe soll es bereitet werden durch Auflösen von 16 Theilen Chlorammonium und 3 Theilen officineller Eisenchloridlösung in der hinreichenden Menge Wasser und Verdunsten des Gemisches zur Krystallisation. Die gesammten Krystalle, welche in Folge des verschiedenen Gehaltes an Eisenchlorid mehr oder weniger dunkel orange gefärbt erscheinen, werden zuletzt zu einem gleichförmigen Pulver zerrieben. — Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopoe soll ein Gemeng aus 3 Theilen trockenem Eisenchlorid (durch Auflösen von 1 Theil Eisen in Königswasser und Eintrocknen der Lösung bereitet) und 12 Theilen Salmiak in einem gläsernen Apparat der Sublimation unterworfen werden. Das Sublimat (*Flores Salis Ammoniaci martiati*) besteht aus Rinden, welche aussen weiss, nach innen zu immer dunkler gelb oder braungelb sind, die daher der gleichförmigen Mischung wegen auch zerrieben werden müssen. Am Boden des Gefässes, worin die Erhitzung geschehen, bleibt immer eine erhebliche, aber schwankende Menge Eisenoxyd zurück und es fällt demnach das auf diese Art gewonnene Präparat bei jedesmaliger Bereitung immer verschieden an Eisengehalt aus, daher diese Bereitungsweise nicht zweckmässig ist.

Das Präparat der preuss. Pharmacopoe stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, welches sich nur schwierig fein zerreiben lässt; es enthält sehr nahe 3 Procent Eisen in Form von Eisenchlorid und kann daher als ein Gemisch von Chlorammonium und Eisenchlorid ungefähr in dem Verhältnisse von 32 MG. des ersteren auf 1 MG. des letzteren betrachtet werden. An der Luft wird es feucht, ist in 3 Theilen Wasser und in schwachem Weingeist löslich, Aether nimmt nur das

Eisenchlorid ($8\frac{1}{2}$ Proc.) auf und lässt das Chlorammonium ungelöst zurück. Die wässrige Lösung ist gelb, röhet Lakmuspapier, wird durch adstringirende Pflanzenstoffe dunkel gefärbt und verhält sich überhaupt wie von den salzsauren Salzen, den Ammoniaksalzen und den Eisenoxydsalzen im Allgemeinen angegeben worden ist, und darf daher weder in Gemeinschaft mit Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen, noch auch mit reinen, kohlen-sauren oder geschwefelten Alkalien, alkalischen Erden oder Talkerde verordnet werden.

§ 119. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den Eisensalmiak am äusseren Ansehen, der Auflöslichkeit in Wasser und dem Ammoniakgeruch, welcher sich daraus durch Zusatz eines kaustischen Alkali's, unter Erzeugung eines rothbraunen Niederschlages, entwickelt.

Die gute Beschaffenheit bedingt:

- a. ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;
- b. vollständige Auflöslichkeit in Wasser;
- c. Ungetrübtbleiben der wässrigen Lösung beim Zusatze von Schwefelammonium, nachdem sie zuvor mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt worden — eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink verrathen.

AMMONIUM OXYDATO-ACETICUM.

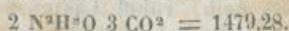
Synonyme. Ammonium aceticum, Acetas Ammoniae s. ammonicus. *Acétate d'Ammoniaque.* Essigsames Ammoniumoxyd, essigsames Ammoniak.

§ 120. *Bereitung und Eigenschaften.* Das essigsame Ammoniak (Ammoniumoxyd) ist nur in aufgelöster Form unter dem Namen Liquor Ammonii acetici s. Spiritus Mindereri (Acetas Ammoniae liquidus s. solutus) officinell und wird ganz einfach durch Neutralisation von concentrirtem Essig mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlen-saurem Ammoniak und Verdünnen der neutralen Flüssigkeit bis zum vorgeschriebenen spec. Gewichte bereitet. Das Präparat der preuss. Pharmacopöe soll ein spec. Gew. = 1,03 — 1,04 besitzen und enthält dann 9–10 Proc. essigsames Ammoniak. Die österreichische Pharmacopöe schreibt ein concentrirteres Präparat mit 14 Proc. Salzgehalt (Acetas Ammoniae solutus concentratus), dessen spec. Gew. 1,05 sein soll, und ein schwächeres (Acetas Ammoniae solutus dilutus s. Spiritus Mindereri) vor, welches durch Vermischen von 1 Theil des ersteren mit 4 Th. Wasser bereitet wird und ein spec. Gew. = 1,01 besitzen soll.

§ 121. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Präparat an der braunrothen Färbung, welche eine bis nahe zur Farblosigkeit verdünnte Auflösung von salzsaurem Eisenoxyd darin bewirkt, und an dem ammoniakalischen Geruch, welcher sich beim Vermischen mit Aetzkalkflüssigkeit daraus entwickelt. — Die gute Beschaffenheit des Präparats wird erkannt:

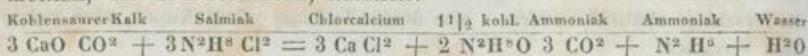
- a. an der vollkommenen Indifferenz gegen Reagenspapier;
- b. an der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Silber- oder Platintiegel;
- c. an dem Ausbleiben jeder Reaction beim Zumischen von Schwefelwasserstoffwasser, Kaliumeisencyanür, salzsaurem Baryt und essigsamem Silberoxyd. Doch macht eine geringe Trübung durch letzteres Reagens, von einer Spur Salzsäure herrührend, das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht gerade verwerflich.

AMMONIUM OXYDATO-CARBONICUM.



Synonyme Ammonium carbonicum Ph. Bor., Ammonium sesquicarbonicum, Ammonium subcarbonicum, Ammonium aëratum, Sesquicarbonas ammonicus, Carbonas ammonicus, Alkali volatile siccum, Carbonate ou Sesquicarbonate d'Ammoniaque, Alcali volatil aisé ou carbonaté, Sel volatil d'Angleterre. Kohlensaures oder anderthalb-kohlensaures Ammoniak (Ammoniumoxyd), trocknes flüchtiges Alkali, reines Hirschhornsalz.

§ 122. *Bereitung und Zusammensetzung.* Man bereitet dieses Salz im Grossen auf trockenem Wege durch Erhitzen eines Gemenges aus Salmiak (Chlorammonium) und Kreide (kohlensaurem Kalk) in irdenen oder gläsernen Gefässen, wobei einerseits kohlensaures Ammoniumoxyd und andererseits Chlorcalcium entstehen. Das Chlorcalcium bleibt als nicht flüchtig in dem Gefässe zurück, das kohlensaure Ammoniumoxyd zerfällt im Momente seines Entstehens in anderthalbkohlensaures Ammoniumoxyd, welches aufsublimirt, und in Wasser und Ammoniak, die überdestilliren, nämlich:



Es besteht somit das officinelle kohlensaure Ammoniak im reinsten Zustande in 100 Theilen aus 55,91 Kohlensäure, und 44,09 Ammoniumoxyd (= 28,92 Ammoniak und 15,17 Wasser), doch enthält es stets grössere oder geringere Einmengen von Wasser und zweifach-kohlensaurem Salz. *H. Rose* ist geneigt, das Salz für eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak (Carbonas ammoniacalis) mit zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd zu halten (nämlich $\text{N}^2\text{H}^2\text{CO}^2 + (\text{N}^2\text{H}^2\text{O})\text{H}^2\text{O} 2 \text{CO}^2$), womit allerdings das Verhalten desselben an der Luft übereinstimmt.

§ 123. *Eigenschaften.* Das Präparat erscheint in weissen, durchscheinenden trockenen Stücken von festem, faserig-krystallinischem Gefüge, riecht stark nach Ammoniak, aber nicht empyreumatisch, schmeckt scharf, laugenhaft, löst sich in 2 bis 3 Th kaltem Wasser, nicht in Weingeist auf. Es muss in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, gegenfalls es an der Luft zerfällt, Ammoniak verliert, und nach und nach in doppeltkohlensaures Ammoniumoxyd ($\text{N}^2\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O} + 2 \text{CO}^2$) übergeht, welches fast geruchlos und in Wasser sehr schwer löslich ist.

Die wässrige Lösung des kohlensauren Ammoniums ist farblos, besitzt den Geruch und Geschmack des trocknen Salzes, reagirt alkalisch, braust mit Säuren stark auf und bringt in den Auflösungen solcher Salze, welche Baryt, Kalk und Thonerde und schwere Metalloxyde zur Basis haben, Niederschläge hervor, von denen einige in einem Uebermaasse von kohlensaurem Ammoniak sich wieder auflösen, so die Niederschläge von Zink-, Kupfer- und Silbersalzen. Von Weingeist wird die Auflösung des kohlensauren Ammoniums gleichsam coagulirt (Offa Helmontii), indem der Weingeist freies Ammoniak aufnimmt und doppelt kohlensaures Salz ausfällt.

Eine Auflösung des anderthalbkohlensauren Ammoniumoxydes in der 5fachen (Ph. Bor.) oder in der 3fachen (Ph. Austr.) Menge Wassers ist unter dem Namen Liquor Ammonii carbonici (Spiritus Salis Ammo-

niaci Ph. Austr.) officinell. Das spec. Gewicht dieser Lösung soll nach der ersteren Pharmacopöe = 1,05 — 1,06, nach der letzteren = 1,10 sein.

§. 124. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das kohlen saure Ammoniak leicht am äusseren Ansehen und durch den Geruch.

Die Reinheit giebt sich kund:

- a. durch ein der obigen Beschreibung entsprechendes äusseres Ansehen;
- b. durch vollständige Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Silber oder Platintiegel über der Weingeisllampe, ohne vorher zu schmelzen;
- c. durch vollkommene Auflöslichkeit in 3 Theilen kaltem Wasser — gegen theils enthält es zu viel doppelt-kohlen saures Salz beigemengt, endlich;
- d. dadurch, dass die wässrige Lösung nach Uebersättigung mit verdünnter reiner Essigsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch verdünnte Auflösungen von salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silber irgend eine Trübung erleidet. — Eine dunkle Trübung der essigsauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser kann besonders durch einen Bleigehalt verursacht werden, womit zuweilen das im Handel vorkommende, mit Anwendung von bleiernem Sublimhelmen bereitete, kohlen saure Ammoniak verunreinigt ist, welche Verunreinigung übrigens, wo sie vorkommt, sich nur auf die convexe Oberfläche erstreckt.

AMMONIUM OXYDATO-CARBONICUM PYROLEOSUM.

Synonyme. Ammonium carbonicum pyroleosum Ph. Bor., Sal Cornu Cervi depuratum, Carbonas Ammoniae pyroleosus. *Sel volatil de Corne de Cerf.* Brenzöliges kohlen saures Ammoniak, brenzöliges Hirschhornsalz.

§ 125. *Vorkommen und Eigenschaften.* Dieses Präparat findet sich mit vielem stinkenden Thieröle durchdrungen unter den Produkten der trocknen Destillation *) thierischer Körper (Horn, Knochen), und wird durch wiederholte Sublimation zum arzneilichen Gebrauche geschickt gemacht. Es ist in diesem gereinigten Zustande anderthalbkohlen saures Ammoniak (Ammoniumoxyd), welches mehr oder weniger mit ätherischem Thieröl imprägnirt ist, und zuweilen auch Spuren von Blausäure und Hydrothionsäure enthalten soll, was ich indess bei einem gehörig rectificirten Präparate nie habe entdecken können.

Das brenzölige kohlen saure Ammoniak zeigt dasselbe Verhalten und besitzt alle Eigenschaften des reinen kohlen sauren Ammoniaks (§ 123), welche unabhängig sind von dem nebenbei darin enthaltenen ätherischen Oele. Die Erkennung und Prüfung findet in gleicher Weise statt.

Die wässrige Flüssigkeit, welche bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen (ehemals wurde vorzugsweise Hirschhorn angewandt) neben dem stinkenden empyreumatischen Oele und dem festen Ammoniaksalze gewonnen wird, und welche eine gesättigte Lösung dieser Stoffe in Wasser ist, ist, nachdem sie durch Filtration (Ph. Austr.) oder nochmalige Rectification (Ph. Bor.) aus gläsernen Gefässen von dem überschüssigen Oel abgeschieden worden, unter dem Namen Liquor Ammonii pyroleosi (Spiritus Cornu Cervi Ph. Austr.) officinell. Es

*) Die trockene Destillation thierischer Körper giebt dieselben Producte, wie die trockene Destillation vegetabilischer Stoffe (§ 62.), nur in anderen relativen Verhältnissen. Bei der letzteren herrscht Essigsäure, bei der ersteren Ammoniak vor

AMMONIUM OXYDATO - SUCCINICUM.

Synonyme. Succinas Ammoniacae s. ammoniacus. *Succinate d'Ammoniaque.*
Bernsteinsaures Ammoniak oder Ammoniumoxyd.

§ 127. *Bereitung und Eigenschaften.* Das reine bernsteinsaure Ammoniumoxyd ist nicht officinell, wohl aber eine mit empyreumatischem Thier- und Bernsteinöl angeschwängerte, daher etwas bräunlich gefärbte, wässrige Lösung desselben unter dem Namen *Liquor Ammonii succinici* s. *Liquor s. Spiritus Cornu Cervi succinatus*. Man gewinnt dieses Präparat durch Neutralisation von in Wasser gelöster gereinigter Bernsteinsäure mit brenzöligem kohlen-sauren Ammonialoxyd und Verdünnen mit Wasser bis zum gesetzlich vorgeschriebenen spec. Gewichte. Dieses soll nach der preuss. Pharmacopöe = 1,045—1,055 sein und das Präparat enthält dann 9—10 Proc. Salz gelöst. Das Präparat der österreichischen Pharmacopöe, welches mit Anwendung von Hirschhorngest (§ 125) bereitet werden soll, ist wohl um $\frac{1}{2}$ stärker. — Versucht man die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, so entweicht Ammoniak und es krystallisirt ein saures Salz heraus.

§ 128. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt den bernsteinsauren Hirschhorngest theils an Geruche, theils an den Reactionen, welche kaustisches Kali und salzsaure Eisenoxydlösung darin bewirken — Das erstere Reagens entwickelt nämlich Ammoniak, das zweite fällt bernsteinsaures Eisenoxyd.

Die gute Beschaffenheit des Präparats bedingt:

a. vollkommene Neutralität;
b. ein der obigen Angabe entsprechendes spec. Gewicht;
c. vollständige Verflüchtigung beim Verdampfen auf Platinblech über der Weingeistlampe — wobei höchstens ein schwarzer kohligter Fleck zurückbleiben darf, aber kein poröser kohligter Rückstand, welcher beigemischte Weinsteinsäure verrathen würde;

d. Abwesenheit von Essigsäure — man setzt zu einer kleinen Portion des Präparats so lange bis nahe zur Farblosigkeit verdünnte salzsaure Eisenoxydlösung, deren etwaige vorwaltende Säure man vorher durch tropfenweisen Zusatz von Aetzammoniak neutralisirt hat, zu, als noch dadurch eine blassrothe Fällung bewirkt wird und filtrirt dann ab. Das Filtrat muss farblos oder nur sehr wenig gelblich, aber nicht bräunlich-roth gefärbt erscheinen, gegenfalls ist Essigsäure vorhanden.

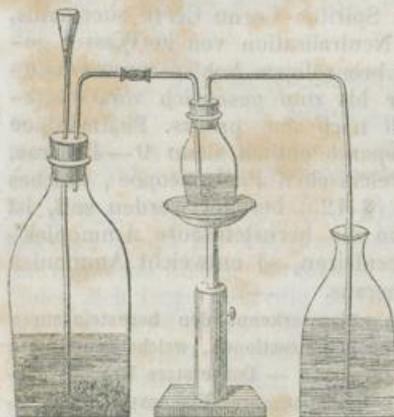
e. Ungetrübtbleiben der durch einige Tropfen Essigsäure sauer gemachten Flüssigkeit beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, schwefelsaurem Silber, salzsaurem Baryt und von Kalkwasser — Das Gegentheil würde im ersten Falle Metalle, im zweiten Salzsäure, im dritten Schwefelsäure, im vierten endlich Klee-säure zu erkennen geben.

AMMONIUM SULFURATUM.

Synonyme. Sulfuretum Ammonii. *Sulfure d'Ammoniaque.*
Schwefelammonium.

§ 129. *Liquor Ammonii sulfurati.* Ph. Bor. novae.
Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas verdichten sich unmittel-

bar zu Schwefelammonium ($N^2H^6 + H^2S = N^2H^8S.$), welches ein starrer krystallinischer, wenig beständiger Körper ist, denn es verwandelt sich leicht unter Austreten von Ammoniak in Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. Dieses letztere ist in flüssiger Form unter dem Namen Liquor Ammonii sulfurati officinell, und wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzammoniak-Flüssigkeit bis zur Sättigung dargestellt, wozu man sich am zweckmässigsten des nebenbei



abgebildeten Apparats bedient. Die erste Hälfte des Schwefelwasserstoffs verwandelt sich mit dem in dem Wasser gelösten Ammoniak in Schwefelammonium, mit welchem sich die zweite Hälfte unverändert zu einem Schwefelsalz (Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium oder wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium, Sulphidas ammonicus $= N^2H^8S + H^2S$) verbindet, welches das officinelle Präparat darstellt. — Es ist frisch bereitet eine fast farblose wasserklare, nach Schwefelwasserstoff und schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, nimmt aber

in Berührung mit der Luft bald eine gelbe Farbe an, indem durch allmähliche Oxydation des Wasserstoffs durch den atmosphärischen Sauerstoff die Bildung einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums, welcher die gelbe Färbung eigenthümlich ist, veranlasst wird; dasselbe kann durch Digestion mit Schwefel erzielt werden. Eine gelbliche Farbe macht indess das Präparat zum arzneilichen Gebrauche nicht untauglich; aber dabei bleibt die Zersetzung nicht stehen, denn so wie aller Wasserstoff oxydirt ist, findet auch eine allmähliche Oxydation des Ammoniums und des Schwefels statt und es bildet sich unterschwefeligsaurer Ammoniumoxyd, wobei endlich die Flüssigkeit wieder farblos wird. Ein solches Präparat ist nun ganz zu verwerfen. — Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium wird übrigens selten als Arzneimittel angewandt, dagegen ist es durch sein eigenthümliches Verhalten gegen aufgelöste Metalle für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit, worüber im 2ten Theile das Nähere mitgetheilt ist.

§ 130. *Liquor Ammonii sulfurati* Ph. Bor. pristinae. In der dritten Ausgabe der preuss. Pharmakopöe war unter gleichem Namen ein von dem vorigen sehr verschiedenes Präparat aufgenommen, nämlich die sogenannte flüchtige Schwefelleber oder *Beguins* rauchender Schwefelgeist (*Hepar Sulfuris volatile, Liquor s. Spiritus Sulfuris fumans Beguini*).

Diese Verbindung, welche schon in früherer Zeit als antarthritisches Heilmittel angewandt wurde, bereitet man folgendermaassen: 3 Theile feingepulverter gebrannter Kalk und 1 Theil Schwefelblumen werden gut gemischt, dann 2 Theile gepulverter Salmiak zugefügt und das Ge-

menge mittelst eines aus steifem Papier zusammengedrehten Rohrs in eine Retorte eingetragen, welche davon etwa bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird. Die Retorte wird hierauf in einer Sandkapelle ganz mit Sand umgeben und überdeckt, und an dieselbe eine tubulirte Vorlage, worin 2 Theile destillirtes Wasser vorgeschlagen sind, so applicirt, dass der Retortenhals bis in den Bauch der Vorlage reicht und gleich über der Wasserfläche ausmündet. Die Fugen werden mit einem Kitt aus Mehl, Leinmehl und Wasser und nasser Blase luftdicht verschlossen, in den Tubus aber ein heberförmig gebogenes Rohr, dessen äusserer längerer Schenkel in einem etwas Wasser enthaltendem Medicinglas oberhalb der Wasserfläche ausmündet, zur Ableitung der unverdichteten Gasarten eingekittet. Nachdem alles in der eben bemerkten Weise vorge richtet ist, wird Feuer unter der Capelle gegeben und dasselbe allmählig bis zum Glühen der letzteren gesteigert. Wenn bei dieser Temperatur nichts Flüssiges mehr übergeht, lässt man den Apparat erkalten, nimmt ihn dann auseinander und giesst das Destillat, welches gegen 3—3 $\frac{1}{2}$ Theile betragen wird, aus. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Aetzkalk, Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk.

Das Präparat bildet eine orangegelbe Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht. Es muss als eine Auflösung von sehr flüchtigem wasserstoffschwefeligem Schwefelammonium in einer wässerigen Lösung höher geschwefelten Schwefelammoniums betrachtet werden, deren Rauchen dadurch bedingt wird, dass die daraus entweichende erstere Verbindung in Berührung mit der Luft eine Oxydation erleidet und das Oxydationsprodukt in Form eines feinen Staubes sich niederschlägt. Setzt man zu der Flüssigkeit Schwefel, so wird dieser aufgelöst, die Farbe des Präparats wird dunkler und das Rauchen hört auf. Der rauchende Schwefelgeist ist übrigens mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Aether; mit der 3fachen Menge Weingeist verdünnt, stellt er den Liqueur antipodagricus s. Tinctura Sulfuris volatilii Hofmanni dar. Gegen Säuren, saure und solche Salze, welche Talk-, Thonerde oder irgend ein Metalloxyd als Basis enthalten, verhält er sich wie eine Auflösung der gewöhnlichen Kali-Schwefelleber. Das erstere Präparat (§ 129) dagegen wird, wenn es frisch bereitet und farblos ist, von Säuren nur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, aber ohne Fällung von Schwefel, zersetzt, auch bringt es in Bittersalzlösung keinen Niederschlag hervor.

A Q U A.

H²O = 112,479

Synonyma. Oxydum hydricum. *Eu.* Wasser.

§ 131. *Zusammensetzung und Eigenschaften.* Das Wasser ist die Verbindung des Wasserstoffs mit der geringsten Menge Sauerstoff im tropfbar flüssigen Zustande und zwar sind darin in 100 Theilen enthalten dem Gewichte nach 11,1 Wasserstoff und 88,9 Sauerstoff. In diese beiden Elemente kann es zerlegt und auch daraus

wieder hergestellt werden. Das erstere wurde zuerst von *Lavoisier*, das letztere von *Cavendish* nachgewiesen. Im vollkommen chemisch reinen Zustande stellt das Wasser eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit dar, welche bei einer Temperatur unter 0 unter Ausscheidung der darin enthaltenen freien und gebundenen Wärme (vgl. S. 7) allmählig in den starren Zustand übergeht. Das Erstarren des flüssigen Wassers ist eine Krystallisation d. h. der Uebergang eines gestaltlosen flüssigen Körpers in einen geometrisch gestalteten starren Körper. Jede Krystallisation ist aber mit einer Vergrößerung des Volumens verbunden, welche daher rührt, dass die starren Theile in ihrer regelmässigen Gestaltung den Raum nicht mehr so vollständig erfüllen können, wie die vorher so leicht beweglichen flüssigen Theile. Das starre Wasser oder Eis nimmt demnach einen grösseren Raum ein, als vorher im flüssigen Zustande, daher auch das Zersprengtwerden der Gefässe durch das Gefrieren des darin enthaltenen Wassers, wenn die Form derselben nicht von der Art ist, dass sie die Ausdehnung gestatten. Die Ausdehnung des Wassers beginnt übrigens nicht erst bei 0°, d. h. bei seinem Gefrierpunkte, sondern schon bei einer Temperatur, die um einige Grade höher ist, nämlich bei + 4,1°C. Diese Eigenschaft des Wassers, nicht bei 0°, sondern mehre Grade oberhalb am dichtesten d. h. am schwersten zu sein, ist ebenso merkwürdig als wohlthätig und wichtig für die Erhaltung des gegenwärtigen Zustandes der Dinge. Sie bewirkt nämlich, dass Flüsse und Binnenseen nicht vom Grunde aus frieren können, wodurch nicht allein eine ganze Eismasse sich bilden würde, die mehre Sommer nicht zu schmelzen vermögten, sondern auch eine Vernichtung aller in dem Wasser lebenden Organismen veranlasst werden müsste.

Das Wasser ist 770mal schwerer als atmosphärische Luft von 0°, bei + 15½°C ist es 815mal schwerer als Luft von derselben Temperatur. Sein spec. Gewicht wird gewöhnlich = 1,00 angenommen und gilt als Maassstab für das spec. Gewicht aller anderen tropfbar-flüssigen und festen Körper *). Ein preuss. Kubikzoll wiegt bei 18¾°C

*) Weil aber, wie oben erwähnt, die Dichtigkeit verschieden ist, je nach der Temperatur, so ist es unter allen Umständen erforderlich, bei Angabe des spec. Gewichts der Körper hinzuzufügen, bei welcher Temperatur das spec. Gewicht des Wassers = 1 gesetzt worden ist, damit man nöthigenfalls eine Reduction auf andere Temperaturen vornehmen könne. Die folgenden (aus *Graham's* Lehrbuch, deutsch bearbeitet von *Otto*, entlehnten) Tabellen, welche das spec. Gew. des Wassers bei verschiedenen Temperaturen zeigen, machen diese Reduction sehr leicht. In der ersten Tabelle ist das Vol. des Wassers und sein spec. Gew. bei 0°, in der zweiten sind diese bei der grössten Dichtigkeit des Wassers (4,1°C) = 1,0000 gesetzt.

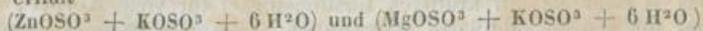
I.			II.		
Temperatur	Volum	Spec. Gew.	Temperatur	Volum	Spec. Gew.
0	1,00000	1,00000	0	1,00011	0,99988
5	0,99990	1,00009	5	1,00001	0,99998
10	1,00016	0,99983	10	1,00027	0,99972
15	4,00076	0,99924	15	1,00087	0,99912
20	1,00164	0,99835	20	1,00175	0,99824
25	1,00278	0,99722	25	1,00289	0,99711

293 $\frac{1}{2}$ Grane Med. Gewicht und 1 Kubikfuss 66 Pfund. Es erstarrt bei 0° zu Eis, kocht unter gewöhnlichem Luftdrucke (28 Pariser Zoll) bei + 100°C. und erzeugt Wasserdampf, dessen Volum zu dem des Wassers sich verhält = 1697 : 1, d. h. 1 Kubikzoll Wasser (= $\frac{1}{84}$ Quart) giebt ungefähr 1 KFuss (= 27 Quart) siedend heissen Dampf, dessen spec. Gew. sich zu dem der Luft verhält = 0,665 : 1, und dessen gebundene Wärme 550° beträgt.

Das Wasser ist ein kräftiges Lösungsmittel für viele Körper, besonders für Säuren und Salze, gewöhnlich steigt sein Lösungsvermögen mit der Temperatur doch nicht immer, und es giebt merkwürdige Ausnahmen von diesem Gesetze, so beim Kalk; beim Glaubersalz u. a. m. (vgl. S. 49). Von den einfachen Körpern sind nur Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod in geringer Menge in Wasser löslich; die drei letzteren Lösungen werden durch das Licht verändert, indem unter Wasserzersetzung Wasserstoffverbindungen erzeugt werden; Wasser mit Quecksilber gekocht, enthält Quecksilberdampf.

§ 132. *Chemisches Verhalten.* Das Wasser spielt, wie in der ganzen Natur, so auch in der Chemie eine wichtige Rolle; es ist nicht bloss der Vermittler, welcher allein die Erzeugung vieler der wichtigsten chemischen Verbindungen möglich macht, sondern es ist auch das Band, welches viele derselben zusammenhält, und ohne dessen Gegenwart die kaum vereinigten Elemente sich sogleich wieder trennen würden, ohne doch die specielle Individualität dieser Körper zu verlarven, da es selbst das indifferenteste Produkt ist. Andererseits befördert es auch wieder durch die unter dem Einflusse anderweitiger chemischer Anziehungen stattfindende leichte Trennung in seinen Bestandtheilen die Entstehung der mannigfaltigsten chemischen Bildungen und Metamorphosen, sowohl bei organisirten, als auch bei rein-chemischen Gebilden. Selbst verbindet sich das Wasser in sehr mannigfaltigen Verhältnissen, bald die Rolle einer Base, bald die einer Säure, oder endlich auch die eines Salzes übernehmend, mit den zusammengesetzten Körpern und folgt hierbei genau den Gesetzen der einfachen und multiplen Proportionen. Die zwei ersten Arten von Verbindungen werden im Allgemeinen Hydrate genannt; es sind eigentlich Salze, worin das Metalloxyd oder die Säure durch ein Aequivalent Wasser vertreten wird, und in denen das Wasser oft so innig gebunden ist, dass es nur durch eine wirkliche Säure oder eine wirkliche Base ausgetrieben werden kann, so z. B. im Kaliumoxydhydrat (geschmolzenes Aetzkali), Hydras kalicus (KOH²O), und im Schwefelsäurehydrat (concentrirte Schwefelsäure) Sulfas hydricus = H²OSO³. Die Wasserverbindungen der dritten Art werden Halhydrate genannt; es sind Salze; worin das Hydratwasser der Säure in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht; durch eine äquivalente Menge eines wirklichen Salzes kann es vertreten werden, wodurch Doppelsalze entstehen, welche sich durch Krystallisation nicht trennen lassen und Löslichkeitsverhältnisse darbieten, die von denen der einzelnen Bestandtheile abweichen. Sie verbinden sich nicht unter einander zu Doppelsalzen, wohl bilden sie aber solche mit Salzen, in denen die Säure ihr Hydratwasser abgegeben hat; in diesen Doppelsalzen ist das Hydratwasser der Halhydrate durch

eine entsprechende Menge des nicht halhydratischen Salzes ersetzt. So sind z. B. schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaure Magnesia Halhydrate, von den 7 MG. Wasser, welche beide im krystallisirten Zustande enthalten, sind nur 6 Krystallwasser und gehen bei $+ 100^{\circ}\text{C}$. weg, das siebente MG. ist stärker gebunden und wird z. B. durch 1 MG. schwefelsaures Kali verdrängt, wenn beide Salze zusammen aufgelöst werden und die Auflösung zur Krystallisation verdampft wird. Man erhält



Die Kenntniss der Halhydrate, d. h. derjenigen Salze, welche untereinander keine Doppelsalze zu bilden vermögen, ist von Wichtigkeit bei manchen Zersetzungen. Will man z. B. essigsauren Kalk durch Wechselsersetzung mit Glaubersalz in essigsaures Natron verwandeln, so sollte man der Rechnung nach auf 1 Aequiv. essigsauren Kalk, nur 1 Aequiv. schwefelsaures Natron bedürfen; man bedarf aber doppelt so viel von letzterem, weil der Gyps ein Halhydrat mit Krystallwasser ist, nämlich $\text{CaOSO}^3\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. Bei Berührung mit schwefelsaurem Natron wird das salinische Wasser ersetzt durch 1 Aequiv. schwefelsaures Natron, es entsteht ein Doppelsalz $(\text{CaOSO}^3 + \text{NaOSO}^3 + \text{H}^2\text{O})$, welches als in Wasser unlöslich niederfällt. Das Erhärten des wasserhaltigen Gypses, wenn er gepulvert mit manchen Salzlösungen befeuchtet wird, beruht auf derselben Ursache.

Eine vierte Art von Verbindungen geht das Wasser endlich noch mit vielen krystallisirbaren Körpern ein. Viele Körper nämlich, welche aus einer wässrigen Lösung in Krystallen anschliessen, verbinden sich dabei mit einer grösseren oder geringeren Menge desselben; dieses Wasser geht in fester Gestalt in die Zusammensetzung der Krystalle ein und ist zum Bestehen derselben in einer bestimmten Krystallform nothwendig. Man nennt dieses Wasser Krystallwasser (vgl. S. 54).

Man unterscheidet:

§ 133. *Aqua communis* (Regen- oder Flusswasser). Das Regenwasser ist, wenn es reinlich und einige Zeit nach dem Beginnen des Regens aufgefangen worden, das reinste natürlich vorkommende Wasser, und kann für den gewöhnlichen Gebrauch die Stelle des destillirten Wassers vertreten; es enthält bloss minima von Stoffen, welche in der atmosphärischen Luft suspendirt sind, dann atmosphärische Luft selbst, Kohlensäure, Spuren von kohlensaurem und, besonders nach Gewittern, von salpetersaurem Ammoniak. Der Gehalt des Regenwassers an atmosphärischer Luft beträgt gegen $\frac{1}{5}$ dem Volum nach und zwar ist diese Luft reicher an Sauerstoff als die äussere. — Das Flusswasser ist zwar minder rein als Regenwasser, doch bei weitem reiner als gewöhnliches Quellwasser, wenn es an einem Orte geschöpft wird, wo es keinen zufälligen Verunreinigungen ausgesetzt ist. Die im Flusswasser enthaltene atmosphärische Luft ist ebenfalls sauerstoffreicher als die äussere. Regen- und Flusswasser werden im gemeinen Leben weiches Wasser (*Aqua dulcis*, *Eau douce*) genannt, zum Gegensatz des Quellwassers, welches als hartes Wasser bezeichnet wird. — Im Allgemeinen muss dieses Wasser mindestens so rein sein, dass sich Seifenspiritus ohne Trübung damit vermischen lässt und Auflösungen von Baryt- und Silbersalzen nur geringe Trübungen darin hervorbringen, starke Trübung durch Seifenspiritus verräth reichlichen Gehalt an schwefel- oder salpetersauren Kalk- und Talkerdsalzen, besonders aber Gyps; Barytsalz giebt Schwefelsäure und Silbersalz Salzsäure zu erkennen.

§ 134. *Aqua destillata s. pura* (destillirtes Wasser). Man gewinnt das reine Wasser durch Destillation von Regen- und Flusswasser aus reinen metallenen Gefässen mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn, wobei man den zuerst übergehenden Antheil entfernt. Ist man genöthigt, Flusswasser, an bewohnten Orten geschöpft, daher ammoniakreiches, zur Destillation zu verwenden und gleichzeitig auch kupferner Kühlgeräthschaften sich zu bedienen, so ist es gut, etwas Alaun zuzusetzen, gegenfalls kann das Wasser leicht kupferhaltig ausfallen. Destillirtes Wasser enthält bei sorgfältiger Bereitung ausser einer geringen Menge atmosphärischer Luft und Kohlensäure keine anderweitigen Bestandtheile; es darf daher weder durch Baryt- und Silberoxydsalze, noch auch durch oxalsaures und hydrothionsaures Ammoniak, überhaupt durch kein Reagens getrübt werden, ausser durch solche, die von reinem Wasser an und für sich eine Zerlegung erleiden, wie z. B. Wismuthlösung, Spiessglanzbutter; Bleiessig erzeugt zwar auch in reinem Wasser eine Trübung, diese rührt aber meistens von Kohlensäure her, welche in jedem Wasser vorhanden ist, das eine Zeit lang mit der Luft in Berührung gestanden. Nicht selten enthält aber das destillirte Wasser organische Substanzen aufgelöst, was von unsauberer Destillirgefässen herrührt; solches Wasser wird nach einiger Zeit trübe, setzt gelatinöse Flocken ab und erhält endlich einen fauligen Geruch; mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber vermischt, wird es zwar bei Abwesenheit von salzsauren Salzen nicht getrübt, nimmt aber am Lichte bald eine röthlich-violette Farbe an und setzt endlich braune Flocken ab. Man kann daher mittelst salpetersauren Silbers auch die geringste Spur organischer Substanzen im Wasser entdecken. Ammoniakhaltiges destillirtes Wasser bringt in Brechweinsteinlösung eine weisse Trübung hervor.

§ 135. *Aqua fontana* (Quell- oder Brunnenwasser). Das Quellwasser ist zwar ärmer an atmosphärischer Luft als Regen- und Flusswasser, dagegen reicher an Kohlensäure, verdankt letzterer seinen erfrischenden Geschmack und enthält ausserdem durch dieselbe mehre, sonst in reinem Wasser unlösliche Stoffe aufgelöst, nämlich kohlen-saure und phosphorsaure Kalk- und Talkerde, hin und wieder auch kohlen-saures Eisen- und Manganoxydul, welche beim Erwärmen, wo die Kohlensäure entweicht, sich abscheiden und in den Siedgefässen Incrustationen erzeugen. Ausserdem enthält das Quellwasser noch schwefelsauren Kalk (Gyps), oft auch schwefelsaure Magnesia und Kochsalze, und, besonders in Städten, salpetersaure Salze und Ammoniak-salze, vorzüglich kohlen-saures Ammoniak. Endlich fehlen im Quellwasser selten aufgelöste organische Substanzen, welche die Möglichkeit bedingen, dass es faulen und Schwefelwasserstoff, in Folge einer dadurch bewirkten Desoxydation der schwefelsauren Salze, entwickeln kann.

Das Quellwasser zersetzt in Folge seines Gehaltes an erdigen Salzen, die Seife, ist zum Waschen, Kochen von Speisen untauglich, wird durch Kalkwasser, Silber- und Quecksilberoxydsalze getrübt, ebenso auch durch klee-saure und kohlen-saure Alkalien mehr oder weniger reichlich gefällt. — Es kann übrigens auch Quellwasser von besonderer Reinheit vorkommen, besonders sind in dieser Beziehung im All-

gemeinen die aus dem Gneis- und Glimmerschiefergebirge hervorkommenden Quellen ausgezeichnet, denn sie enthalten häufig ausser Spuren von Kochsalz und etwas Kohlensäure keine sonstigen fixen Bestandtheile.

Die Tauglichkeit eines Quell- und Brunnenwassers zum Trinken ergibt sich am deutlichsten aus der Abwesenheit allen Geruches und durch den Geschmack, welcher rein erfrischend sein muss; jeder andere salzige oder metallische Nebengeschmack verräth das Vorherrschen des einen oder des anderen mineralischen Nebenbestandtheils, so wie andererseits ein dumpfiger oder fauliger Geruch und Geschmack das Aufgelöstsein organischer Entmischungsproducte zu erkennen giebt. Dass ein gutes Trinkwasser ungefärbt und krystallhell sein muss, versteht sich von selbst, auch darf es diese Klarheit durch Stehen an der Luft nicht verlieren. Dagegen setzen sich an die innere Wand des Gefässes, worin man es frei stehen lässt, besonders in der Wärme, eine Menge kleiner Bläschen von Kohlensäuregas an, und das Wasser verliert in dem Maasse seinen erfrischenden Geschmack. Unter den Reagentien wirken Kalkwasser, in Folge vorhandener Kohlensäure, Baryt-, Silber- und Bleisolution in Folge vorhandener schwefel- und salzsaurer Salze mehr oder weniger ein; je schwächer neben einem reinen Geruch und Geschmack diese Reactionen sind, desto reiner ist das Wasser. — Bezüglich der näheren quantitativen Untersuchung ist im 2. Theile das Erforderliche mitgetheilt. —

§ 136. *Aqua maris*. (Meer- oder Seewasser). Das Meerwasser enthält viele Salze und organische Stoffe aufgelöst, ist besonders reich an Kohlensäure, schmeckt widerlich salzig, bitter, erregt beim Genuss leicht Uebelkeiten und Erbrechen; der Gehalt an trocknen Salzen ist nicht überall gleich und variirt zwischen 2 und 4 Procent, wovon Kochsalz immer die grösste Hälfte ausmacht; auch in Bezug auf die relative Quantität der Bestandtheile finden merkwürdige Abweichungen statt, welche in der Verschiedenheit des Meerbodens, so wie auch in der verschiedenen Quantität des zuströmenden süssen Wassers ihren Grund haben.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der vorwaltenden salzigen Bestandtheile des Meerwassers an verschiedenen Orten an:

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen.	Ostsee bei Dobberan nach Link.	Im engl. Canal bei Brightho- m nach hnac Schweizer.	Nordsee nach Marcet		Mittelländisches Meer.	
			Cuxhaven.	Norderney.	nach Vogel.	nach Laurent.
Chlornatrium	11, 40.	27, 06.	20, 96.	22, 25.	25, 10.	27, 22.
Chlormagnesium	4, 80.	3, 66.	7, 55.	8, 16.	5, 25.	6, 14.
Schwefels. Natron	—	—	0, 26.	0, 17.	—	—
Schwefls. Magnesia	0, 08.	2, 30.	1, 36.	—	6, 25.	7, 02.
Schwefls. Kalkerde	0, 52.	1, 40.	0, 78.	1, 04.	0, 15.	0, 15.
Salzsaure Kalkerde	—	—	0, 19.	—	—	—
Kohlens. Magnesia	—	—	—	—	0, 15.	0, 19.
Kohlens. Kalkerde	—	0, 03.	—	—	—	0, 01.

Ausserdem fehlen im Meerwasser niemals aufgelöste organische Substanzen, Spuren von Kali- und Ammoniaksalzen, Jod- und Bromalkalimetallen. Der Kohlensäuregehalt beträgt durchschnittlich 6 Proc. dem Volum nach.

§ 137. *Aqua mineralis* (Mineralwasser). Brunnen- oder Quellwasser, dessen Gehalt an fremden Bestandtheilen im Allgemeinen so bedeutend ist, dass die Geruchs- und Geschmacksorgane davon afficirt werden, wird Mineralwasser genannt. Man findet in den Mineralwässern viele Bestandtheile, jedoch sind nie alle gleichzeitig vorhanden und die vorhandenen zeigen sehr abweichende quantitative Beziehungen, so dass Bestandtheile, welche in dem einen vorherrschen, in dem anderen nur untergeordnet vorkommen und umgekehrt. In Bezug auf die vorherrschenden therapeutisch-wirksamen chemischen Bestandtheile werden die Mineralwässer im allgemeinen folgendermaassen unterschieden.

a. *Kohlensaure Mineralwässer oder Sauerlinge*, welche eine bedeutende Menge freier Kohlensäure aufgelöst enthalten, so dass sie sowohl durch Geschmack und Geruch als auch an der Entwicklung von Gasblasen beim Ausgiessen aus einem Gefässe in das andere erkannt werden kann. Man unterscheidet alkalische Sauerlinge, in denen neben freier Kohlensäure noch kohlensaures Natron vorwaltender Bestandtheil ist (Geilnau, Fachingen, Ems, Salzbrunn, Reinerz); muriatische Sauerlinge mit Kochsalz als zweitem vorherrschenden Bestandtheil (Kissingen, Roisdorf, Selters); salinische Sauerlinge mit Glaubersalz als zweitem vorherrschenden Bestandtheil (Eger); alkalisch-muriatische Säuerlinge mit bedeutendem Gehalt an kohlen-saurem und salzsaurem Alkali (Ems); alkalisch-muriatisch-salinische Sauerlinge mit bedeutendem Gehalt an kohlen-saurem, salzsaurem und schwefelsaurem Natron (Eger, Karlsbad); eisenhaltige Sauerlinge mit bedeutendem Gehalt an kohlen-saurem Eisenoxydul (Pyrmont, Cudowa, Langenau, Altwasser, Flinsberg).

b. *Alkalische Mineralquellen* mit bedeutendem Gehalt an kohlen-saurem Natron, es gehören dahin alle, welche im Vorhergehenden als alkalische Sauerlinge bezeichnet wurden, und es lassen sich dieselben natürlicherweise ebenfalls in muriatisch-alkalische, salinisch-alkalische, und muriatisch-salinisch-alkalische unterscheiden, jenachdem ausser dem kohlen-sauren Alkali, noch salzsaures oder schwefelsaures oder beide zugleich in nicht ganz geringer Menge vorhanden sind. Die alkalischen Mineralquellen sind frei von salzsauren und schwefelsauren Erdsalzen; sie färben gelbes Curcumapapier stark braun, besonders nach dem Aufkochen.

c. *Muriatische Mineralwässer* mit bedeutendem Gehalt an Kochsalz, wie z. B. alle, welche im Vorhergehenden als alkalisch-muriatische und als muriatisch-salinische Sauerlinge bezeichnet wurden. Sie werden auch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung in reichlichen käsigen Flocken niedergeschlagen. Wenn der Kochsalzgehalt bei weitem alle übrigen Bestandtheile überwiegt und so bedeutend ist, dass die Quelle zur Gewinnung von Kochsalz benutzt werden kann, so nennt man sie Soolquelle (Halle, Schönebeck, Kösen).

d. *Salinische Mineralwässer* mit bedeutendem Gehalt an Glauber-

salz; man bezeichnet dann wieder speciell, je nach dem zweiten und dritten vorherrschenden Bestandtheile, alkalisch-salinische (Marienbader Carolinenquelle), muriatisch-salinische (Eger), und alkalisch-muriatisch-salinische Mineralwässer (Marienbader Kreuz- und Ferdinands-Brunnen). Die salinischen Mineralwässer sind leicht daran erkenntlich, dass sie nach Zusatz von Salpetersäure durch salpetersauren Baryt eine reichliche weisse Fällung erleiden.

e. Bitterwässer oder Mineralwässer mit bedeutendem Gehalt an Bittererdsalzen, nämlich schwefelsaurer und salzsaurer Magnesia (Püllna, Sedlitz, Saidschütz); salinische Bitterwässer nennt man solche, die gleichzeitig viel Glaubersalz enthalten (Püllna, Saidschütz). — Die Bitterwässer werden daran erkannt, dass sie, nach der Ausfällung mit kohlensaurem Ammoniak und Abfiltriren des kohlensauren Kalks beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron eine abermalige reichliche Fällung erleiden.

f. Stahlwässer oder Mineralwässer, deren Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul nicht allein durch den Geschmack wahrgenommen werden kann, sondern auch einen bedeutenden Antheil an der Heilwirkung nimmt. Es gehören dahin alle mit dem Namen eisenhaltige Säuerlinge bezeichneten Heilquellen. — Die Stahlwässer werden daran erkannt, dass sie, frisch geschöpft, beim Zumischen einiger Tropfen Galläpfeltinctur mehr oder weniger röthlich oder bläulich-violett und durch einige Tropfen aufgelöstes Kaliumeisencyanür bläulich gefärbt werden, dass aber diese Reactionen nicht mehr eintreten, wenn das Wasser eine Zeitlang mit der Luft in Berührung gestanden oder vor der Prüfung aufgeköcht worden ist. Dieses Nichterscheinen der Reactionen kommt daher, dass das Eisenoxydul durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft in Eisenoxyd überführt wird, welches durch die Kohlensäure nicht ferner in Auflösung erhalten werden kann.

g. Vitriolwässer oder Mineralwässer, welche eine durch den Geschmack wahrnehmbare Menge Eisen an fixen Mineralsäuren (Schwefel- oder Salzsäure) gebunden enthalten. Die Vitriolwässer unterscheiden sich dadurch von den Stahlwässern, dass sie auch nach dem Aufkochen eisenhaft schmecken und durch Zusatz von Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür die oben bemerkten Reactionen erleiden.

h. Schwefelwässer oder Mineralwässer, welche eine durch den Geruch und Geschmack deutlich wahrnehmbare Menge Schwefelwasserstoff, theils frei, theils gebunden (an Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium) enthalten. Je nach den anderweitigen vorherrschenden Bestandtheilen unterscheidet man speciell alkalisch-muriatische (Aachen, Burtscheid), alkalisch-salinische (Warmbrunn) und reinsalinische Schwefelwässer (Baden bei Wien, Landek, Eilsen). — Die Schwefelwässer werden leicht durch den Geruch und an der dunklen Färbung beim Eintröpfeln von etwas Bleizuckerlösung erkannt.

Im zweiten Theile ist eine Anleitung zur qualitativen und quantitativen chemischen Untersuchung des Quell- und Mineralwassers mitgetheilt und ausserdem noch eine tabellarische Uebersicht der wesentlichen Bestandtheile der berühmtesten deutschen und in specie der schlesischen Mineralwässer und eine Anleitung zur künstlichen Mischung derselben beigegeben.

AQUA AMYGDALARUM AMARARUM CONCENTRATA.

Synonyme. Hydrolatum Amygdalarum amararum. Eau distillée d'Amandes amères. Concentrirtes Bittermandelwasser.

§ 138. *Bereitung und Eigenschaften.* Dieses Heilmittel wird nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe durch Destillation einer Mischung aus Weingeist und Wasser über zerstoßenen bitteren Mandeln, welche man mit kaltem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt in einem gut bedeckten Gefässe 24 Stunden hat maceriren lassen, bereitet. Die Mandeln können vorher durch kaltes Pressen vom grössten Theile des fetten Oeles befreit werden, auch ist es zweckmässiger den Weingeist in dem Recipienten vorzuschlagen, anstatt ihn gleichzeitig in das Destillations-Gefäss zu thun; nicht minder ist es anzurathen, um jeden Verlust an Cyanwasserstoff möglichst zu vermeiden, das Kühlrohr am äussersten Ende durch ein knieförmig gebogenes und mit einem durchbohrten Korke eingepasstes Glasrohr zu verlängern, und dieses in den vorgeschlagenen Weingeist eintauchen zu lassen, bis ungefähr $\frac{1}{4}$ des zu bekommenden Destillats überdestillirt ist, worauf man den Recipienten tiefer stellt. — Das Präparat erscheint als eine mehr oder weniger milchigtrübe oder auch, nach längerem Aufbewahren, vollkommen klare, neutrale Flüssigkeit, besitzt starken Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln und ist als eine Auflösung von ätherischem Bittermandelöl (vgl. u.) in weingeisthaltigem Wasser zu betrachten; es enthält im Durchschnitte, bei guten Mandeln und aufmerksamer Bereitung 1,20 Procent ätherisches Oel oder 0,175 Procent Blausäure oder 1 Unze desselben ist rücksichtlich des Blausäuregehaltes gleich 32 Gran officineller Blausäure der Pharmacopoe von 2,5 Proc. reinem Blausäuregehalt, und verhält sich demnach in dieser Beziehung zu letzterer = 15 : 1, d. h. 15 Theile Bittermandelwasser sind rücksichtlich des Blausäuregehaltes gleich einem Theile officineller Blausäure. Die meisten Pharmacopöen kommen bezüglich der Verhältnisse wohl mit der preussischen überein, doch weichen andere auch bedeutend davon ab, so die sächsische, welche die 3fache Menge Wasser abziehen lässt, dann die pariser, nach welcher das Verhältniss der Mandeln zum Destillate = 1,25 : 1 ist. — Mehre Pharmacopöen, die österreichische, hannöversische, sächsische und holsteinische schreiben ausser der Aqua Amygdalarum amar. concentrata auch noch eine Aq. Amygd. am. diluta vor. Die sächsische Pharmacopoe lässt sie durch Mischung vom 1 Theil des concentrirten Wassers mit 31 Theilen destillirtem Wasser mischen; die österreichische und holsteinische lassen die Aqua diluta besonders bereiten in dem Verhältnisse von 32 Destillat auf 1 bittere Mandeln.

§ 139. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Bittermandelwasser am Geruche; die Gegenwart der Blausäure darin giebt sich durch die Bildung von Berlinerblau kund, wenn man das Wasser zuerst durch einige Tropfen Aetzkalkflüssigkeit alkalisch macht, sodann Eisenoxydulösung (Liq. Ferri muriatici oxydulati) und endlich, nachdem alles wohl umgeschüttelt, Salzsäure in geringem Uebermaasse zusetzt. Aus der Menge des Berlinerblau's den Blausäuregehalt zu bestimmen, ist indess aus den in § 32. angeführten Gründen nicht wohl thunlich. Man verfährt zu diesem Behufe am zweckmässigsten folgendermaassen:

Man wiegt genau 1000 Grane von dem zu prüfenden Wasser ab, setzt dazu 60 Gran Aetzammoniakflüssigkeit, schüttelt das Ganze wohl um, wiegt dann noch 250 Gran von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, worin auf 93½ Theil Wasser 6½ Theile geschmolzenes Salz enthalten sind, schüttelt abermals und versetzt endlich mit soviel reiner Salpetersäure, bis diese schwach vorwaltet. Man trennt die Flüssigkeit vom Niederschlage (Cyansilber) durch Filtriren, versetzt das klare Filtrat tropfenweise unter jedesmaligem Umschütteln so lange mit reiner Kochsalzauflösung, welche aus 97½ Theilen reinem Wasser und 2¼ Theilen geglähtem reinem Kochsalz besteht, als noch dadurch eine Trübung hervorgebracht wird, bestimmt endlich, wie viel davon zu dem Versuche verbraucht worden und zieht das gefundene Gewicht von dem der Silberauflösung ab. — Gesetzt also, die verbrauchte Menge der Kochsalzauflösung betrüge 77 Grane, so sind 173 Grane, Silberauflösung in Rechnung zu bringen, und es folgt hieraus, dass das geprüfte Wasser in 1000 Granen 1,73 Grane, also 0,173 Procent Blausäure enthält, was im Durchschnitte der Gehalt eines nach Vorschrift der preussischen Pharmacopoë bereiteten Wassers ist. 100 Grane Silberlösung sind nämlich gleich 1 Grane Blausäure.

Zieht man vor, den Blausäuregehalt aus dem Gewichte des Cyansilbers zu bestimmen, so muss man letzteres nach der Ausfällung durch Salpetersäure sammeln, aussüssen, wohl austrocknen und wägen. Das Gewicht desselben giebt durch Division mit 4,91 als Quotient die entsprechende Menge Blausäure. — Man kann auch das Filter sammt Inhalt in einem tarirten Porzellantiegel allmähig bis zum Glühen erhitzen, wodurch das Cyansilber zu metallischem Silber reducirt wird; der Tiegel wird hierauf gewogen und man erhält durch Division des Ubergewichtes mit 3,95 ebenfalls die entsprechende Menge Blausäure (vgl. § 32).

§ 140. *Chemische Beschaffenheit der bitteren Mandeln.* Es ist lange zweifelhaft gewesen, ob sowohl das ätherische Oel als auch die Blausäure schon fertig gebildet in den bitteren Mandeln enthalten sind, oder ob beide erst durch chemische Einwirkung des Wassers auf die zerstoßenen bitteren Mandeln erzeugt werden. Durch die neuesten Versuche von *Liebig* und *Wöhler* ist aber dieser fragliche Gegenstand ins Reine gebracht worden, und es geht aus diesen Versuchen mit Bestimmtheit hervor, dass die bitteren Mandeln weder ätherisches Oel noch Blausäure fertig gebildet enthalten, sondern dass diese beiden Substanzen Produkte sind von unter Mitwirkung des Wassers stattfindender Wechselwirkung zwischen zwei, bis dahin weniger beachteten Bestandtheilen der bitteren Mandeln, nämlich dem Amygdalin und dem Emulsin oder dem in den bitteren und süßen Mandeln enthaltenen eigenthümlichen vegetabilischen Eiweissstoffe.

a. *Amygdalin* Das Amygdalin, welches vor einigen Jahren von den französischen Chemikern *Robiquet* und *Boutron-Charlard* entdeckt worden, fehlt in den süßen Mandeln, ist in den bitteren ungefähr zu 3½ Procent enthalten, und wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen. Die weingeistigen Abkochungen werden heiss colirt, in den Destillationsapparat zurückgegeben, der Weingeist bis auf die Hälfte oder $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rückstand in eine verschliessbare Flasche gegossen, nach dem Erkalten mit seinem gleichen Volum Aether gemischt, und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Man gießt die ätherisch-geistige Flüssigkeit von dem abgelagerten Amygdalin ab, sammelt dieses auf einem Seihetuche, presst es aus und

reiniget es durch nochmaliges Auflösen in siedendem alkoholisirten Weingeist und Krystallisiren. — In reinem Zustande erscheint das Amygdalin in Gestalt von weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, oder kurzen Nadeln, oder auch als wasserhaltige durchsichtige feste Prismen, je nachdem es aus der geistigen oder der wässrigen Lösung auskrystallisirt ist. Es ist in Wasser und heissem Weingeist leicht löslich, schwerlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Im wasserleeren Zustand enthält es in 100 Theilen 3,069 Stickstoff, 5,820 Wasserstoff, 52,976 Kohlenstoff und 38,135 Sauerstoff ($= C^{40}H^{54}N^2O^{22}$); aus Weingeist auskrystallisirt enthält es 4 MG. Wasser; das aus der wässrigen Lösung auskrystallisirte enthält 6 MG. oder $10\frac{1}{2}$ Proc. Die wässrige Lösung des Amygdalins ist neutral, geruchlos, von schwachbittermandelartigem Geschmack, und liefert bei der Destillation ein geruchloses wässriges Destillat; bringt man aber dasselbe mit einer Emulsion von süssen Mandeln zusammen, so entwickelt sich alsbald der Geruch nach Blausäure, und die Mischung giebt bei der Destillation blausäurehaltiges Bittermandelöl, wie wenn man eine Emulsion von bitteren Mandeln der Destillation unterworfen hätte. Dagegen liefert die mit Alkohol heiss ausgezogene und dann mit Wasser zerrührte Bittermandelkleie, wenn sie nun entweder für sich allein oder in Berührung mit dem alkoholigen Auszuge destillirt wird, weder Blausäure noch ätherisches Oel, weil das Emulsin durch die Behandlung mit dem heissen Alkohol coagulirt, daher in Wasser unlöslich gemacht worden ist, und dadurch die Fähigkeit verloren hat, zersetzend auf das Amygdalin einzuwirken. Aus gleicher Ursache erhält man auch nur ein schwaches Produkt, wenn die zerstoßenen Mandeln ohne vorhergehende Maceration sogleich mit dem Wasser der Destillation unterworfen werden. Auch die Menge des Wassers, womit die Mandelkleie vor der Destillation digerirt worden, ist von Einfluss, denn reicht dasselbe nicht hin, das entstehende Oel aufzulösen, so bleibt eine entsprechende Menge Amygdalin unzersetzt. — 100 Gran Amygdalin geben unter den angemessenen Verhältnissen 47 Grane Bittermandelöl, worin 5,9 Gr. reine Blausäure enthalten sind. Gleichzeitig entsteht auch Zucker und eine nicht flüchtige Säure, welche beide in dem Destillationsrückstande verbleiben *).

Auf diese Erfahrung gestützt und in Betracht der Schwierigkeiten welche sich der Darstellung eines Bittermandelwassers von constanter

*) Ausser dieser Art von Zersetzung, welche in pharmakologischer Beziehung allerdings die merkwürdigste ist, erleidet das Amygdalin unter dem Einflusse anderweitiger, kräftiger chemischer Agentien noch mehrere andere, die in chemischer Hinsicht nicht minder interessant sind. So zerfällt es bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure in Ammoniak, Benzoylwasserstoff (vgl. u), Benzoylsäure, Ameisensäure und Kohlensäure; mit übermangansaurem Kali zerfällt es in cyansaures und benzoësaures Kali, mit ätzenden Alkalien wird es zerlegt in Ammoniak und eine eigenthümliche Säure, von den Entdeckern, *Liebig* und *Wöhler*, Amygdalinsäure genannt. Das Amygdalin ist übrigens auch in den Nucleis Persicorum, Cerasorum, Prunorum, Lauro-Cerasi und wahrscheinlich aller zu den Gattungen Prunus und Cerasus gehörenden Gewächse enthalten.

Zusammensetzung entgegenstellen *), haben die Herren *Liebig* und *Wöhler* die arzneiliche Anwendung des Amygdalins als Ersatzmittel des Bittermandelwassers in nachstehender Form in Vorschlag gebracht: *R. Amygdalarum dulcium ℥ij f. l. a. Emulsio, in colaturae ℥j solve Amygdalini puri xvij.* Diese Mischung entspricht rücksichtlich des Gehaltes an Blausäure nahe 40 Gr. officineller Blausäure der preussischen Pharmacopöe, und ist rücksichtlich des Gehaltes an blausäurehaltigem ätherischen Oele 10 Drachmen gut bereiteten Bittermandelwassers von 0,17 Proc. Blausäuregehalt gleichzusetzen. In Verbindung mit Mandelsyrup (*Syrupus emulsivus*) würde das Amygdalin demselben Zwecke entsprechen und 1 Gr. desselben in dieser Verbindung 35 Grane Bittermandelwasser vertreten. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, dass die Umwandlung des Amygdalins in ätherisches Oel nur allmählig vor sich geht, dass also die Mischung keine constant gleiche Wirksamkeit darbieten kann.

b. Emulsin. Mit diesem Namen haben *Liebig* und *Wöhler* die Substanz bezeichnet, woraus zum grossen Theile das Weisse der süssen, so wie der bitteren Mandeln besteht, und welche in hohem Grade ausgezeichnet ist durch die eigenthümliche Zersetzung, die sie bei Gegenwart von Wasser und Amygdalin selbst erleidet und auf Amygdalin hervorbringt. Man erhält diese Substanz isolirt, wenn man einer Emulsion von süssen Mandeln mittelst Aethers alles fette Oel entzieht, und die also erhaltene klare dickliche Flüssigkeit nach Entfernung der ätherisch-ölgigen Auflösung mit Alkohol vermischt. Das Emulsin wird in Gestalt eines dicken weissen Niederschlages abgeschieden, welcher zu einer durchscheinenden hornartigen Masse austrocknet, mit kaustischen Alkalien gekocht, reichlich Ammoniak entwickelt, demnach sehr viel Stickstoff enthält. — *Robiquet* hat die wirkende Substanz des Emulsins noch reiner, d. h. noch freier von ausserwesentlichen Beimengungen darzustellen gesucht, und zwar auf folgende Weise. Durch Pressen von allem fetten Oel möglichst befreite süsse Mandeln werden in ihrem doppelten Gewicht Wasser vertheilt und nach zweckmässiger Maceration einem steigenden Drucke in einer Presse unterworfen. Man filtrirt die erhaltene Flüssigkeit, setzt Essigsäure zu, bis sich ein dicker weisser Niederschlag von sogenanntem vegetabilischem Eiweiss bildet, vermischt sie sodann mit essigsauerm Bleioxyd zur Abscheidung des Gummis, und erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, worin freie Essigsäure, essigsaueres Bleioxyd, Zucker und die gesuchte wirksame Materie, welche *Robiquet* mit dem Namen *Synaptas* bezeichnet, enthalten sind; durch Schwefelwasserstoffgas ent-

*) Die Schwierigkeiten werden dadurch bedingt, dass die bitteren Mandeln nicht selten mit süssen vermischt vorkommen, dass nicht alle Apotheker sich in Besitz der Apparate befinden, welche zur Bereitung eines tadellosen Bittermandelwassers erforderlich sind, und endlich dass auch das beste Präparat bei längerer Aufbewahrung immer mehr an Güte verliert. Um diesen Uebelständen auszuweichen, habe ich schon vor mehreren Jahren vorgeschlagen, das Bittermandelwasser ex tempore durch Auflösen von 1 Theil ätherischem Oel in einer Mischung aus 10 Theilen Alkohol und 70 Th. Wasser zu bereiten, wobei freilich die Anwendung von ächtem und richtig bereitetem Oele vorausgesetzt ist, aber nicht von solchem, wie es mehrentheils im Handel vorkommt.

fernt man das Bleioxyd, und schlägt sodann durch Weingeist das Synaptas nieder, Zucker und Essigsäure bleiben aufgelöst. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Es stellt nach dem Trocknen eine gelblich weisse, hornartige, harte, brüchige, undurchsichtige, poröse Masse dar, sehr löslich in kaltem Wasser, die wässrige Lösung zersetzt sich sehr bald von selbst, sie wird trübe, es bildet sich darin ein weisser Niederschlag und sie nimmt einen Fäulnisgeruch an. In der frischen Auflösung bewirkt Jod eine intensiv-rosenrothe Färbung, ohne Niederschlag. 1 Th. Synaptas reicht hin um die eben beschriebene Umwandlung von 10 Th. in 500 Th. Wasser gelöstem Amygdalin zu veranlassen. Werden nach 24 Stunden von dieser Mischung 300 Theile mit Beobachtung der Eingangs angegebenen Vorsichtsmaasregeln destillirt, so muss stets ein tadelloses Bittermandelwasser von constanter Zusammensetzung gewonnen werden können. — Uebrigens hat *Robiquet* noch die interessante Beobachtung gemacht, dass Amygdalin mit Hefe und Zucker in Berührung allmählig, obwohl langsam, ohne Zuthun von Synaptas eine reichliche Menge Blausäure entwickelt. (M. vgl. die im § 533 Anm. 2. mitgetheilte *Liebig'sche* Erklärung des Gährungsprocesses).

c. *Aetherisches Bittermandelöl*. Das ätherische Bittermandelöl (*Oleum Amygdalarum amararum aethereum*), welches der wesentliche wirksame Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, gehört an und für sich ebenfalls zu den officinellen Arzneimitteln, und ist auch in chemischer Beziehung ein sehr merkwürdiger Körper, dessen nähere Erforschung wir den Herren *Liebig* und *Wöhler* verdanken. So wie man es durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser erhält (die Destillation selbst wird genau so wie die des Bittermandelwassers ausgeführt, nur dass man anstatt Weingeist etwas reines Wasser vorschlägt, das vom Oel abgessene Wasser wird mit Kochsalz gesättigt und von Neuem destillirt, wodurch man eine neue Portion Oel gewinnt), stellt es ein farbloses oder wenig gelblich gefärbtes Oel dar von sehr starkem Geruche und Geschmack nach bitteren Mandeln, in Wasser untersinkend, und in 200 Theilen desselben zu einer klaren Flüssigkeit löslich, ein Zusatz von Weingeist oder auch längere Digestion in gelinder Wärme vermehren jedoch die Löslichkeit bedeutend. Es enthält, wenn es mit Sorgfalt bereitet ist, zwischen 11 und 12 Proc. Blausäure, welches demselben entweder durch eine fractionirte Destillation (in sofern nämlich die Blausäure vorzugsweise mit den zuerst überdestillirenden Portionen übergeht, so dass das zuletzt übergehende Oel blausäurefrei ist), oder durch Rectification über basische Oxyde entzogen werden kann, ohne dass darum der Geruch eine merkliche Veränderung erleidet, doch wirkt es dann nicht mehr giftig. Das ätherische Mandelöl wird in grosser Menge in der Parfümerie angewandt, und kommt zu diesem Behufe zu niedrigen Preisen im Handel vor. Dieses Oel sollte aber billiger Weise nicht als Arzneimittel angewandt werden, da dessen Blausäuregehalt sehr schwankend ist, und oft kaum 3 Proc. beträgt, was daher kommt, dass dieser Bestandtheil bei der Anwendung des Oels als Parfüm ohne Einfluss, vielmehr nachtheilig ist, daher auch bei dessen Bereitung absichtlich wenig Rücksicht dar-

auf genommen wird, einen Verlust daran zu vermeiden, da überdem der Blausäuregehalt dadurch, dass er die Auflöslichkeit des Oeles in Wasser vermehrt, die Ausbeute an Oel nothwendigerweise verringern muss. Zuweilen ist auch das ätherische Mandelöl des Handels nur ätherisches Pfirsichkernöl, welches erfahrungsmässig viel ärmer an Blausäure ist, als das wahre Mandelöl. — Man erforscht den Blausäuregehalt des Mandelöls quantitativ, indem man 20 Gr. davon in 1000 Gr. einer Mischung aus gleichviel Alkohol und Wasser auflöst, und damit wie in § 139 angegeben verfährt.

§ 141. *Benzoylwasserstoff*. Das durch Rectification über basische Oxyde (am besten ein Gemenge von gelöschtem Kalk und Eisenchlorür mit etwas Wasser zum dünnen Brei angerührt) oder auch blos durch eine fractionirte Destillation vom Blausäuregehalt befreite Oel bildet eine farblose, durchsichtige, dünnflüssige Flüssigkeit von starkem, dem des rohen Oels ähnlichen eigenthümlichen Geruch und brennendem Geschmack, von 1,043 spec. Gew., Siedepunkt = 184° C (das rohe Oel siedet bei 160°); es ist wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Es ist in 100 Theilen dem Versuche nach aus 79,436 Kohlenstoff 5,756 Wasserstoff und 14,808 Sauerstoff zusammengesetzt; nach seinem chemischen Verhalten zu schliessen, entspricht sein MG. den stöchiometrischen Verhältnissen $C^{14}H^{12}O^2$. An der Luft absorbiert es 2 MG. Sauerstoff, und verwandelt sich in Benzoësäurehydrat = $H^2O + C^{14}H^{10}O^2$; mit Kalihydrat erhitzt, wird es unter Entwicklung von 2 MG. Wasserstoffgas zu benzoësaures Kali, nämlich $KOHO^2 + C^{14}H^{12}O^2 = KOC^{14}H^{10}O^2 + 2H^2$; mit einer weingeistigen Aetzkalilösung zusammen gebracht, erstarrt es nach einiger Zeit zu benzoësaurem Kali, was sich abscheidet, während der Weingeist eine ölähnliche, nicht untersuchte Materie enthält; der Einwirkung von wasserleerem Chlor und Brom ausgesetzt, werden auf 1 MG. des Oeles 2 MG. der letztern aufgenommen, die Hälfte davon in Chlor- und Bromwasserstoff verwandelt, während die andere Hälfte an die Stelle des abgeschiedenen Wasserstoffs mit dem Oele sich vereinigt, nämlich $C^{14}H^{12}O^2 + 2Cl^2 = Cl^2H^2 + C^{14}H^{10}O^2Cl^2$ u. s. w. Die also gebildete Chlorverbindung ist flüssig, die Bromverbindung ist starr und krystallinisch. Durch Destillation der Chlorverbindung mit Jodkalium entsteht Chlorkalium und eine entsprechende Jodverbindung; in ähnlicher Weise entstehen mit Schwefelblei und Cyanquecksilber entsprechende Schwefel- und Cyanverbindungen. Diese Verhältnisse zusammen genommen haben Veranlassung gegeben, das blausäurefreie Bittermandelöl als eine binäre Zusammensetzung zu betrachten und zwar als das Hydrür eines dreifach zusammengesetzten Radicals, entsprechend der Formel $C^{14}H^{10}O^2 + H^2$, dessen abgesonderter Wasserstoff willkürlich durch Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Schwefel, Cyan ersetzt werden kann. Dieses Radical, dessen Isolirung bis jetzt noch nicht geglückt ist, hat den Namen Benzoyl ($Bz = C^{14}H^{10}O^2$) erhalten, und das Bittermandelöl wäre demnach Benzoylwasserstoff; die Sauerstoffverbindung ($= BzO$) ist die längst bekannte Benzoësäure, welcher nun, der eben entwickelten Theorie gemäss, der Name Benzoylsäure zukommen müsste. Die Verbindungen, welche entstehen, wenn der abgesonderte Wasserstoff durch 1 Aequiv. Chlor, Jod, Brom, Cyan oder Schwefel ersetzt wird, sind Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan- und Schwefelbenzoyl; in Berührung mit wässerigen Alkalien werden diese Verbindungen zerlegt einerseits in benzoësaures Kali, anderseits in Chlor-, Jodmetall u. s. w. In Weingeist sind sie meistens ohne Veränderung löslich, nur das Chlorbenzoyl zerfällt damit in Chlorwasserstoff und benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther), nämlich

$BzCl^2 + C^4H^1O^3 = Cl^2H^2 + (C^4H^1O + BzO)$. Mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht, zerfällt das Chlorbenzoyl in Chlorammonium und Benzamid, nämlich $BzCl^2 + 2N^2H^0 = N^2H^0Cl^2 + BzN^2H^2$, einen Körper, welcher besonders durch die interessante Erscheinung von Dimorphie, die er darbietet, merkwürdig ist. Lässt man nämlich die heisse concentrirte wässerige Lösung desselben langsam erkalten; so geseht das Ganze zu einer Zusammenhäufung von feinen haarförmigen Nadeln, welche sich allmählig von selbst in grosse regelmässige blättrige Krystalle umwandeln. — Wird rohes, d. h. blausäurehaltiges Bittermandelöl in Wasser gelöst, oder, anstatt dessen, weingeistfreies Bittermandelwasser unter Zusatz von Salzsäure bei gelinder Wärme abgedampft, so veranlasst die Salzsäure das Zerfallen der Blausäure in Ammoniak, welches mit der Salzsäure sich zu Chlorammonium verbindet, und in Ameisensäure, welche im Bildungsmomente den Benzoylwasserstoff assimiliert, ohne aber die neutralisirende Fähigkeit zu verlieren. Wird daher der Rückstand von der Verdunstung mit Aether behandelt, so bleibt Chlorammonium zurück, und nimmt die neue Säure ($C^2H^2O^3 + C^14H^12O^2$) auf, welche den Namen Mandelsäure erhalten hat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt sie in Form einer undeutlich krystallinischen Masse zurück. Durch Einwirkung solcher Agentien, welche die Ameisensäure zersetzen, kann der Benzoylwasserstoff wieder abgeschieden werden.

Ausser aus dem Amygdalin kann der Benzoylwasserstoff künstlich noch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure in der Wärme erzeugt werden. Die Zimmtsäure ist eine der Benzoësäure sehr ähnliche Säure, welche sich bildet, wenn Zimmtöl lange Zeit hindurch der Luft ausgesetzt bleibt. Sie ist die Ursache der sauren Reaction des Zimmtwassers. Dieselbe Säure entsteht ebenfalls bei der Behandlung des Perubalsamöls (Cinnamin) mit sehr concentrirter Kalilauge in der Wärme. Das Oel wird zersetzt in Zimmtsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Peruvin, einer öartigen Flüssigkeit, die beim Auflösen der Masse in Wasser auf der Oberfläche schwimmt. Im lebenden Thierkörper geht die Zimmtsäure in Hippursäure über, worin sich Benzoësäure unter gleichen Umständen ebenfalls verwandelt.

Das zweckmässigste Mittel, um zu erkennen, ob eine Substanz Benzoësäure oder Zimmtsäure sei, ist nach *Erdmann* und *Murchand* die nach der Methode von *Fritsche* gewonnene Chromsäure (§ 245). In der Kälte findet zwischen beiden Körpern keine Einwirkung statt, so wie aber das Gemenge gekocht wird, entwickelt sich bei Gegenwart von Zimmtsäure sogleich durch den Geruch erkennbarer Benzoylwasserstoff, welcher durch Benzoësäure auf diesem Wege niemals erzeugt wird.

AQUA LAURO-CERASI.

Synonyme. Hydrolatum foliorum Lauro-Cerasi. Eau distillée de Laurier-Cerise. Kirschchlorbeerwasser.

§ 142. *Bereitung und Eigenschaften.* Durch Destillation der frischen ungetrockneten oder der mit Sorgfalt frisch getrockneten Kirschchlorbeerblätter mit Wasser wird ein Destillat erhalten, welches ein dem ätherischen Mandelöl ähnliches blausäurehaltiges ätherisches Oel aufgelöst enthält, jedoch keinesweges in so reichlicher Menge, wie das in ähnlichen Verhältnissen bereitete Mandelwasser. Auch ist das ätherische Kirschchlorbeeröl nicht so reich an Blausäure, wie das ätherische Mandelöl, was aber wohl daher rührt, dass behufs der Gewinnung von

ätherischem Kirschchlorbeeröl auf gewöhnlichem Wege eine wiederholte Cohobation des Wassers über frische Blätter nothwendig ist, wobei ein Verlust an Blausäure nicht wohl vermieden werden kann. — Die preussische Pharmakopöe lässt das Kirschchlorbeerwasser durch Destillation einer Mischung aus Weingeist und Wasser über frische Kirschchlorbeerblätter in dem Verhältnisse von 3 Theilen Destillat auf 2 Theile Blätter bereiten. Der Blausäuregehalt dieses Wassers, den man in ähnlicher Weise wie beim Bittermandelwasser erforschen kann, beträgt kaum mehr als 0,07 Procent, also etwa $\frac{1}{16}$ von dem der officinellen Blausäure. Die Pharm. austriaca und badensis lassen das Kirschchlorbeerwasser in denselben Verhältnissen, wie das Bittermandelwasser bereiten, die Pharm. saxonica befolgt das Verhältniss von 1 : 3, die Pharm. gallica von 1 : 1 ohne Weingeistzusatz.

Aus dem eben mitgetheilten Verhalten der Kirschchlorbeerblätter bei der Destillation mit Wasser geht hervor, dass in denselben ein dem Amygdalin der bitteren Mandeln ähnlicher Stoff enthalten sein muss. In der That ist es auch *E. Simon* gelungen, aus den Kirschchlorbeerblättern durch wiederholte Behandlung derselben mit Weingeist von 0,825, Abdestilliren desselben, Auflösen des rückständigen Extracts in Wasser, Entfärben der wässrigen Lösung durch Schütteln mit feingepulverter Bleiglätte und Verdunsten der also gewonnenen schwach weingelb gefärbten Flüssigkeit im Wasserbade, eine Substanz auszu ziehen, welche sich in ihrem chemischen Verhalten dem Amygdalin ganz ähnlich verhielt, nur dass es nicht gelingen wollte, sie zum Krystallisiren zu bringen. Aehnliche Resultate geben die Rinde und wahrscheinlich auch die Blätter der Traubenkirsche (*Prunus Padus*), von welchen beiden ich schon vor längerer Zeit (*Kastner's Archiv XIV. 88.*) nachgewiesen, dass sie durch Destillation mit Wasser eine ziemliche reichliche Menge eines ätherischen Oeles liefern, welches an Cyangehalt dem ätherischen Mandelöl sehr nahe kommt.

§ 143. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Kirschchlorbeerwasser am Geruche; der Blausäuregehalt wird qualitativ und quantitativ in gleicher Weise, wie beim Bittermandelwasser erforscht.

AQUA SEMINUM SINAPIS.

Synonyme. Hydrolatum seminum Sinapeos. Eau distillée de Moutarde noir. Destillirtes Senfwasser.

§ 144. *Gewinnung und Bildung.* Man bereitet dieses Wasser durch Destillation eines Gemisches aus schwarzem Senfsaamen und Wasser, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln, wie beim Bittermandelwasser, nur dass man eine grössere Menge Wasser anwendet und von 1 Theile Senfsaamen 16 Theile Destillat gewinnt. Dieses Präparat muss als eine Auflösung von ätherischem Senföl in Wasser, worin ungefähr in der Unze 2 Gran Oel enthalten sind, betrachtet werden.

Das ätherische Senföl (*Oleum Sinapis aethereum*) steht zu dem Senfsaamen in ähnlicher Beziehung, wie das ätherische Mandelöl zu den bitteren Mandeln, wiewohl die wechselseitigen Verhältnisse der beiden

ersteren noch lange nicht so genau aufgeklärt sind, als wie die der beiden letzteren. Das Senföl ist in dem Senfsaamen nicht fertig gebildet enthalten, sondern an seiner Stelle ein geruchloser, schwach bitter schmeckender, in Wasser, Weingeist und Aether löslicher Stoff, der unter Einwirkung von Wasser durch das in dem Senf gleichzeitig vorhandene eigenthümliche Eiweiss in das ätherische Senföl verwandelt wird, ganz auf dieselbe Weise wie in den bitteren Mandeln das Amygdalin unter Einwirkung von Wasser und Emulsin zu ätherischem Mandelöl wird.

Den dem Amygdalin entsprechenden Bestandtheil des Senfes hat man *Sinapin*, auch *Sinapisin* und *Sulfosinapisin* genannt. Letzterer Name bezieht sich darauf, dass dieser Körper ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch noch Schwefel als Bestandtheil enthält. In medicinischer Hinsicht verhält er sich an und für sich ziemlich indifferent. Die eigenthümliche Eiweisssubstanz, welche unter Mitwirkung des Wassers die Metamorphose des Sinapins veranlasst, ist *Myrosin* genannt worden. Sie ist sowohl im weissen als im schwarzen Senf enthalten, das *Sinapin* hingegen, wenigstens das ätherische Oel liefernde, fehlt im weissen Senf^{*)}. Die wechselseitige Metamorphose des *Sinapins* und *Myrosins* findet nicht statt, wenn der Senf ohne vorherige Digestion mit Wasser, mit Alkohol ausgezogen wird, eben so auch nicht, wenn man ihn, mit Wasser angerührt, schnell bis zum Sieden erhitzt. Die Gegenwart von Säuren, Alkalien, Metallsalzen verhindert ebenfalls im Allgemeinen die Bildung des Oels^{**}), ist jedoch ohne erheblichen Einfluss auf das bereits gebildete Oel. — *Wittstock* erhielt von 26 Pfund gutem Senfsamen 30 Drachmen Oel.

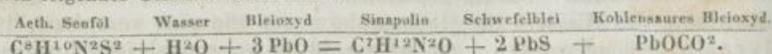
§ 145. *Aetherisches Senföl*. Das flüchtige Senföl ist weiss oder hellgelb; es ist äusserst scharf und erzeugt, auf die gesunde Haut applicirt, sogleich unerträgliches Brennen, intensive Röthung und Blasenbildung, der Geruch reizt heftig zu Thränen. Es kocht bei 143°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur wenig löslich, und scheidet sich schwierig von demselben, da es nur wenig schwerer ist; das vom Oel mittelst eines benässen Filters getrennte Wasser hält ungefähr $\frac{1}{500}$ Oel in Auflösung. Diese Lösung fällt die Silbersalze mit schwarzbrauner Farbe; das salpetersaure Quecksilberoxydul wird zuerst weiss gefällt, der Niederschlag wird aber nachher grau; Aetzsublimatlösung wird weiss gefällt und aufgelöstes Goldsalz giebt nach einer Weile einen gelbbraunen Niederschlag. Concentrirte Auflösungen von caustischen fixen Alkalien zersetzen das Oel allmählig, es wird Ammoniak entwickelt und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelcyanmetall und Schwefelme-

*) Der weisse Senf (*Sinapis alba*) enthält allerdings ebenfalls einen krystallisirbaren schwefelhaltigen Stoff, welchen man auch *Sinapin* genannt hat, doch ist dieser in seinen Verhältnissen wesentlich von dem des schwarzen Senfs verschieden, da er bei der Destillation mit Wasser auch nach vorhergegangener Maceration, nicht in ätherisches Oel übergeht, sondern bei der kalten Maceration nur in eine nicht flüchtige scharfe Substanz, welche die Schärfe des weissen Senfsaamens bedingt, verwandelt wird. Durch Erwärmung, ebenso durch Weingeist und Alkali wird diese Schärfe zerstört.

**) Hieraus geht hervor, dass der übliche Zusatz von Asche zum Senfbade und von Essig zum Senfteige eher nachtheilig als nützlich ist.

tall aufgelöst. Aetzammoniak bildet damit allmählig einen farblosen krystallisirten Körper, woraus das Oel nicht wieder unverändert abgetrennt werden kann. — Die Bestandtheile des Oels sind dieselben, wie die des Sinapins, nur in anderen relativen Verhältnissen; diese letzteren entsprechen den stöchiometrischen Proportionen $C^8H^{10}N^2S^2$.

§ 146. *Sinapolin. Sinammin.* Das ätherische Senföl giebt nicht minder als das ätherische Mandelöl zu interessanten chemischen Bildungen Veranlassung. Wird ätherisches Senföl mit einer hinreichenden Menge noch feuchten frischgefällten Bleioxydhydrats digerirt, so entsteht Schwefelblei und kohlen-saures Bleioxyd, und das Senföl wird unter Auscheidung von Schwefel und Kohlenstoff in einen schwefelfreien krystallinischen, mit alkalischen Eigenschaften begabten Körper verwandelt, welcher von *E. Simon* entdeckt worden und den Namen Sinapolin erhalten hat. Seine Zusammensetzung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen $C^7H^{12}N^2O$ und seine Entstehung unter den obigen Verhältnissen lässt sich durch folgendes Schema versinnlichen:



Die Substanz, welche durch wechselseitige Assimilation von Senföl und Ammoniak entsteht ($C^8H^{10}N^2S^2 + N^2H^6 = C^8H^{10}N^4S^2$) und ähnlich den Alkaloiden die Eigenschaft besitzt, mit Chlorwasserstoff eine Verbindung einzugehen, welche mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid sich in bestimmten Verhältnissen verbindet, ist von *Varrentrapp* und *Witt* näher untersucht und Thiosinamin genannt worden. — Wird das Thiosinamin mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat eine hinreichende Zeit hindurch digerirt, so verliert es allen Schwefel und gleichzeitig auch einen Theil seines Wasserstoffs (nämlich $C^8H^{10}N^4S^2 + 2 PbO = C^8H^{12}N^4 + 2 PbS + 2 H^2O$). Der neu entstandene Körper ($C^8H^{12}N^4$) ist Sinammin genannt worden; er ist krystallisirbar und besitzt im ausgezeichneten Grade alkalische Eigenschaften.

A R G E N T U M.

Ag. = 1351,61

Synonyme. Luna, Diana. *Argent.* Silber.

§ 147. *Vorkommen, Reinigung und Eigenschaften.* Das Silber gehört zur Abtheilung der edlen Schwermetalle, und kommt natürlich sowohl gediegen, für sich allein (gediegen Silber) und legirt mit Gold (Electrum), mit Quecksilber (natürliches Amalgam), mit Antimon (Antimonsilber), als auch vererzt, meistens durch Schwefel als Schwefelsilber (AgS) und zwar für sich allein oder in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen vor, wie z. B. mit Schwefelantimon im dunklen Rothgiltigerz ($3 AgS + Sb^2 S^3$), mit Schwefelarsen im lichten Rothgiltigerz ($3 AgS + As^2 S^3$), im Sprödglasserz, einer Verbindung der beiden Vorhergehenden, worin das Schwefelsilber bald mehr, bald weniger durch Schwefelkupfer ersetzt ist. Man rechnet übrigens in der Hüttenkunde zu den Silbererzen nicht allein die Erze, welche im Wesentlichen aus Silberlegirungen oder Schwefelsilberverbindungen bestehen, sondern auch alle andern von unwesentlichem geringen Silbergehalte, wofern es nur die Kosten lohnt, sie auf dieses Metall zu verhütten, z. B. die silberhaltigen Bleiglanze, Kupfererze, Fahlerze u. s. w.

Das aus silberhaltigen Erzen durch hüttenmännische Processe gewonnene metallische Silber enthält noch geringe Mengen fremder Metalle, besonders Kupfer. Chemisch reines Silber wird durch Reduction von Chlorsilber entweder auf trockenem oder auf nassem Wege dargestellt. Das erstere kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, *a.* Man mengt 9 Theile trockenes Chlorsilber sehr genau mit 2 Theilen höchst feingeriebenem frisch gebranntem Kalk, schüttet die Mischung in ein Arzneiglas, umgiebt dieses in einem irdenen Tiegel mit Sand, und erhitzt nach und nach bis zum glühenden Flusse. Sauerstoffgas entweicht, Silber und Chlorcalcium bleiben zurück. *b.* Man mengt das Chlorsilber mit $\frac{1}{2}$ kleesaurem Ammoniak und trägt das Gemeng in kleinen Portionen in einen rothglühenden Porcellantiegel. Reines Silber bleibt zurück. Diese Methode ist besonders zur Reduction kleiner Mengen von Chlorsilber geeignet, und kann leicht über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ausgeführt werden. *c.* Man mengt 3 Theile trocknes Chlorsilber genau mit 1 Th. fein zerriebenem Colophonium, füllt einen Tiegel damit an, und erhitzt gelinde so lange, bis die grüne Flamme verschwindet. Man setzt nun etwas gebrannten Borax zu, und verstärkt das Feuer bis zum Schmelzen des Silbers. — Die Reduction auf nassem Wege geschieht am besten folgendermaassen: man rührt in einer Porcellanschale das wohlausgewachsene Chlorsilber mit ungefähr dem 20fachen Volum Wasser, dem man $\frac{1}{10}$ Salzsäure zugesetzt hat, zu einem dünnen Brei an, und legt reine Eisenstücke so hinein, dass sie von der ganzen Flüssigkeit bedeckt sind. Sobald das Chlorsilber durch seine ganze Masse schwarz geworden, nimmt man die ungelösten Eisenstücke heraus, setzt etwas verdünnte Salzsäure hinzu, digerirt das Ganze eine Zeitlang in der Wärme, sammelt endlich das Silber in einem Filterum, wäscht es mit reinem Wasser gut aus und trocknet es. Wünscht man das also erhaltene fein zertheilte Silber (*Argentum divisum*) in einem ganzen Stücke gesammelt, so schmilzt man es mit etwas Borax, welches das Zusammenfliessen befördert, in einem irdenen Tiegel um.

Das reine Silber hat eine sehr weisse Farbe, ausgezeichneten metallischen Glanz und grosse Geschmeidigkeit, es ist nach dem Golde das dehnbarste Metall, besitzt ein spec. Gew. = 10,5: es ist etwas härter als Gold, aber leichter schmelzbar, sein Schmelzpunkt ist ungefähr bei 1000°. Gut polirtes Silber neben Platina im Focus eines Brennsiegels erhitzt, zeigt die eigenthümliche Erscheinung, dass es später schmilzt, als das letztere Metall, obgleich dieses bekanntlich im gewöhnlichen Gebläsefeuer unschmelzbar ist. Dies rührt aber daher, dass das Silber mehr Licht und Wärme reflectirt, als irgend eine andere Substanz. Durch Erhitzung beim Zutritte der Luft wird das Silber bei keiner Temperatur oxydirt, doch löst schmelzendes Silber Sauerstoffgas auf und lässt es beim Erstarren wieder entweichen, wodurch ein Herumspritzen verursacht wird, welches man mit dem Ausdrucke *Sprätzen* bezeichnet. Silber, welches 1—2 Proc. Kupfer enthält, zeigt dieses Absorptionsvermögen für Sauerstoff nicht. In einer schwefelwasserstoffgashaltigen Atmosphäre oder in Berührung mit faulenden Substanzen, welche Schwefelwasserstoff exhaliren, läuft das Silber zuerst gelb und

dann schwarz an, indem es sich mit einer dünnen Lage von Schwefelsilber bedeckt. In vegetabilischen Säuren ist das Silber unlöslich, ebenso in wässriger Salz- und Phosphorsäure, in sehr concentrirter Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure. In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefeligsäuregas; in mässig verdünnter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas, wenn gleichzeitig Erwärmung stattfindet, auf, wird aber alle Erwärmung vermieden, so geht die Auflösung ohne alle Gasentwicklung unter Bildung von salpetriger Säure vor sich, und die Flüssigkeit färbt sich blau. Reine Alkalien greifen das Silber weder auf trockenem noch auf nassem Wege an, ebenso auch nicht salpetersaure Alkalien; schmilzt man aber Silber mit Schwefelkalium zusammen, so löst es sich als Schwefelsilber darin auf, bei der Behandlung mit Wasser bleibt letzteres ungelöst zurück.

In den Auflösungen des Silbers in Sauerstoffsäuren ist das Silber als Silberoxyd (Oxydum argenticum = AgO) enthalten; ausserdem sind aber noch zwei Sauerstoffverbindungen des Silbers bekannt, nämlich Silberoxydul (Oxydum argentosum Ag^2O) mit schwach basischen Eigenschaften, und Silberüberoxyd (Hyperoxydum Argenti = Ag O^2) ohne basischen Eigenschaften.

§ 148. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Silber leicht an den eben beschriebenen physischen Eigenschaften und beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre: es schmilzt leicht zu einem glänzenden, sich nicht oxydirenden, nach dem Erkalten geschmeidigen Korn, ohne die Kohle zu beschlagen.

Die Reinheit giebt sich kund:

a. durch die vollständige Auflöslichkeit in mässig verdünnter Salpetersäure und
b. durch vollständige Fällung der mit Wasser verdünnten Auflösung durch reine Salzsäure, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach der Neutralisation durch Aetzammoniak irgend eine Trübung erleidet.

§ 149. *Silberverbindungen.* Unter den Silberoxydsalzen ist das salpetersaure vorzugsweise in Wasser leicht löslich, daher auch die meisten Salze in der nicht allzuverdünnten und möglichst neutralen salpetersauren Silberlösung Niederschläge hervorbringen, welche Verbindungen von Silberoxyd mit der respectiven Säure sind. Der phosphorsaure und der arsenigsaure Niederschlag ist eigelb, der arsensaure und der chromsaure ist ziegelfarben; die Niederschläge, welche durch kohlenensaure, weinsteinsaure, citron- und oxalsaure Salze hervorgebracht werden, sind weiss; essigsaure und schwefelsaure Salze bringen nur in nicht zu verdünnter Silberlösung Niederschläge hervor. Alle diese Niederschläge sind in freier Säure und in ätzendem und kohlensaurem Ammoniak löslich, daher sie auch in sauren und ammoniakalischen Flüssigkeiten nicht entstehen. Chlorsaure Salze lassen, wenn sie rein sind, die Silberlösung ungetrübt. — Ausserdem wird die Silberlösung, gleichviel ob neutral oder sauer, noch gefällt durch:

kaustisches fixes Alkali. Der Niederschlag, Silberoxydhydrat, ist hellbraun und bildet nach dem Trocknen ein graubraunes Pulver. Bei behutsamem Erwärmen entweicht das Wasser und es bleibt reines Silberoxyd (Argentum oxydatum, Oxydum argenticum) zurück; dieses

erscheint olivengrün, ist in geringer Menge in Wasser löslich, unlöslich in fixen Alkalien, leicht löslich in kaustischem und kohlen-saurem Ammoniak. Wird zur Auflösung eines Silberoxydsalzes in Ammoniak kaustisches Kali zugesetzt, so entsteht ein schwärzlich grauer Niederschlag, welcher eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak ist, die wegen ihrer heftig explodirenden Eigenschaft Knallsilber (*Argentum fulminans*) genannt wird. Das Silberoxyd wird in Rothglühhitze unter Sauerstoffgasentwicklung zu Silber reducirt, welches 93,11 Proc. vom Ganzen beträgt. Es ist als Arzneimittel in Anwendung gebracht worden.

Chlorwasserstoff und in Wasser lösliche *Chlormetalle* (sogenannte salzsaure Salze): der Niederschlag, Chlorsilber (*Argentum chloratum* s. *muriaticum* s. *Chloretum argenticum*) ist weiss, in feuchtem Zustande käseartig, in Wasser, Säuren und fixen Alkalien unlöslich, etwas löslich in Auflösungen von Kochsalz und Salmiak, sehr leicht löslich in ätzendem und kohlen-saurem Ammoniak, ebenso in Auflösungen von unterschweflig-sauren Alkalien. Am Lichte wird es geschwärzt, schmilzt in der Wärme zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelblichen, hornartigen Masse erstarrt, daher der Name Hornsilber (*Luna cornea*), womit man diese Verbindung ebenfalls bezeichnet.

Serre's Silbersalmiak (*Argentum muriatico-ammoniatum* s. *Chloretum argenticum ammoniacale*) ist eine höchst unbeständige Verbindung von Chlorsilber mit Ammoniak, welche man krystallisirt erhält, wenn man in einer verschlossenen Flasche und mit Hilfe der Wärme Chlorsilber bis zur Sättigung in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit auflöst und die Lösung erkalten lässt. An der Luft werden die Krystalle undurchsichtig, in dem sie das Ammoniak verlieren und Chlorsilber mit Beibehaltung der Krystallform und mehr oder weniger geschwärzt zurückbleibt. — Der *Liquor Argenti muriatico-ammoniaci* von *Kopp* ist eine Auflösung von Chlorsilber in einer ammoniakalischen Salmiaklösung und wird nach folgender Vorschrift bereitet: *R. Argenti nitrici fusi grana decem, Aquae destillatae uncias duas. Solutum filtrato instilla Liquoris Natri muriatici q. s. ad praecipitandum. Praecipitatum sedulo ablutum solve in Liquoris ammonii caustici uncia una cum dimidia, adde Acidi muriatici q. s. ut Praecipitatio evitetur et Argentum muriaticum solutum maneat. Pondus fluidi filtrati aequale sit uncis duabus cum dimidia.*

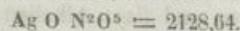
Jodwasserstoff und *Jodalkalimetalle*. Der Niederschlag Jodsilber (*Jodetum argenticum*, *Argentum iodatum*) ist blassgelblich weiss, in Wasser und Säuren unlöslich, nur sehr wenig löslich in Ammoniak, etwas löslich in Jodkaliumlösung. — Es ist arzneilich angewandt worden.

Cyanwasserstoff und *Cyanalkalimetalle* (blausaure Alkalien): der Niederschlag, Cyansilber (*Argentum cyanatum*, *Cyanetum argenticum*), ist weiss, in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in Aetzammoniak und in Auflösungen von Cyanalkalimetallen. Durch Salzsäure wird es in Chlorsilber verwandelt, und in der Hitze unter Entwicklung von Cyangas zu Metall reducirt. Ist arzneilich angewandt worden.

Schwefelwasserstoff und *Schwefelalkalimetalle*. Der Niederschlag, Schwefelsilber (*Argentum sulfuratum*, *Sulfuretum argenticum*), ist schwarz, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Ein ähnliches Verhalten wie gegen Silberlösung zeigen Schwefelwasserstoff und flüssige Schwefelleber auch gegen jede Silberverbindung in concreter

Form, daher auch gegen solche, die in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind, z. B. Jod- und Bromsilber; in allen Fällen entsteht Schwefelsilber und das andere Glied der Silberverbindung tritt an den Wasserstoff oder an das Metall, womit der Schwefel verbunden war, und bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Auf trockenem Wege werden die Silberverbindungen, von welcher Art sie auch sind, daran erkannt, dass sie beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle vor dem Löthrohr silberglänzende Metallkörner liefern, welche in der äusseren und in der inneren Flamme unverändert bleiben, die Kohle nicht beschlagen und nach dem Erkalten geschmeidig sind.

ARGENTUM OXYDATO-NITRICUM.



Synonyme. Argentum nitricum Ph., Nitras argenticus crystallisatus, Crystalli Argenti s. Lunae s. Dianae, Magisterium Argenti, Nitrate d'Argent, Argent nitraté, Salpetersaures Silberoxyd, Silbersalpeter.

§ 150. *Bereitung.* Man erhält dieses Präparat durch Auflösen von reinem Silber in erwärmter, verdünnter, reiner Salpetersäure, Abdampfen und Krystallisiren der Lauge. Vier Theile Silber erfordern zehn Theile Salpetersäure von 1,20, wovon $\frac{1}{4}$ zur Oxydation des Silbers verwandt und zu Stickoxyd reducirt wird, nämlich $3 \text{ Ag} + 4 \text{ N}^2\text{O}^5 = 3 (\text{AgON}^2\text{O}^5) + \text{N}^2\text{O}^2$. Im Falle dass das angewandte Silber kupferhaltig war, muss man, um das Kupfer zu entfernen, einen verhältnissmässigen Theil der Auflösung mit reiner Aetzkalilösung ausfallen, den Niederschlag mit destillirtem Wasser auswaschen, dann der übrigen Auflösung zusetzen und damit digeriren. Das Silberoxyd löst sich auf, und bewirkt die Ausfällung des Kupferoxyds; sollte es zu diesem Zwecke noch nicht ausreichen, so muss man die Operation mit einer neuen Portion von der Silberauflösung wiederholen. Um indess jedenfalls keinen Verlust an Silber zu erleiden, muss man zuletzt den kupferhaltigen Inhalt des Filters mit Salzsäure digeriren, wodurch das Kupferoxyd aufgelöst, das Silber aber in unlösliches Chlorsilber verwandelt wird, welches man zu gelegentlicher Reduction aufbewahrt.

§ 151. *Eigenschaften.* Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd bildet farblose durchsichtige Tafeln, dem 2 und 2gliedrigen System angehörend, enthält kein Wasser, besteht in 100 Theilen aus 68,2 Silberoxyd und 31,8 Salpetersäure, schmeckt bitter scharf, styptisch, löst sich in gleich viel kaltem, viel weniger heissem Wasser, auch in Alkohol auf^{*)}. Die wässrige Lösung lässt Lakmuspapier unverändert, ertheilt allen organischen Körpern eine violette oder schwarze Farbe, erstere besonders den in Auflösung befindlichen, und hindert die Fäulniss

^{*)} Salpetrige Säure schlägt aus der alkoholigen Auflösung des salpetersauren Silberoxyds Knallsilber (sogenanntes knallsaures Silberoxyd, Fulminas argenticus) nieder, eine höchst gefährliche, bei geringer Veranlassung, z. B. Berührung mit einem harten Gegenstande, explodirende Verbindung von Silber mit einem aus Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehenden Körper (vgl. 274 c.). Man nennt dieses Knallsilber auch *Brunatelli's* Knallsilber, zum Unterschiede desjenigen, welches *Berthollet's* Namen führt, und aus Silberoxyd und Ammoniak besteht (S. 149).

mehr als irgend ein anderer Körper; Fleisch, und überhaupt thierische Körper, die damit übergossen werden, erhalten sich unverändert: Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniss, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, so kann das Silber mit einigen Tropfen Kochsalzauflösung wieder ausgefällt werden. Das salpetersaure Silberoxyd geht mit einigen Cyanmetallen, so mit Cyansilber, Cyanquecksilber, Cyankupfer, Verbindungen ein, welche wegen ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung merkwürdig sind. Auch mit Ammoniak verbindet es sich in zwei Verhältnissen.

Das salpetersaure Silber erleidet ausserdem alle den Silbersalzen im Allgemeinen eigenthümlichen, im Vorhergehenden beschriebenen Zerlegungen, daher bei dessen Anwendung als Heilmittel das Zusammenbringen desselben mit allen in § 149 genannten Körpern, ebenso wie mit jedem organische Substanzen haltigem Gemenge, als mit vegetabilischen Abkochungen, Extracten, Zuckersäften, durch welche das Silber, besonders unter dem Einflusse des Lichts, zum Theil metallisch, zum Theil durch die in jenen Gemengen stets enthaltenen salzsauren Salze als Chlorsilber niedergeschlagen wird, vermieden werden muss. Das beste Vehikel ist überhaupt reines destillirtes Wasser.

§ 152. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das krystallisirte salpetersaure Silber an der Krystallform, der Leichtlöslichkeit in Wasser und Weingeist und an dem Verhalten vor dem Löthrohre, wo es unter Funkensprühen zu einem glänzenden Metallkorne reducirt wird.

Die Reinheit desselben ergiebt sich:

- a. aus dem der obigen Beschreibung entsprechenden äusseren Ansehen;
- b. aus der vollständigen Fällung der wässerigen Auflösung durch reine Salzsäure, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff weder vor, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak irgend eine Trübung erleidet und auch beim Verdampfen in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe in freier Luft keinen Rückstand hinterlässt.

ARGENTUM OXYDATO-NITRICUM FUSUM.

Synonyme. Argentum nitricum fusum Ph., Nitras argenticus fusus, Lapis infernalis, Causticum lunare. *Nitrate d'Argent fondu, Pierre infernale.* Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Höllenstein.

§ 153. *Bereitung.* Krystallisirtes salpetersaures Silber wird in einem Porcellan- oder Silbertiegel geschmolzen und in Stangenform ausgegossen, um es bequemer als äusseres Aetzmittel anwenden zu können. — Dieses geschmolzene salpetersaure Silber unterscheidet sich in nichts von dem krystallisirten Salze, ausser in der äusseren Form, denn die Schmelzung ist weder mit Abnahme noch mit Zunahme an Gewicht verbunden, da auch das krystallisirte Salz an und für sich wasserfrei ist. Gewöhnlich haben die Stangen eine schwarzgraue Farbe, was von der Einwirkung des Lichtes herrührt, und auch mit den Krystallen der Fall ist, wenn diese letzterem ausgesetzt werden. Löst man den Höllenstein in Wasser, so erhält man eine farblose Auflösung, worin kleine schwarze Punkte schwimmen, welche durch den Einfluss des Lichts wieder hergestelltes Silber sind und die graue Farbe des Präparats bedingen.

§ 154. *Prüfung.* Das geschmolzene und in Stangen ausgegossene salpetersaure Silber ist Verfälschungen und Verunreinigungen leichter ausgesetzt, als das krystallisirte Salz; die Prüfung desselben kann in gleicher Weise ausgeführt werden. Besonders hat man darauf zu sehen, dass es kein Kupfer enthalte, weil dieses bei Anwendung des Höllensteins als Aetzmittel sehr nachtheilig und schmerz-erregend wirkt, indem das salpetersaure Kupfer nicht blos an der Berührungsstelle wirkt, wie das Silbersalz, sondern von der Flüssigkeit des berührten Theiles aufgelöst, sich in der Wunde verbreitet, und den Kranken reizt und plagt, ohne zu ätzen. Kupferhaltiger Höllenstein giebt nach der Fällung durch Kochsalz eine Flüssigkeit, worin Kaliumeisencyanür eine röthliche Trübung und einen ähnlichen Niederschlag verursacht. — Der Höllenstein soll auch zuweilen mit Salpeter verfälscht vorkommen, welcher ihm ein mattes undurchscheinend weisses Ansehen verleiht und dem Grauwerden am Lichte sehr entgegenwirkt; man erkennt die Gegenwart des Salpeters ausserdem dadurch, dass man eine kleine Probe auf einer glühenden Kohle verpuffen lässt, und dann die Stelle mit feuchtem Curcumapapier berührt — dieses wird gebräunt werden, wenn Salpeter vorhanden war. Man kann auch die Auflösung des verdächtigen Präparats durch Salzsäure fällen, und die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit verdunsten — war der Höllenstein rein, so bleibt kein fixer Rückstand zurück.

ARSENIIUM.

As = 470,04.

Synonyme. Arsenicum, A. metallicum, Cobaltum crystallisatum s. in testis. *Arsenic metallique.* Arsen, Arsenmetall.

§ 155. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Arsen gehört zur Klasse der leicht oxydablen, säurebildenden (säuerungsfähigen) Schwermetallen, wird aber auch von manchen Schriftstellern zu den Metalloiden (S. 18) gerechnet. Es kommt in der Natur theils gediegen (gediegen Arsenik, Scherbenkobalt), theils vererzt vor und zwar durch Schwefel (Realgar = AsS, Rauschgelb oder Operment = As²S³) oder durch Sauerstoff, z. B. in der Arsenikblüthe (arsenige Säure As²O³) und den arsensauren Mineralien (Pharmakolith oder natürlicher arsensaurer Kalk, Skorodit oder natürliches arsensaures Eisenoxydul, Würfelierz oder natürliches arsensaures Eisenoxyduloxyd u. s. w.), endlich theils als Vererzungsmittel anderer Metalle, wie z. B. des Eisens im Arsenikkies, des Kobalts im Speiskobalt, des Nickels im Kupfernickel u. s. w.

Das künstlich durch Reduction der arsenigen Säure dargestellte Arsenmetall bildet metallisch-glänzende Rinden und bisweilen krystallinische Massen von stahlgrauer Farbe, auf der Oberfläche aber gewöhnlich schwarz und ohne Metallglanz. Spec. Gew. = 5,7; es ist spröde, lässt sich pulvern, verflüchtigt sich in der Hitze gänzlich, ohne vorher zu schmelzen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen knoblauchartigen Geruchs, welcher für das metallische Arsen charakteristisch ist; findet hierbei Luftzutritt statt, so oxydirt es sich zu arseniger Säure, welche als ein weisser Ueberzug auf die umgebenden kalten Körper sich ablagert. Das Arsenmetall ist in Salpetersäure, Königswasser, Schwefelsäure und Aetzalkalien löslich und ist in diesen Auflösungen im oxydirten Zustande enthalten. Von der Salzsäure und den vegetabilischen Säuren wird es

nur in sofern in geringer Menge aufgelöst, als sich der Zutritt der Luft, welche die Bildung von arseniger Säure veranlasst, nicht vollkommen abschliessen lässt. Ueberhaupt bei der leichten Oxydirbarkeit des Arsens, der Löslichkeit der sich dabei bildenden arsenigen Säure in fast allen Flüssigkeiten, und bei der zerstörenden Wirkung, welche diese letztere auf den Organismus ausübt, müssen wohl im Allgemeinen alle Flüssigkeiten, welche mit metallischem Arsen in Berührung gestanden, als arsenhaltig und somit als vergiftet betrachtet werden.

Mit Sauerstoff bildet das Arsen zwei Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, welche beide sich als Säuren verhalten, und daher arsenige Säure und Arsensäure genannt werden. Aehnlich verhalten sich auch die Schwefelverbindungen. Mit Chlor und Jod bildet das Arsen Verbindungen, welche sich leicht überdestilliren lassen. Mit Wasserstoff erzeugt es eine starre und eine gasförmige Verbindung *).

*) Alkarsin. Eine arsenhaltige Verbindung ganz eigenthümlicher Art wird erzeugt, wenn gleiche Theile arsenige Säure und essigsäures Kali in einem gläsernen Destillirapparate der trockenen Destillation bei nach und nach bis zum Rothglühen gesteigertem Feuer unterworfen werden, wobei der Recipient mit einem Sicherheitsrohr versehen, und mit einer erkaltenden Mischung umgeben wird. Es entwickeln sich hierbei Kohlensäure und wenig brennbare Gase, es sublimirt Arsen, und in der Vorlage schwimmen auf übergegangenem Arsen zwei Flüssigkeiten, von denen die untere aus einer braunen öartigen Flüssigkeit besteht, welche die eben in Rede stehende Arsenverbindung und ausserdem noch eine andere arsenikhaltige Substanz enthält. Die oberste Schicht ist ein Gemenge von Wasser, Essiggeist und Essigsäure, welches ein wenig von der Arsenverbindung und arsenige Säure aufgelöst enthält. Von 200 Theilen des Gemisches bekommt man, wenn die Vorlage gut abgekühlt war, ungefähr 30 Th. von der schweren Flüssigkeit, deren Entstehung zuerst von *Cadet* beobachtet wurde, daher sie auch den Namen *Cadet's* rauchende Flüssigkeit erhielt. Ihre chemische Constitution ist erst in letzterer Zeit durch *Bunsen* genau ermittelt worden, was mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden war, indem, abgesehen von der grossen Giftigkeit der Substanz selbst, dabei alle Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft vermieden werden muss, gegenfalls Selbstentzündung eintritt. Den durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification über trockenem Aetzkali, Kalk oder Baryt von allen fremden Einnengungen befreite Körper hat *Bunsen*: Alkarsin (in Bezug nämlich auf eine gewisse Analogie, welche seine Zusammensetzung mit der des Alkohols darbietet) genannt. Es ist eine farblose, wasserhelle ätherartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, siedet bei etwa 150°, erstarrt unter - 23° zu weissen seidenglänzenden Schuppen. Der Geruch erinnert an den des Arsenwasserstoffs, ist im höchsten Grade widrig, sein Dampf reizt die Augen zu heftigen Thränen; auf die Haut gebracht, verursacht es heftiges Zucken; der Geschmack ist dem Geruch ähnlich; es wirkt als heftiges Gift. In Wasser ist es wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Bei freiem Zutritte der Luft entzündet es sich von selbst, und brennt mit einer blassen Flamme, weisse dicke Nebel bildend. In einem offenen Gefässe mit Wasser bedeckt, und sich selbst überlassen, verschwindet das Alkarsin nach und nach vollständig, indem es sich unter Absorption von Sauerstoff in arsenige Säure und zwei neue in Wasser lösliche Verbindungen, Alkarsin und Hydrarsin genannt, umwandelt. Die erstere ist fest, krystallisirbar, geruchlos, nicht flüchtig; die zweite ist ein flüssiges, ätherartiges, flüchtiges Product von unerträglichem Geruche.

Die elementare Zusammensetzung des Alkarsins fand *Bunsen* den stöchiometrischen Verhältnissen $C^4H^{12}As^2O$, entsprechend. Die des Alkarsins = $C^4H^{12}As^2O^4$; *Berzelius* betrachtet das Alkarsin als das Oxyd eines dreifach zusammengesetzten Radikals, für welches er den Namen Kakodyl (von *κακὸδῦλος*) vorschlägt, also = $C^4H^{12}As^2 + O$, und das Alkarsin als das Hydrat einer höhern Oxydationsstufe desselben Radikals = $C^4H^{12}As^2 + O^2 + H^2O$. Wenn Alkarsin

§ 156. Das *Arsenwasserstoffgas* erzeugt sich in allen Fällen, wo Wasserstoff im Augenblicke des Freiwerdens mit Arsenik, sowohl metallischem als oxydirtem, zusammentrifft; so z. B., wenn man metallisches Zink und verdünnte Schwefel- oder Salzsäure mit einer arsenige Säure oder Arsensäure haltigen Flüssigkeit in Berührung bringt, oder wenn man arsenhaltiges Zink oder Zinn in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure auflöst. Das sich in allen diesen Fällen entwickelnde Wasserstoffgas enthält Arsenwasserstoffgas eingemengt. Leitet man ein solches Gas durch eine enge Glasröhre, welche an einer Stelle durch eine untergehaltene Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt ist, so wird an dieser Stelle das vorüberstreichende Arsenwasserstoffgas in seine Bestandtheile zerlegt, und das Arsen lagert sich in Gestalt eines grauen metallischen Anfluges oberhalb der erhitzten Stelle ab.

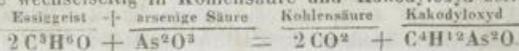
mit Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanwasserstoffsäure destillirt wird, so entstehen Verbindungen, worin der Sauerstoff des Alkarsins durch ein Aequivalent Chlor, Brom u. s. w. ersetzt ist; ein Verhalten, welches allerdings sehr zu Gunsten der Ansicht von *Berzelius* zu sprechen scheint. — Die neueren Versuche von *Bunsen* haben in der That die Richtigkeit dieser Theorie vollkommen ausser Zweifel gesetzt, denn es ist ihm nicht nur gelungen, das Kakodyl ($\text{Kd} = \text{C}^2\text{H}^{12}\text{As}^2$) zu isoliren, sondern auch durch unmittelbare Einwirkung des Sauerstoffs auf dasselbe, sowohl das Oxyd (Alkarsin) als auch die Säure (Alkarsen), und aus dem ersteren durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren die entsprechenden Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod u. s. w. darzustellen.

Das Kakodyl gewann *Bunsen* durch einfache Reduction des Kakodylchlorürs (KdCl^2) mittelst metallischen Zinks. — Es bildet ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum, das dem Kakodyloxyd (Alkarsin) im Aeussern sehr ähnlich ist; es riecht wie dieses und übertrifft es noch an Entzündlichkeit. Ein damit befeuchteter Glasfaden fängt an der Luft augenblicklich Feuer, bei langsamem Luftzutritt stösst die Substanz dicke weisse Nebel aus, und verwandelt sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Kakodyloxyd und Kakodylsäure, jenachdem das Radikal oder der Sauerstoff in Ueberschuss vorhanden ist. — Im Sauerstoff verbrennt es mit blässblauer Farbe, Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bildend.

Der Siedepunkt ist nahe bei $+170^\circ \text{C}$, der Erstarrungspunkt bei -6°C . — Das Kakodyl ist bis jetzt das einzige bekannte Beispiel eines isolirbaren, die Stelle eines Metalls einnehmenden zusammengesetzten Radicals, dessen binäre Verbindungen sich auf directem Wege darstellen lassen.

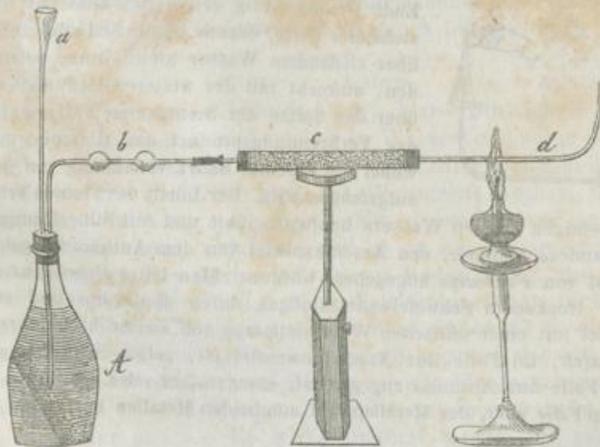
Bunsen macht ausserdem noch darauf aufmerksam, dass die Erzeugung von Kakodyloxyd ein sehr scharfes Erkennungszeichen für arsenige Säure abgeben könne und ein ebenso sicheres als einfaches Mittel darbiete, um bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen Arsen von Antimon zu unterscheiden. Kocht man nämlich den im *Marsh'schen* Apparat erhaltenen Anflug von Arsenik mit etwas lufthaltigem Wasser, bis derselbe aufgelöst ist, und versetzt man die Auflösung mit etwas Kali und Essigsäure, so erhält man nach dem Verdampfen einen Rückstand, der, in einer Glasröhre erhitzt, den furchtbaren Geruch nach Alkarsin verbreitet. Dieser Geruch ändert sich sogleich in den nicht minder charakteristischen des Chlorkakodyls um, wenn man den geglühten Inhalt des Röhrchens mit einigen Tropfen Zinnchlorür erwärmt. Antimonoxyd zeigt diese Erscheinung nicht. Ebenso lässt sich das Kakodyloxyd zur Entdeckung der essigsauren Salze in gemischten Flüssigkeiten benutzen, indem man dieselben mit Kalihydrat und arseniger Säure vermischt, abraucht und glüht. Der Zusatz von Kalihydrat ist nothwendig, weil das Alkarsin nur aus essigsauren Salzen mit alkalischer Basis entsteht.

Die Entstehung des Kakodyloxyds scheint darauf zu beruhen, dass sich 2 MG. des aus dem essigsauren Kali entwickelnden Essiggeistes (vgl. 72) und 1 MG. arseniger Säure wechselseitig in Kohlensäure und Kakodyloxyd zerlegen, nämlich:



Lässt man das arsenhaltige Wasserstoffgas unzersetzt durch die Röhre, deren freies Ende in eine feine Spitze ausgezogen ist, durchstreichen, und zündet es am Ausgangspunkte an, so verbrennt es mit blauer Flamme; hält man nahe an dieser letztern einen weissen Porcellanscherben, so verbrennt in Folge der dadurch bewirkten Abkühlung nur der Wasserstoff, das Arsen lagert sich auf den Scherben ab und erzeugt auf diesem einen schwarzgrauen metallischglänzenden Flecken. Sehr kleine Spuren von Arsenik reichen hin, um diese Reactionen hervorzubringen, und es gründet sich darauf die in neuerer Zeit von *James Marsh* empfohlene Methode, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die An- oder Abwesenheit des Arsens in organischen Gemengen zu ermitteln. Diese Methode würde in der That auch nichts zu wünschen übrig lassen, wenn Arsenik allein ein solches Verhalten zeigte; allein dem ist nicht so, und Antimon verhält sich ganz täuschend ähnlich, wie zuerst *Thomson* und später *Pfaff*, beide unabhängig von einander, bewiesen haben. Ausserdem ist auch noch zu berücksichtigen, dass bei derartigen gerichtlichen chemischen Analysen die Untersuchung selten ausschliesslich blos auf die Ermittlung des Arseniks gerichtet ist; sondern meistens die Ermittlung eines metallischen Giftes überhaupt zum Zwecke hat; und es darf daher in solchen allgemeinen Fällen der Gang, welchen man befolgt, nicht einseitig sein, sondern muss sicher und bestimmt zur Erkennung jedweden metallischen Giftes führen, ohne dass man nöthig habe, ein solches dabei in Anwendung zu bringen.

Sind aber die Fälle specieller Art, handelt es sich z. B. darum, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zink, Zinn auf Arsenik zu prüfen, so bietet allerdings die Methode von *Marsh* das kürzeste Mittel dar, um zum Ziele zu gelangen. Man bringt in das Gefäss *A* eine Stange arsenfreien Zinks, verschliesst das Glas mit einem gut passenden doppelt durchbohrten Pfropfen, durch welchen der Trichter *a* und das Glasrohr *b* durchgesteckt sind; ersterer reicht nahe bis auf den Boden der Flasche, das letztere mündet im Innern sogleich unter dem Pfropfen aus, und ist ausserhalb luftdicht mittelst Cautschuk mit dem Rohre *c*, welches mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefüllt ist, die zur Absorption der Feuchtigkeit bestimmt sind, verbunden. Mit der Chlorcalciumröhre steht das Rohr *d* in Ver-



bindung, es ist aus etwas starkem Glase 8 — 10 Zoll lang, $1\frac{1}{2}$ — 1 Linie weit und am äusseren Ende in eine feine Spitze, deren Oeffnung den Durchmesser 13'

einer gewöhnlichen Stricknadel hat, ausgezogen. Man giesst durch den Trichter das Glas mit der zu prüfenden Säure (die Schwefelsäure muss zu diesem Behufe mit 10 Theilen Wasser, die Salzsäure mit 5 Theilen Wasser, die Phosphorsäure mit gleichviel reiner Salzsäure und 5 Theilen Wasser vorher verdünnt sein), bis etwa 1 Zoll unter dem Pfropfen voll, hält dann die Oeffnung des Rohres *b* mittelst zwei Fingern so lange verschlossen, bis das sich entwickelnde Gas den Trichter nahe voll Flüssigkeit angefüllt hat, öffnet hierauf das Rohr durch Entfernung der Finger, und erhitzt es mittelst einer bereitstehenden brennenden Weingeistlampe an einer Stelle bis zum Glühen.

Enthält nun die der Prüfung unterworfenen saure Flüssigkeit Arsenik, so wird es im Innern des Rohres oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines schwarzgrauen Metallspiegels sich ablagern: das ausströmende Gas wird bei Annäherung eines brennenden Lichtes mit blauer Flamme verbrennen, unter Verbreitung des charakteristischen Knoblauchgeruches; hält man sehr nahe an die Flamme einen kalten

Porcellänscherben, so wird die Flamme dadurch so weit abgekühlt, dass nur der Wasserstoff verbrennt, und das Arsen zum grössten Theil in Gestalt eines schwarzgrauen Anflugs auf den Scherben sich niederschlägt. Um die volle Ueberzeugung zu erlangen, dass der schwarze Anflug wirklich Arsen ist, und von nichts anderem (z. B. Antimon) herrührt, nimmt man einen andern Scherben

(oder eine weisse Untertasse, oder einen Porcellanspatel), lässt einen Tropfen destillirtes Wasser darauf fallen, kehrt den Tropfen nach unten, und hält ihn eine Weile hindurch in einer Entfernung von nahe einem Zoll gegen die Flamme. Das Metall wird unter diesen Verhältnissen oxydirt, und die arsenige Säure von dem Wasser aufgenommen. Lässt man nun daneben einen Tropfen essigsaurer Silberoxydlösung fallen, und vereinigt die Tropfen mittelst eines Glasstabes, so entsteht die bekannte gelbe Trübung (§ 159) von arsenigsaurem Silberoxyd. Da, wenn der Arsenikgehalt sehr gering ist, die Reaction leicht undeutlich und unbestimmt ausfällt, so verbessert man dies leicht auf die Art, dass man ein kleines, am untern

Ende trichterförmig erweitertes Glasrohr von nebenstehender Form, dessen innere Seite durch Ueberhalten über siedendem Wasser gleichförmig befeuchtet worden, aufrecht mit der weiteren Oeffnung nach unten über der Spitze der brennenden Flamme hält, damit das Verbrennungsproduct das Glasrohr durchströme wobei die arsenige Säure vollständig von dem Wasser aufgefangen wird. Der Inhalt des kleinen Trichters wird dann mit einigen Tropfen Wassers herausgespült und mit Silberlösung geprüft*).

Eine andere Methode, den Arsenikspiegel von dem Antimonspiegel zu unterscheiden ist von *Fresenius* angegeben worden: Man leitet einen ganz schwachen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen anwesend ist, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon zugegen ist, orangerotes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber, der Metallspiegel aus beiden Metallen bestanden hat, beide

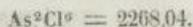
*) Das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Körpern etc. v. *A. Duflos* und *A. Hirsch* 1842.

Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man aber nun durch die Röhre mit dem Schwefelarsen, Schwefelantimon oder mit der Mischung von beiden trockenes Chlorwasserstoffgas ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas längere Zeit darüber streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet Alles aus der Röhre; war endlich Antimon und Arsen gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Chlorantimon, das gelbe Schwefelarsenik bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas Ammoniak in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel getrennt werden*) (vgl. die vorhergehende Anmerkung am Schlusse).

Mit den Metallen bildet das Arsen spröde Legirungen; das ehemals angewandte Weisskupfer (nicht mit dem jetzt üblichen Neusilber oder Argentum zu verwechseln) war eine Legirung aus Kupfer und Arsen, das Schrotblei ist eine Legirung aus Blei und 5 Proc. Arsen.

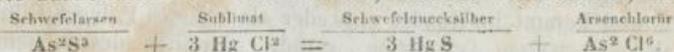
Die arzneilich angewandten arsenikalischen Präparate sind unter nachstehenden Rubriken abgehandelt:

ARSENIUM CHLORATUM.



Synonyme Chloretum arseniosum, Butyrum s. Oleum Arsenici. Chlorure arsenieur, Beurre arsenical. Arseniges Chlorür, Arsenikbutter.

§ 157. *Bereitung und Eigenschaften.* Ein inniges Gemeng aus $1\frac{1}{2}$ Theil gelbem Schwefelarsenik (natürlichem Operment) und 5 Theilen Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) wird in einer Glasretorte von angemessener Grösse, welche in einer Sandkapsel ganz mit Sand bedeckt wird, und deren Hals bis fast in die Wölbung einer Vorlage ausmündet, allmählig bis fast zum Glühen des Kapellenbodens erhitzt. Durch Wechseltausch entsteht Schwefelquecksilber, welches in der Retorte zurückbleibt und Chlorarsenik, welches überdestillirt, nämlich:



Das arsenige Chlorür ist eine farblose, klare Flüssigkeit von beträchtlichem spec. Gewichte, sinkt daher in Wasser und sogar in Schwefelsäure unter, siedet bei 132° , zieht an der Luft Feuchtigkeit an und verbreitet weisse Dämpfe, lässt sich mit Weingeist, Aether, flüchtigen Oelen und wenigem Wasser mischen. Mit vielem Wasser längere Zeit in Berührung, oder damit erwärmt, zerlegt es sich in arsenige Säure, welche in Gestalt eines weissen Pulvers zu Boden fällt, und in Salzsäure; die überstehende Flüssigkeit enthält indess noch mehr Arsen, als ein gleiches Volum Wasser von arseniger Säure zu lösen vermag, so dass demnach eine gewisse Portion Chlorid unzersetzt darin enthalten sein muss. Phosphor und Schwefel lösen sich in dem arsenigen Chlorür in der Wärme in grosser Menge auf und krystallisiren beim Erkalten unverändert wieder aus. — Es wirkt äusserst ätzend und giftig.

*) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von *Fresenius*, 2te Aufl. 1843. S. 105.

ARSENIIUM JODATUM.

As² J^o = 5678,58

Synonyme. Jodetum arseniosum. *Jodure arsenieur.* Arseniges Jodur.
Jodarsen

§ 158. *Bereitung und Eigenschaften.* Man bereitet diese Verbindung, indem man 5½ Th. Jod und 1 Th. feingepulvertes Arsenmetall in einer Porzellankruke innig mischt und das Gefäss im Sandbade bis zum Schmelzen des Inhalts erwärmt und nun erkalten lässt; bei dieser Operation wird die Kruke durch Ueberstürzen einer zweiten bedeckt.

Oder man destillirt ein inniges Gemeng aus 1 Theil gelbem Schwefelarsenik (natürlichem Operment) und 9 Theilen Quecksilberjodid (rothem Jodquecksilber) aus einem passenden Destillirapparate, nämlich



Es bildet eine feste, dunkelpurpurrothe, zuweilen auch ziegelrothe Masse von krystallinischem Bruche, welche von Wasser unter theilweiser Zersetzung aufgelöst wird.

ARSENIIUM OXYDATUM.

Das Arsen liefert mit Sauerstoff, wie schon erwähnt, zwei Verbindungen, die arsenige Säure (Acidum arseniosum) und die Arsenensäure (Acidum arsenicum), worin 1 MG. oder 1 Doppel-Atom Arsen mit 3 und 5 MG. Sauerstoff verbunden sind, und welche beide theils für sich, theils in Form von Salzen (Sales arseniosi oder Arsenites und Sales arsenici oder Arseniates) in arzneiliche Anwendung gekommen sind.

§ 159. *Acidum arseniosum.* Die arsenige Säure (Acide arsenieux), gewöhnlich weisses Arsenik (Arsenicum album) genannt, besteht in 100 Theilen aus 75,81 Arsen und 24,19 Sauerstoff; sie kommt natürlich vor, wird auch künstlich beim Rösten der Arsenikerze erzeugt, und kommt im Handel entweder als weisses Pulver (Giftmehl) oder als eine weisse, glasartige, spröde, zuweilen durchscheinende Masse von muscheligen Bruche (Arsenikglas) vor. Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich als ein weisser geruchloser Rauch, wenn die Säure dabei mit keiner Substanz in Berührung kommt, welche reducirend auf sie einwirken könnte; ist dieses aber der Fall, z. B. wenn sie auf Kohle oder einem Eisenbleche erhitzt wird, so verbreitet sie den für die Erkennung des Arsens so sehr charakteristischen Geruch nach Knoblauch, welchen nur die Dämpfe des regulinischen Arsens entwickeln. Wird ein Körnchen arseniger Säure, dessen Gewicht kaum $\frac{1}{50}$ Gran beträgt, mit etwa der zehnfachen Menge eines Gemisches aus Aetzkalk und klee-sauren Kali und ein wenig Wasser gemengt, das Gemisch scharf getrocknet, und in der an einem Ende verschlossenen Glasröhre

A von geringem Durchmesser vorsichtig von oben nach unten über der Wein-



geistlampe erhitzt: so wird die arsenige Säure durch das sich aus der Kleesäure entwickelnde Kohlenoxydgas zu Metall reducirt, welches sich verflüchtigt und im kälteren Theile der Röhre in Gestalt eines glänzenden dunkeln metallischen Ueberzuges sich condensirt. — Man kann auch nach der Angabe von *Berzelius* folgendermaassen verfahren: Man zieht eine Glasröhre so aus, dass der Durchmesser des ausgezogenen Theils so dick ist, wie der einer sehr starken Stecknadel, und schmilzt die ausgezogene Spitze von etwa $\frac{3}{4}$ —1 Zoll Länge am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenigen Säure, die weniger als $\frac{1}{10}$ Gr.

betragen kann, bringt man nun in die Spitze *a*, und darüber legt man einen ganzen Splitter

Kohle, der in den mit *b c* bezeichneten Theil geschoben wird. Darauf erhitzt man die Glasröhre vorsichtig zwischen *b* und *c*, wo der Kohlen-splitter liegt, und erst, wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze *a*, so dass die Dämpfe der arsenigen Säure über die Kohle streichen müssen; die arsenige Säure wird reducirt, und bildet in dem kälteren Theile der Glasröhre bei *d* einen Spiegel von schwarzem metallischen Arsen. Das Erhitzen geschieht am besten in der blossen Flamme einer Spirituslampe ohne Hilfe des Löthrohrs. Wenn die Menge der arsenigen Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug zwischen *c* und *d*; es ist jedoch leicht, das Sublimat durch die Löthrohrflamme zu einem schmalen Ringe von metallischem Ansehen zusammen zu treiben. Man schneidet nun die Spitze bei *c* ab, und erhitzt die Röhre bei *d* auf einen Augenblick in der Spirituslampe, um sich durch die Entwicklung des knoblauchartigen Geruches zu überzeugen, dass der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsen besteht.

Vom Wasser wird die arsenige Säure nur schwierig und langsam aufgelöst, eine durch anhaltendes Kochen bereitete Auflösung, welche $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts arseniger Säure enthält, behält nach dem Erkalten ungefähr $\frac{1}{10}$ oder 5 Proc. davon zurück, während bei anhaltender kalter Digestion das Wasser kaum $1\frac{1}{2}$ Procent aufzunehmen vermag. Die Auflösung ist farb- und geruchlos; einige Tropfen davon reichen hin, einen merklichen arsenikalischen Geruch zu entwickeln, wenn man sie auf ein weissglühendes Eisenblech fallen lässt; sie röthet nur schwach Lackmuspapier. Auf nassem Wege erkennt man die arsenige Säure in dieser Flüssigkeit am unzweideutigsten durch

Schwefelwasserstoff, wovon sie gelb gefärbt wird. Wird die durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbte Flüssigkeit sich selbst überlassen, so bildet sich nach einigen Stunden, schneller beim Erwärmen, ein flockiger gelber Niederschlag von Schwefelarsen, arseniges Sulfid = $As^2 S^3$. Dieser Niederschlag erscheint sogleich, wenn man zu der Auflösung der arsenigen Säure vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas eine geringe Menge irgend einer starken Säure, am besten Salzsäure, zugesetzt, und er ist dann noch sichtbar, wenn die Auflösung der arsenigen Säure so verdünnt ist, dass die Flüssigkeit nur $\frac{1}{100000}$ Arsenik enthält. Aetzende, kohlen-saure und geschwefelte (Schwefelalkalimetalle) Alkalien lösen den Niederschlag leicht auf, und dies giebt ein leichtes Mittel an

die Hand, ihn von dem einigermaassen ähnlichen zu unterscheiden, welchen Schwefelwasserstoff in cadmiumhaltigen Flüssigkeiten erzeugt, und welcher weder in ätzenden noch in kohlen-sauren Alkalien löslich ist. Auch kann man damit, wie mit der arsenigen Säure, die Reductionsprobe vornehmen, wenn man ihn mit der zehnfachen Menge des Gemisches aus kleesaurem Kali und Aetzkalk mengt, das Gemenge scharf trocknet, und auf die oben angegebene Weise in einer Glasröhre erhitzt. Beträgt der durch Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit bewirkte Niederschlag nur sehr wenig, so sammle man ihn auf einem kleinen Filter, übergiesse das Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit, wodurch das Schwefelarsen aufgelöst wird, lasse die Auflösung in einem Porcellanschälchen eintrocknen, mische den Rückstand mit der reducirenden Mischung aus Kalk und kleesaurem Kali und verfare mit dem Gemenge, wie oben angegeben. — Die Auflösung der arsenigen Säure wird ausserdem noch gefällt durch:

Kalkwasser, wenn es in Ueberschuss zugesetzt wird. Es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher arsenigsaurer Kalk ist, und sowohl in freier Säure, als auch in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen leicht sich auflöst, daher auch in ammoniaksalzhaltigen arsenikalischen Auflösungen nicht gebildet wird.

Salpetersaures Silber, zu dessen Auflösung man so viel Aetzammoniak zusetzt, dass der Anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird, aber nicht mehr. Der Niederschlag, arsenigsaurer Silber, ist eigelb, wird aber allmählig dunkelgrau, ist in freier Säure, freiem Ammoniak, auch in Ammoniaksalzen auflöslich. Eine Auflösung von essigsauerm Silber bringt, ohne vorherigen Zusatz von Ammoniak, denselben Niederschlag hervor. Unter allen Säuren verursacht nur Phosphorsäure unter denselben Verhältnissen eine ähnliche Erscheinung. Beide Niederschläge lassen sich aber leicht folgendermaassen unterscheiden: man digerirt den fraglichen Niederschlag mit stark verdünnter Salzsäure, filtrirt vom Chlorsilber ab, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas in das saure Filtrat — war der eigelbe Niederschlag durch Phosphorsäure hervorgebracht, so bleibt die Flüssigkeit klar, höchstens wird sie nach einiger Zeit milchweiss getrübt; rührte er dagegen von arseniger Säure her, so entsteht in der sauren Flüssigkeit bald oder nach kurzer Zeit eine gelbe Trübung, und ein flockiger Niederschlag lagert sich ab. — Man kann auch den durch Silberlösung bewirkten Niederschlag auf einem Filter sammeln, durch Uebergiessen mit Aetzammoniak auflösen, die Auflösung verdunsten, mit der sehr trocknen Mischung aus kleesaurem Kali und Aetzkalk mengen und in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe vorsichtig erhitzen — man erhält einen Metallspiegel von regulinischem Arsenik, wenn der Niederschlag arsenigsaurer Silber war.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Es entsteht, nachdem man vorher Aetzammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt hat, ein voluminöser zeissiggrüner Niederschlag, welcher arsenigsaurer Kupferoxyd (Scheele's Grün) ist, und sich in Säuren und Alkalien löst.

§ 160. *Saltes arseniosi s. Arseniites*. Mit den oxydirten Basen bildet die arsenige Säure die arsenigsauren Salze, von denen nur

die, welche Kali, Natron oder Ammoniak zur Basis haben, in Wasser leicht löslich sind, daher auch diese arsenigsauren Alkalien in Auflösungen anderer Salze, welche eine andere Basis, als eine von den genannten enthalten, Niederschläge erzeugen, die in Wasser unlösliche Verbindung von arseniger Säure mit den respectiven Basen sind. Solche Salze sind unter andern alle Kalk-, Baryt- und Bittererdsalze, dann alle Blei-, Silber-, Kupfer- und Eisensalze *). Diese Niederschläge sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure löslich, viele auch in Ammoniak und Ammoniaksalzen. Das arsenigsaure Kupfer macht den Hauptbestandtheil mehrerer im Handel vorkommender grünen Farben aus, als des Scheele'schen-, Schweinfurter-, Mitis-, Wiener- und Kirchnerberger Grüns.

In den in Wasser unlöslichen, wie auch in den in Wasser löslichen arsenigsauren Salzen kann das Arsen auf trockenem und auch auf nassem Wege leicht erkannt werden. — Auf trockenem Wege erkennt man das Arsen:

α. durch den Geruch beim Erhitzen einer kleinen Probe des zu prüfenden Körpers mit kleeurem Kali auf der Kohle vor dem Löthrohre;

β. durch die Reduction, wenn man eine kleine Probe des fraglichen Körpers mit dem 10fachen Gewichte von der sehr trocknen Mischung aus kleeurem Kali und Aetzkalk mengt, und das Gemisch wie oben § 159 angegeben behandelt.

In der wässrigen Lösung der arsenigsauren Alkalien bringen Schwefelwasserstoff (nach vorherigem Zusatze von Salzsäure), Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd die im vorhergehenden § beschriebenen Reactionen hervor. Die in Wasser unlöslichen Salze, deren metallische Basis aus mineralsaurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar ist, (die Metalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Erden, und ausserdem Zink, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel,) werden in Salzsäure gelöst, und nun mittelst Schwefelwasserstoff die An- oder Abwesenheit der arsenigen Säure ermittelt. Gehört jedoch die metallische Basis zu den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Auflösung fällbaren, so wird die mittelst Salzsäure bewirkte Lösung mit Aetzammoniak übersättigt, darauf ohne Rücksicht auf den etwa entstandenen Niederschlag Schwefelwasserstoff bis zur Neutralisation eingeleitet, die Flüssigkeit von dem etwaigen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat nun abermals mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt.

α. es erfolgt kein Niederschlag und die Flüssigkeit erscheint nur weisslich getrübt durch ausgeschiedenen Schwefel — in solchem Falle hat man es mit keinem arsenhaltigen Körper, folglich auch mit keinem arsenigsauren Salze zu thun.

β. es erfolgt ein gelber Niederschlag, welcher in kohlenurem

*) Die Eigenschaft der arsenigen Säure, mit Eisenoxyd eine unlösliche Verbindung einzugehen, hat in neuerer Zeit Veranlassung gegeben, diesen an und für sich im ungelösten Zustande therapeutisch indifferenten Körper als Gegengift bei Arsenik-Vergiftungen anzuwenden, was sich auch vielseitig als bewährt erwiesen (§ 302).

Ammoniak leicht löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist — so besteht derselbe aus Schwefelarsenik.

Von den arsenigsauren Salzen sind das arsenigsaure Kali und das arsenigsaure Natron, beide in aufgelöster Form, das erstere unter dem Namen Solutio arsenicalis *Fowleri* das zweite als Aqua arsenicalis *Hartlesii* als Arzneimittel in Anwendung.

1. Solutio arsenicalis *Fowleri*.

Synonyme Kali arseniosum solutum, Liquor Arsenici alkalinus, Arseniis kalicus s. potassicus solutus, *Liqueur arsenicale de Fowler*, *Fowler's* Arseniksolution.

Bereitung und chemisches Verhalten. Dieses Präparat wird gewonnen durch Digestion gleicher Quantitäten reiner arseniger Säure und kohlen sauren Kali's mit einer gewissen Quantität Wasser, deren Grösse in den verschiedenen Dispensatorien verschieden ist, und einem kleinen Zusatz von campherhaltigem Angelikaspiritus, oder Lavendelspiritus nach dem Pariser und Londoner Codex.

Die preussische, sächsische und hessische Pharmacopöe verordnen 1 Gewichtstheil arseniger Säure auf 90 Gewichtstheilen von der gesammten Flüssigkeit. Nach Vorschrift der hamburgers, schleswig-holsteinischen sowie auch der londoner und amerikanischen Pharmacopöe soll hingegen der Gehalt der *Fowler'schen* Solution an arseniger Säure $\frac{1}{20}$, nach der pariser $\frac{1}{40}$, nach der schwedischen $\frac{1}{60}$, nach *Guibourt's* *Traité de Pharmacie* $\frac{1}{44}$ betragen. Die bairische Pharmacopöe schreibt ebenfalls, wie die pariser, $\frac{1}{60}$ arseniger Säure vor, weicht aber von allen übrigen darin ab, dass sie keinen aromatisch-geistigen Zusatz verordnet.

Die *Fowler'sche* Arseniksolution wird, wie im Obigen bereits angedeutet, durch erdige und metallische Salze zersetzt, nicht aber durch frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (Liquor Ferri oxydati hydratici), denn letzteres ist unvermögend, die arsenige Säure dem Alkali zu entziehen, um damit unlösliches arsenigsaures Eisenoxyd zu bilden. Man muss daher als Gegenmittel bei Vergiftung mit *Fowler'scher* Solution, die in § 299. beschriebene essigsaure Eisenoxydlösung anwenden, wovon eine Unze hinreicht, um 5 Gran arseniger Säure in Form von unlöslichem arsenigsaurem Eisenoxyd auszufällen.

Erkennung und Prüfung. Man erkennt die Arseniksolution an dem gelben flockigen Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin hervorbringt, nachdem sie vorher durch einige Tropfen Salzsäure angesäuert worden ist, und an der gelben Fällung durch Silbersolution ohne vorherige Ansäuerung. — Die gute Beschaffenheit des Mittels wird bedingt durch einen der Vorschrift genau entsprechenden Gehalt an Arsenik, was sich daraus ergibt, dass die einem Grane arseniger Säure entsprechende Menge von der Solution durch 52 Grane einer Auflösung von salpetersaurem Silber, worin in 100 Theilen $6\frac{1}{2}$ Theil Silbersalz enthalten sind, so vollständig ausgefällt wird, dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch einen neuen Zusatz von der Silbersolution keine weitere gelbe Trübung erleidet. — Das Gegentheil verräth einen grösseren Gehalt an Arsenik als gesetzlich vorgeschrieben.

2. Aqua arsenicalis *Hartlesii*.

Synonyme. Solutio Natri arseniosi s. Sodae arseniosae, Arseniis natrius s. sodicus solutus, *Eau arsenicale d'Hartles*, *Solution d'Arseuite de Sonde* *Hartles's* arsenikalisches Wasser, arsenigsaure Natronsolution.

Bereitung und Eigenschaften. 30 Grane arsenige Säure werden mit eben soviel rockenem kohlen saurem Natron und 6 Unzen destillirtem Wasser digerirt und

nach geschweuer Auflösung so viel Zimmtwasser zugesetzt, dass das Ganze 8 Unzen beträgt. Die Flüssigkeit enthält $\frac{1}{128}$ arsenige Säure.

In Bezug auf chemisches Verhalten und Erkennung gilt davon dasselbe, als von dem vorhergehenden Mittel.

§ 161. *Acidum arsenicum*. Die Arsensäure (Acide arsénique) ist die Verbindung von Arsen mit der grössten Menge Sauerstoff, sie enthält nämlich in 100 Theilen 65,28 Arsen und 34,72 Sauerstoff; sie wird erhalten indem man in einer geräumigen Porzellanschale 8 Theile gepulverte arsenige Säure mit 4 Theilen Salzsäure von 1,12 übergiesst, im Sandbade erhitzt und nun allmähig 24 Theile Salpetersäure von 1,20 zusetzt. Die Auflösung wird concentrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Die trockne Masse zerfliesst mit etwas Wasser übergossen nach einigen Tagen zu einer syrupdicken, farb- und geruchlosen Flüssigkeit. Diese wässrige Auflösung reagirt stark sauer und entwickelt auf weissglühendes Eisenblech oder auf glühende Kohle getropft den dem Arsen eigenthümlichen Knoblauchgeruch. — Auf nassem Wege sind ausserdem noch für die Arsensäure die besten Erkennungsmittel:

Schwefelwasserstoff, es bringt darin einen blassgelben Niederschlag von Schwefelarsenik (Arsensulfid = As^2S^5) hervor. Wenn die wässrige Auflösung der Arsensäure sehr verdünnt ist, so zeigt sich der eben erwähnte Niederschlag erst nach mehren Stunden, schneller aber wenn man die mit Schwefelwasserstoff angeschwängerte Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, oder wenn man die Arsensäure vorher durch schwefelige Säure zu arseniger Säure reducirt hat, in welchem letzteren Falle aber der Niederschlag arseniges Sulfid (= As^2S^3) ist. Der Niederschlag zeigt genau dasselbe Verhalten, welches S. 199 näher beschrieben worden ist.

Kalkwasser im Ueberschuss. Der weisse Niederschlag (arsensaurer Kalk = CaOAs^2O^5) ist in freier Säure so wie in Ammoniaksalzen auflöslich.

Essigsäures oder salpetersäures Silberoxyd, zu dessen Auflösung man soviel Aetzammoniak zugesetzt hat, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Der Niederschlag (arsensaures Silberoxyd = AgOAs^2O^5) ist braunroth und wird von freier Säure und Aetzammoniak aufgelöst.

Schwefelsäures Kupferoxyd-Ammoniak. Der Niederschlag (arsensaures Kupferoxyd = CuOAs^2O^5) ist blassgrünlich blau, in Säuren und Alkalien löslich.

§ 162. *Saltes arsenici s. Arseniates*. Aus der Vereinigung der Arsensäure mit den oxydirten Basen gehen die arsensauren Salze hervor, von denen bei Abwesenheit von überschüssiger Säure nur diejenigen in Wasser löslich sind, welche Kali, Natron und Ammoniak zur Basis haben, daher die Auflösungen dieser letzteren auch durch alle Salze gefällt werden, welche eine alkalische Erde, eigentliche Erde, oder irgend ein basisches Schwermetall zur Grundlage haben. — Man erkennt die arsensauren Salze, sowohl die in Wasser löslichen als auch die unlöslichen, auf trockenem und auch auf nassem Wege ganz in derselben Weise, wie die arsenigsauren. Die Reactio-

nen sind dieselben, ausgenommen, dass der Silber Niederschlag nicht eigleb, sondern braunroth, der Kupfer Niederschlag nicht zeisiggrün, sondern blassgrünlichblau erscheint, wie schon im Vorhergehenden angegeben ist.

Von arsensauren Salzen sind das arsensaure Natron (Aqua arsenicalis *Pearsonii*) das arsensaure Ammoniak (Aqua arsenicalis *Bietii*) beide in aufgelöster Form, und das arsensaure Eisenoxyd-oxydul (Ferrum arsenicum oxydulatum) als Heilmittel in Anwendung gekommen, daher das Wesentliche in Bezug auf ihre Bereitung u. s. w. hier nachfolgt.

1. Aqua arsenicalis *Bietii*.

Synonyme. Solutio s. Liquor Ammonii arsenici s. Arseniatis ammoniaci, Ammonium arsenicum solutum, Arsenias ammoniacus solutus. Eau arsenicale de Biette, Solution d'arseniate ammoniacque Bietti's arsenikalische Tropfen, arsensaure Ammoniaklösung.

Bereitung und Eigenschaften. Man bereitet sich zuerst arsensaures Ammoniak, indem man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Arsensäure so lange concentrirte Aetzammoniakflüssigkeit unter Umrühren zusetzt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt, das Ganze dann klar abfiltrirt und das Filtrat in einer wohlbedeckten flachen Porzellschale an einem lauwarmen Orte der freiwilligen Verdampfung überlässt. Nach einigen Tagen werden sich schöne grosse Krystalle von neutralem arsensauren Ammoniak ($H^2O \ 2 \ N^2H^3O + As^2O^5$), deren Form ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis ist, gebildet haben; sie werden zwischen Fliesspapier getrocknet und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt, da sie sonst Ammoniak verlieren und in saures arsensaures Ammoniak übergehen. Behufs der Darstellung der obigen arsenikalischen Solution wird ein Gran von diesem Salze, welches in 100 Theilen 65,26 Arsensäure enthält, in einer Unze destillirten Wassers aufgelöst. Der Arsengehalt derselben ist also nahe $\frac{1}{80}$.

2. Aqua arsenicalis *Pearsonii*.

Synonyme. Solutio Natri arsenici s. Arseniatis natrici s. sodici, Aqua natri arseniati, Arsenias natricus s. sodicus solutus. Solution ou Liqueur arsenicale de Pearson, Solution d'arseniate de Soude. Pearson's arsenikalische Tropfen, arsensaure Natronlösung.

Bereitung. Eine verdünnte wässrige Lösung von Arsensäure wird mit aufgelöstem kohlen sauren Natron bis zum geringen Ueberschuss versetzt und die Auflösung hierauf zur Krystallisation verdampft. Die erhaltenen Krystalle ($H^2O \ 2 \ NaO + As^2O^5 + 24 \ H^2O$) lässt man in warmer Luft zu Pulver zerfallen und bewahrt dieses in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Ein Gran davon giebt mit einer Unze destillirten Wassers die Aqua arsenicalis, worin nahe $\frac{1}{100}$ Arsen enthalten ist.

3. Ferrum arsenicum.

Synonyme. Ferrum arsenicum oxydulato-oxydatum, Arsenias ferrico-ferrosus. Arseniate ou Sousarseniate ferreux. Basisch-arsensaures Eisenoxyd-oxydul.

Bereitung. Man setzt zu einer verdünnten Lösung von neutralem Eisenchlorür aufgelöstes neutrales arsensaures Natron oder Ammoniak so lange, als noch dadurch eine Trübung verursacht wird. Der Niederschlag ist arsensaures Eisenoxydul ($2 \ FeO + As^2O^5$), welches an der Luft allmählig eine schmutzig grüne Farbe annimmt.

indem es durch Absorption von Sauerstoff in ein basisches Oxyd-oxydulsalz übergeht, dem jene Farbe eigenthümlich ist. Dieselbe Verbindung kommt krystallisirt im Mineralreich vor und führt den Namen *Skorodit*, wegen des knoblauchartigen Geruchs, den dieselbe beim Erhitzen auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme ausstösst. *Berzelius* giebt dafür die Formel $(2 \text{FeO} + \text{As}^2\text{O}^5) + (2 \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{As}^2\text{O}^5 + 12 \text{H}^2\text{O})$.

ARSENIIUM SULFURATUM.

§ 163. Die in den Officinen und im Handel unter den Namen *rothes* und *gelbes Arsenik* (*Arsenicum rubrum et flavum*) vorkommenden arsenikalischen Körper sind Verbindungen von Arsen mit Schwefel in verschiedenen Verhältnissen, enthalten aber auch zuweilen, wenn sie künstlich dargestellt werden, arsenige Säure beigemengt.

Das rothe Schwefelarsenik (*Sandarach*, *Rubinschwefel*) führt bei den Mineralogen den Namen *Realgar* und wird auch auf den Hüttenwerken durch Destillation des harten Arsenikkieses künstlich dargestellt. Das natürliche ist krystallisirt in gelbrothen durchscheinenden Krystallen, das künstliche bildet eine rubinrothe, durchsichtige oder auch nur durchscheinende glasige Masse, von glänzendem muscheligen Bruch. Es besteht aus gleichen Atomen Arsen und Schwefel (As^2S^2) und stellt daher eine Schwefelungsstufe des Arsens dar, wofür keine entsprechende Oxydationsstufe bekannt ist, zeigt aber ebenfalls das Verhalten einer Sulfoäure, daher die systematische Bezeichnung *unterarseniges Sulfid* (*Sulfidum hypoarseniosum*).

Das gelbe Schwefelarsenik (*Rauschgelb*) wird von den Mineralogen und auch im Handel *Operment* (*Auri pigmentum*) genannt; es ist die der arsenigen Säure entsprechende, ebenfalls als Säure sich charakterisirende Schwefelungsstufe des Arsens, daher der systematische Name *arseniges Sulfid* (*Sulfidum arseniosum* = As^2S^3) und entsteht bei der Zersetzung von aufgelöster arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff, ebenso auch beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit arseniger Säure, wobei jedoch immer ein arsenige Säure haltiges Product gewonnen wird. Das natürliche Operment bildet blättrige, sehr spaltbare, glänzende durchscheinende Massen von schön goldgelber Farbe.

Beide eben beschriebene Schwefelverbindungen des Arsens sind beim Erhitzen leicht schmelzbar und flüchtig, verbrennen aber bei Luftzutritt zu schwefeliger und arseniger Säure, sie werden nur von Königswasser, nicht von Salzsäure vollständig aufgelöst; von Aetzkalklauge wird die letztere vollständig unter wechselseitiger Zersetzung zu arsenigsaurem Kali und arsenischweifeligem Schwefelkalium, die erstere unvollständig mit Hinterlassung eines schwärzlichbraunen Rückstandes (As^1^2S) aufgelöst. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich. Die künstlich, gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von weissem Arsenik und Schwefel, bereiteten Producte enthalten, wie bereits mehrfach erwähnt, stets etwas arsenige Säure eingemengt, treten daher, mit Wasser behandelt, solchem arsenige Säure ab, und wirken nicht minder giftig als diese. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung

gebracht, entwickeln sie Arsenwasserstoffgas haltiges Wasserstoffgas, was mit den natürlichen Verbindungen nicht der Fall ist.

Man erkennt das rothe und gelbe Schwefelarsenik am leichtesten auf trockenem Wege: nämlich:

a. in einer schmalen an einem Ende verschlossenen Glasröhre über der Weingeistlampe gelinde erhitzt, schmelzen beide zu einer rubinrothen Flüssigkeit, geben einen gelben Rauch und sublimiren als ein durchsichtiger, rother oder gelber Beschlag;

β. mit der 10—20fachen Menge von der reducirenden Mischung aus gleichen Theilen klee-sauren Kali's und Aetzkalk gemischt, und in einer schmalen an einem Ende verschlossenen Glasröhre nach und nach von oben herab der Löthrohrflamme ausgesetzt, wobei man das Röhrchen am oberen Ende mittelst eines umwickelten Papierstreifens in schräger Lage hält, liefern beide oberhalb der erhitzten Stelle einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Arsen.

ATROPIUM.

Synonyme. Atropina. Atropine. Atropin.

§ 164. *Vorkommen und Bereitung.* Mit diesem Namen hat man den in den Blättern und Wurzeln von *Atropa Belladonna* enthaltenen giftigen alkalischen Grundstoff bezeichnet, welcher daraus durch eine etwas umständliche Operation isolirt werden kann. Die Darstellung geschieht am besten aus der Wurzel; Man befolgt zu diesem Behufe folgendes Verfahren: 24 Theile trockener Belladonnawurzeln werden höchst fein gepulvert, mit 60 Theilen Weingeist von 86—90 Procent mehrere Tage digerirt, stark ausgepresst, diess nochmals mit einer gleichen Menge desselben Weingeistes wiederholt, die vereinigten und filtrirten Tincturen mit 1 Theil pulverig trockenem Kalkhydrat durch Anreiben hinreichend vermengt, während 24 Stunden öfters geschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure tropfenweise bis zum geringen Ueberschuss versetzt, die vom entstandenen Gyps abgeschiedene Flüssigkeit in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas mehr abdestillirt, der Rückstand mit 6—8 Theilen reinen Wassers verdünnt, und das Ganze sehr gelinde bis zur Verdunstung allen Weingeistes erwärmt, die rückständige, durch Filtriren nöthigenfalls geklärte, und bis auf $3\frac{1}{2}$ bis 2 Theile vorsichtig eingeengte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlen-saurem Kali, am besten in flachen Gefäßen, tropfenweis und unter gelindem Umrühren der Flüssigkeit so lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt wird, und nun einige Stunden in Ruhe gelassen, um vorweg ein gelbliches Harz abzuscheiden, welches der geistigen Lösung ein schillerndes Ansehen ertheilt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist, die abgegossene Flüssigkeit wird noch weiter mit aufgelöstem kohlen-saurem Kali versetzt, so lange sie noch getrübt wird, dann sich selbst überlassen. Nach 12 bis 24 Stunden ist die Mischung gallertartig geworden, und zeigt nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weisse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Umrühren sinkt die Masse zusammen, sie wird

auf ein Filter gegeben, der Inhalt des Filters durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt, dann mit Wasser zu einem Teige zerrieben, abermals durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier isolirt, getrocknet, in seinem fünffachen Gewichte Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt, in ihr 6–8faches Volum reines Wasser ausgegossen und der überflüssige Weingeist verdunstet. Nach 12–24 Stunden findet sich das Atropin, bei einem richtigen Verhältnisse der geistigen Lösung zu dem Wasser, hüschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erscheint es schmutziger und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspülen mit wenigem Wasser wird es auf Fliesspapier gelegt und getrocknet. Die erhaltenen Krystalle noch einmal in dieser Weisse mit Alkohol und Wasser behandelt geben ein fast weisses und regelmässig krystallisirtes Alkaloid. — 12 Unzen Belladonnawurzeln geben nur eine Ausbeute von etwa 20 Gran reinem Atropin.

§ 165. *Eigenschaften.* Das reine Atropin erscheint entweder krystallisirt dem schwefelsauren Chinin ähnlich, oder in Gestalt einer durchsichtigen, farb- und formlosen Masse; es ist geruchlos, von höchst widerlich bitterm und etwas scharfen Geschmack, mit lang anhaltendem gleichsam metallischen Nebengeschmack, es ist luftbeständig, schmilzt in gelinder Wärme, ohne sich zu verflüchtigen, weiter erhitzt wird es zersetzt. Es ist in Wasser wenig löslich, leichter in Aether und besonders leicht in absolutem Alkohol. Mit den Säuren bildet es leicht lösliche Salze, deren wässrige Lösung, so wie die des reinen Atropins selbst, durch Jodtinktur kermesbraun, durch Gallustinktur weiss, durch Goldlösung citrongelb und durch Platinchlorid isabellfarben gefällt wird.

Das Atropin vereinigt in ausgezeichnetem Grade die giftigen Eigenschaften der Belladonna, und verursacht, aufs Auge gebracht, eine starke Erweiterung der Pupille.

AURUM.

Au. = 1243,01.

Synonyme. Sol. Or. Gold.

§ 166. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Gold kommt im Mineralreich nur gediegen vor und zwar sowohl in selbstständigen grössern oder kleineren Massen, als auch eingesprengt in älteren und neueren Gebirgsarten. Das gediegene Gold ist indess meistens mehr oder weniger silberhaltig. Das sogenannte Schrifterz ist eine silberhaltige Legirung von Gold mit Tellur. Chemisch-reines Gold stellt man aus kupferhaltigem (Louisd'or) oder aus silberhaltigen (Dukaten) Golde dar durch Auflösen desselben in einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser), Eindampfen der Auflösung, um die überschüssige Säure zu entfernen, Wiederauflösen in Wasser und Vermischen der Flüssigkeit mit einer Auflösung von Eisenchlorür. Das Gold wird reducirt und scheidet sich metallisch als ein braunes Pulver aus, während das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeht. Das fein zertheilte Gold wird in einem Filter von geglättetem Filtrirpapier ge-

sammelt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, sodann mit reinem Wasser ausgewaschen und endlich getrocknet. Es stellt in diesem Zustande das *Aurum divisum* s. *Pulvis Auri* dar. Will man es in zusammenhängenden Stücken haben, so wird es mit Borax und Salpeter in einem Tiegel geschmolzen.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche an der Luft keine Veränderung erleidet, besitzt ein spec. Gew. = 19,5, ist weich, sehr geschmeidig und unter allen Metallen am dehnbarsten. Es schmilzt noch weit schwerer als Silber und Kupfer, aber leichter als Platin; sein MG. ist = $Au^2 = 2486,02$. Es wird weder von Schwefelsäure, noch von Salz- und Salpetersäure aufgenommen, wohl aber von einem Gemenge dieser beiden letzteren, welches daher auch den Namen Königswasser, Goldscheidewasser führt. Das eigentliche Lösungsmittel des Goldes in diesem Gemeng ist Chlor, welches durch Einwirkung der Salpetersäure aus der Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) entbunden wird. Das Gold ist in dieser Auflösung als Goldchlorid enthalten. An der Luft bleibt das Gold bei jeder Temperatur unverändert, und verbindet sich unmittelbar unter keinen Verhältnissen mit Sauerstoff, mittelbar können jedoch zwei bestimmte Sauerstoffverbindungen desselben hergestellt werden (vgl. u.), welche indess beide keine basischen Eigenschaften besitzen.

Das regulinische Gold wird in der Heilkunde im Zustande von Blattgold (*Aurum foliatum*), theils zum Ueberziehen der Pillen, theils als Beimengung zu gewissen Magistralpulvern angewandt und muss zu diesem Behufe frei von Kupfer sein. Auch das fein zertheilte Gold (*Aurum divisum*) ist als Heilmittel in Anwendung gekommen und wird zu diesem Behufe wie oben angegeben dargestellt. — Nach Vorschrift der französischen Pharmacopöe soll das Goldpulver durch inniges Verreiben von Blattgold mit schwefelsaurem Kali und nachheriges Auswaschen des Kalisalzes bereitet werden.

§ 167. *Erkennung und Prüfung.* Man erkennt das Gold an der Farbe und an der Unlöslichkeit in reiner Salpetersäure. — Die Abwesenheit des Kupfers wird erkannt, wenn man das zu untersuchende Gold in einer Mischung aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Theilen Salzsäure löst, wobei gewöhnlich etwas Chlorsilber zurückbleibt, die Auflösung eindampft, um die überschüssige Säure zu verjagen, dann mit etwas reinem Wasser aufnimmt, und mit einem Zusatze von Klee säure erwärmt, wodurch alles Gold unter Entwicklung von Kohlensäuregas metallisch in feinen gelben Lamellen abgeschieden wird; die vom Golde getrennte Flüssigkeit darf nun durch Schwefelwasserstoffgas weder vor noch nach der Neutralisation mit Ammoniak irgend eine Trübung erleiden, gegenfalls sind fremde Metalle vorhanden.

§ 168. *Verhalten der Goldlösung gegen Reagentien.* Die Auflösung des Goldes in Königswasser (Goldchlorid) zeigt gegen gewisse Reagentien nachstehendes charakteristisches Verhalten:

Kaustische fixe Alkalien bewirken in Goldlösungen beim vorsichtigen Zumischen einen hellgelben Niederschlag (Goldoxydkali), welcher sich im überschüssigen Alkali wieder auflöst; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung etwas grünlich, und es setzt sich dann ein unbedeutender Niederschlag ab, welcher fein zertheiltes metallisches Gold

ist, dessen Reduction durch die in der Auflösung des Alkalis enthaltene kleine Menge organischer Materien verursacht wird.

Kohlensaure fixe Alkalien sind ohne Wirkung.

Aetzendes und kohlen-saures Ammoniak veranlassen einen gelben Niederschlag, welcher eine Verbindung von Goldoxyd mit Ammoniak und Wasser (Ammoniumoxyd) ist, in früheren Zeiten als Arzneimittel angewandt wurde und Knallgold (Aurum fulminans) genannt wird, wegen seiner Eigenschaft mit starkem Knall zu detoniren, wenn es bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt oder heftig gerieben wird.

Schwefelwasserstoff und *Schwefelammonium* bewirken einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelgold der im überschüssigen Schwefelammonium löslich ist. — Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldauflösung, so wird das Gold metallisch wiederhergestellt; überhaupt wird die Reduction des Goldes aus seiner Auflösung durch viele Körper sehr leicht bewirkt und hierauf muss besonders bei der medicinischen Anwendung des Goldes Rücksicht genommen werden. — Solche reducirende Wirkung bringen unter anderen hervor: Kohle, Phosphor, Metalle, vegetabilische Säuren und deren Salze, Alkaloide, Tinkturen und Extrakte, besonders unter gleichzeitigem Einfluss von Wärme und Licht, ferner Eisen-, Zinn- und Quecksilberoxydulsalze. Am ausgezeichnetesten ist aber die Wirkung des Zinnesquioxides, worauf dessen Anwendung als Erkennungsmittel des Goldes in einer Flüssigkeit beruht. Eine Zinnauflösung nämlich, welche Zinnoxidul und Zinnoxid enthält, bringt in sehr verdünnten Auflösungen des Goldes eine purpurrothe Färbung hervor, und allmählig sammelt sich ein brauner Niederschlag, welcher unter dem Namen Cassiuspurpur (Purpura Cassii, Aurum stannatum*) bekannt ist, und aus Gold und Zinn in einem noch nicht genau ausgemittelten Verbindungszustande besteht. Die Oberhaut und andere thierische und vegetabilische Theile werden von der Goldlösung ebenfalls purpurn gefärbt. —

*) Der Goldpurpur wird am schönsten erhalten, wenn man 10 Theile geraspelttes reines Zinn in der Siedehitze in der hinreichenden Menge reiner Salzsäure auflöst, die Auflösung in 2 Portionen theilt, die eine Portion in eine Flasche mit dichtschiessendem Stöpsel giesst, die andere aber in einem flachen, gegen Staub geschützten Gefäss dem Zutritte der Luft so lange aussetzt, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen verdünnte Goldlösung ungetrübt lässt. Wenn der Zeitpunkt eingetreten ist, wird die in dem verschlossenen Glase befindliche Zinnchlorürlösung zugemischt. Andererseits löst man 8 Theile reines Gold in Königswasser auf, versetzt die Lösung mit 8 Theilen Kochsalz, lässt zur Trockne verdunsten und löst den Rückstand, dessen Ueberschuss an Säure verjagt ist, in 200 mal so viel Wasser auf, als der Goldgehalt beträgt. Man giesst die abgelagerte Flüssigkeit in ein Becherglas klar ab und giesst nun unter fortwährendem Umrühren und in einem Strahle die Zinnsequichlorürlösung, nachdem man sie vorher ebenfalls stark verdünnt hat, hinein. Man bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und stellt es ruhig zur Ablagerung, welche sehr langsam erfolgt, bei Seite, worauf man filtrirt. Der auf diese Art gewonnene Goldpurpur ist in Aetzammoniak mit gleicher Farbe löslich und scheint seiner Zusammensetzung nach zinnsaures Goldoxydul ($Au^2O \cdot 4 SnO^2$) zu sein.

AURUM CHLORATUM.

§ 169. Das Gold vereinigt sich mit Chlor zu Goldchlorid (Chloridum auricum = Au^2Cl^6) und Goldchlorür (Chloretum aurosum = Au^2Cl^2). Keine von beiden Verbindungen ist für sich allein officinell, wohl aber Verbindungen des ersteren mit Chlorwasserstoff (Aurum chloratum acidum) und mit Chlornatron (Aurum muriaticum natronatum).

I. Aurum chloratum acidum.

Synonyme. Aurum muriaticum purum s. acidum, Chlorhydras auricus. *Muriate* ou *Hydrochlorate d'or*. Salzsäures oder chlorwasserstoffsäures Chlorgold, Kochsalzfreies salzsäures Gold.

§ 170. *Bereitung und Eigenschaften.* Dukatengold (Gold mit sehr geringem Silbergehalte) wird in einem kleinen Kolben mit dem achtfachen Gewichte einer Mischung aus 3 Theilen officineller reiner Salzsäure und 1 Theil officineller reiner Salpetersäure in gelinder Wärme digerirt, die goldgelbe Flüssigkeit von dem wenigen gleichzeitig gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe verdunstet, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einen kalten Körper gebracht, krystallinisch erstarrt. Man nimmt hierauf das Schälchen vom Feuer und rührt den Inhalt kalt, wobei das Ganze zu einer goldgelben aus kleinen nadel förmigen Krystallen bestehenden Salzmasse erstarrt, welche eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoff ist = $\text{Au}^2\text{Cl}^6 + 3\text{H}^2\text{Cl}^2$. Lässt man diese Krystalle von Neuem schmelzen und dampft so lange ab, bis sich Chlor zu entwickeln anfängt, so ist aller Chlorwasserstoff entwichen und die schmelzende Masse enthält nun bloss Goldchlorid, welches beim Erkalten zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse erstarrt, die an der Luft zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zerfließt. Wird die Erhitzung des schmelzenden Goldchlorid's bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns gesteigert, und dabei so lange erhalten, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, so ist es nun in Goldchlorür verwandelt, welches gelblich weiss erscheint und in kaltem Wasser unlöslich ist, doch wird es davon allmähig in Gold und Goldchlorid zerlegt; kochendes Wasser bewirkt diese Zerlegung sogleich.

Das chlorwasserstoffsäure Chlorgold ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und zerfließt sogar in feuchter Luft. Wird die wässrige Lösung mit Aether digerirt, so nimmt dieser das Goldchlorid zum Theil auf; die gelbgefärbte ätherische Flüssigkeit schwimmt dann auf der fast entfärbten wässrigen Flüssigkeit, welche die Chlorwasserstoffsäure aufgenommen hat.

§ 171. *Erkennung und Prüfung.* Das chlorwasserstoffsäure Chlorgold verhält sich gegen Reagentien genau so, wie in § 168. von der Goldauflösung angegeben ist, und kann an diesem Verhalten leicht erkannt werden.

Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

- a. aus der vollständigen Auflöslichkeit in absolutem Alkohol;
- b. aus der vollständigen Entfärbung der wässrigen Lösung beim Erwärmen mit etwas Kleesäure, so dass die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit, weder vor, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung oder Trübung erleidet.

II. Aurum chloratum natronatum.

Synonyme. Aurum muriaticum Ph. Bor., Aurum muriaticum natronatum. *Muriate d'Or et de Soude* Kochsalzhaltiges salzsaures Gold.

§ 172. *Bereitung und verschiedene Arten desselben.* Wird zu einer Goldauflösung so viel reines Kochsalz zugesetzt, dass davon 3 Theile auf 10 Theile metallischen Golds kommen, und das Ganze langsam verdunstet, so schießt ein goldgelbes Salz in langen prismatischen Krystallen an, welche eine wasserhaltige Verbindung von Goldchlorid mit Chlornatrium = $\text{Na Cl}^2 + \text{Au}^2 \text{Cl}^6 + 4 \text{H}^2\text{O}$ (14,68 Chlornatrium, 76,32 Chlorgold und 9 Wasser) also Chlorauras natricus sind, sich in Wasser und Weingeist lösen und in trockner Luft unverändert bleiben. Aether zieht daraus das Chlorgold aus und lässt das Chlornatrium zurück. Dieses Präparat ist das von *Figuiér* und *Chrestien* als Arzneimittel empfohlene Goldsalz und führt als solches den Namen *Figuiér's* Goldsalz (Aurum muriaticum natronatum crystallisatum s. Sal Auri *Figuiéri*). — Das Aurum muriaticum Ph. Bor. (Aurum muriaticum natronatum inspissatum, Sal Auri *de Gozzi*) ist ein Gemeng aus letzterem Salz und überschüssigem Kochsalz, denn es enthält auf 6 Theile metallischen Goldes oder 10 Theile reinen salzsauren Goldes 10 Theile Kochsalz. Es ist daher in Aether und absolutem Alcohol nicht vollkommen löslich. — Der *Murias Auri et Sodae* Ph. Austr. enthält auf einen Theil reinen salzsauren Goldes 10 Theile Kochsalz, ist also nur $\frac{1}{10}$ so stark, als das Präparat der preussischen Pharmacopöe. Das Präparat des Hamburger Codex, der hannöverschen, sächsischen und schleswigschen Pharmacopöen kommt mit dem preussischen überein; die kurhessische Pharmacopöe schreibt auf 10 Theile Gold 9 Theile Kochsalz vor, und es enthält somit dieses Präparat nahe $\frac{1}{3}$ mehr Gold, als das vorhergehende.

§ 173. *Erkennung und Prüfung.* Das kochsalzhaltige Chlorgold kann rücksichtlich des Goldgehaltes an denselben Erscheinungen erkannt werden, durch welche das Gold im aufgelösten Zustande sich charakterisirt (vgl. § 168.) — Die gute Beschaffenheit ergibt sich:

a. aus einem die gesetzliche Menge nicht übersteigenden Kochsalzgehalte, was man daran erkennt, das absoluter Alcohol oder Aether nicht mehr als die Hälfte ungelöst zurücklässt.

b. aus der vollständigen Entfärbung der wässrigen Lösung beim Erwärmen mit etwas Kleesäure, so dass die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit weder vor, noch nach der Neutralisation mit Aetzammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser irgend eine Färbung oder Trübung erleidet.

AURUM CYANATUM.

$\text{Au}^2 \text{Cy}^6$

Synonymie. Aurum cyanogenatum, Cyanetum s. Cyanidum auricum, Aurum hydrocyanicum s. borussicum. *Cyanure d'Or.* Goldcyanid, blausaures Gold.

§ 174. *Bereitung und Eigenschaften.* Die als Heilmittel in Anwendung gekommene Cyangoldverbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Goldchlorid, und wird erhalten, indem man zu

einer Auflösung von Goldchlorid in Wasser aufgelöstes Cyankalium bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und darauf aufgelöstes Quecksilberchlorid so lange zusetzt, als noch eine Trübung dadurch bewirkt wird. Der hierdurch entstehende gelbe Niederschlag ist Cyangold, welches als Cyangold-Cyankalium in der Lösung enthalten war. Durch Zusatz von Quecksilberchlorid wird diese lösliche Doppelverbindung zersetzt, wobei sich Cyanquecksilber und Chlorkalium bildet, und das an sich unlösliche Cyangold, welches mit keinem der beiden letzteren eine lösliche Verbindung eingeht, wird abgeschieden.

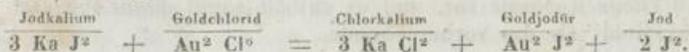
Das Goldeyanid ist ein geschmack- und geruchloses, blassgelbes Pulver, in Wasser und Weingeist unlöslich, in einer Auflösung von Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löslich und zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile, Cyan und Gold, das erstere entweicht als Gas, das letztere, $71\frac{1}{2}$ Proc. betragend, bleibt zurück.

AURUM IODATUM.



Synonyme. Jodetum aurosum, Protojodetum s. Protojoduretum Auri. Protojodure d'or. Goldjodür.

§ 175. *Bereitung und Eigenschaften.* Eine dem Goldchlorid entsprechende Jodverbindung (Goldjodid, Joduretum s. Jodidum auricum) ist in isolirter Form noch nicht dargestellt worden, wohl aber in Verbindung mit Jodalkalimetallen z. B. Jodkalium. Das Goldjodür fällt mit Jod gemengt nieder, wenn man eine Auflösung von Jodkalium zu einer Goldchloridlösung zusetzt, wobei man einen Ueberschuss des ersteren vermeidet, nämlich



Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, behandelt den Bodensatz zuerst mit Weingeist und dann mit Wasser, um das eingemengte Jod zu entfernen, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet ihn.

Das Goldjodür ist ein gelbes Pulver, ohne Geruch (wenn es frei von anhängendem Jod ist) und Geschmack, unlöslich in Wasser, Weingeist und Säuren, wird von den Alkalien, welche das Jod aufnehmen und regulinisches Gold zurücklassen, zersetzt. Jodkaliumlösung nimmt daraus Goldjodid auf und lässt Gold zurück. Beim Erhitzen in der Glasröhre entweichen violette Joddämpfe und Gold (61 Procent) bleibt zurück.

AURUM OXYDATUM.



Synonyme. Oxydum Auri s. auricum, Acidum auricum, Calx Auri. Peroxyde d'or, Oxyde aurique. Goldoxyd, Goldsäure.

§ 176. *Bereitung und Eigenschaften.* Diese Sauerstoffverbindung ist die höchste Oxydationsstufe des Goldes, welche im ausgezeichneten Grade die Eigenschaften einer Säure besitzt. Die Darstellung

von reinem Goldoxyd ist daher auch mit einigen Schwierigkeiten verknüpft; denn das mittelst eines Alkalis aus seiner Auflösung in Königswasser niedergeschlagene Goldoxyd behält immer etwas von dem Fällungsmittel zurück, welches sich durch Aussüssen mit Wasser nicht entfernen lässt. Das beste ist, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, gebrannte Magnesia in sehr geringem Ueberschuss zuzusetzen (auf 5 Theile reines Goldchlorid 1 Theil Magnesia), und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit Talkerde niedergeschlagen und eine geringe Menge davon bleibt als goldsaure Talkerde in der Flüssigkeit. Der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, so lange das Abfliessende beim Zusatz von Salzsäure eine gelbe Farbe annimmt, worauf der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxydes auszieht, der grösste Theil aber als ein helles röthlichgelbes Pulver, welches das Hydrat des Oxydes ist, ungelöst zurückbleibt. — Wendet man die Salpetersäure concentrirt an, so wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und ist dann wasserfrei.

Das Goldoxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkalien, mit den es sich zu goldsauren Salzen (Aurates) vereinigt; sogar Goldoxyd und alkalische Chloride (z. B. Chlorkalium) zerlegen sich in goldsaures Alkali und Chlorgold-Chloralkalimetall. Mit Ammoniak liefert es das höchst gefährliche Knallgold ($N^2H^8O + Au^2O^3$). Die Verwandtschaft des Goldoxyds zu Ammoniak ist so gross, dass es dieses den stärksten Säuren entzieht, z. B. der Schwefelsäure, wenn man Goldoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt.

Beim längeren Aufbewahren zerlegt sich das Goldoxyd allmählig in regulinisches Gold und Sauerstoff, besonders schnell geht diese Zerlegung vor sich, wenn es dem Zutritt des Lichtes ausgesetzt ist.

A Z O T U M.

N = 88,518.

Synonyme. Nitrogenium, Zoogenium, Aër phlogisticatus *Azote*
Stickstoff.

§ 177. *Vorkommen und Eigenschaften.* Der Stickstoff ist als Hauptbestandtheil der zum Leben unentbehrlichen atmosphärischen Luft, der meisten Nahrungsmittel und vieler, besonders aber der energisch wirksamen, Heilmittel für die medicinische Chemie von vorzüglichem Interesse. Im Mineralreiche ist der Stickstoff nur in den natürlich vorkommenden salpetersauren Salzen und den natürlichen Ammoniakverbindungen enthalten; doch entwickeln auch einige Mineralquellen denselben gasförmig; unter den Pflanzenstoffen sind es besonders die Saamen, welche Stickstoff in reichlicher Menge enthalten, und ihrem bedeutenden Gehalt an Stickstoff verdanken die Saamen der Cerealien ihre in so hohem Grade nährenden Eigenschaften. Vorzüglich aber im Thierreiche ist der Stickstoff heimisch; das Fett und einige andere thierische Substanzen ausgenommen, enthalten alle andern organisch-thierischen Producte diesen Körper, so dass er als ein zum Bestehen des thierischen Lebens unentbehrlicher Grundstoff betrachtet werden kann, für welchen die Benennung Zoogen gewiss angemessene

und bezeichnender ist, als Azot, was mehr auf ein dem Leben durchaus feindliches Princip, wie z. B. Arsen, passt. Aller Stickstoffgehalt des thierischen Körpers stammt übrigens aus den festen und flüssigen Nahrungsmitteln her, nicht aber aus der Luft, denn es haben Versuche dargethan, dass Thiere, welche nur mit stickstofffreien Nahrungsmitteln genährt wurden, endlich doch wegen Mangel an Stickstoff starben, obgleich sie sich in einer stickstoffreichen Atmosphäre befanden; hieraus, so wie aus anderweitigen Versuchen über den Stickstoffgehalt der ein- und der ausgeathmeten Luft, geht aber hervor, dass der gasförmige Stickstoff der Luft vom Organismus nicht assimilirt wird. In Bezug auf den Stickstoffgehalt des vegetabilischen Organismus hat *Liebig* wohl unzweifelhaft dargethan, dass die Pflanzen diesen zu ihrem Leben nicht minder nothwendigen Grundstoff in Form von Ammoniaksalzen aus dem Boden und aus dem Wasser aufnehmen.

Um den Stickstoff isolirt zu erhalten, hat man nur nöthig, atmosphärische Luft mit einem Sauerstoff absorbirenden Körper, am besten mit einer Auflösung von gewöhnlicher Schwefelleber, einige Zeit in Berührung zu lassen, wodurch der Sauerstoff entfernt, und reines Stickgas zurückbleibt, oder man erhitzt ein Gemeng aus 1 Salpeter und 20 feingepulvertem Eisen in einer kleinen tubulirten Retorte mit Gasableitungsrohr über der Weingeistlampe und fängt das Gas im pneumatischen Apparat unter Wasser auf. In diesem ungebundenen und unvermischten Zustande erscheint der Stickstoff als ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches wenig leichter ist, als die atmosphärische Luft, von Wasser nur in geringer Menge aufgenommen wird, sich gegen alle Reagentien indifferent verhält, und worin brennende Körper augenblicklich verlöschen und Thiere ersticken, daher der Name. Es ist demnach unfähig, sowohl das Verbrennen, als auch das Athmen zu unterhalten, ohne jedoch darum ein positives Gift zu sein. In Gruben kommen zuweilen Anhäufungen von Stickgas vor, in Folge des Vorhandenseins von Sauerstoff absorbirenden Stoffen; es wird von den Bergleuten mit dem Namen matte Wetter bezeichnet.

Seinem chemischen Character nach gehört der Stickstoff zur Klasse der Metalloide; er geht mit Metallen keine Verbindung in bestimmten Verhältnissen ein, wohl aber mit den meisten Nichtmetallen. Mit Sauerstoff geht er auf directem Wege vier verschiedene Verbindungen ein, zwei gasförmige neutrale Oxyde, Stickstoffoxydul- und Stickoxydgas, und zwei Säuren, salpeterige Säure und Salpetersäure, erzeugend. Die atmosphärische Luft, worin dem Volum nach 79 Proc. Stickgas und 21 Proc. Sauerstoffgas, und dem Gewichte nach 77 Proc., von ersterem auf 23 Proc. von letzterem enthalten sind, ist keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge, wie sich aus ihrem Verhalten zum Wasser und zum Lichte genügend ergiebt (vgl. § 506). Mit Wasserstoff bildet der Stickstoff das Ammoniak, mit Kohlenstoff das Cyan (§ 272) und mit Chlor und Jod den Chlor- und Jodstickstoff, zwei höchst gefährliche, explodirende Körper. Endlich macht der Stickstoff einen wesentlichen Bestandtheil vieler organischen Verbindungen aus, unter denen besonders die Pflanzenalkalien (Alkaloide) gehören.

Um zu erkennen, ob ein organischer Körper Stickstoff enthalte oder nicht, genügt in den meisten Fällen folgende Prüfung: Man mengt eine kleine Probe des fraglichen Körpers mit der doppelten oder dreifachen Menge trocknen kohlen-sauren Kali's, schüttet das Gemenge in eine zwei bis drei Zoll lange und zwei bis drei Linien weite, an einem Ende verschlossene Glasröhre, erhitzt es hierauf über der Weingeistlampe nach und nach von oben nach unten bis zum vollkommenen Glühen, lässt erkalten, zerstösst das Stück der Röhre, wo sich das Gemenge befindet, übergiesst es mit etwas Wasser und bringt endlich das Ganze auf ein Filter. Zu dem alkalischen Filtrat setzt man Eisenchlorürlösung (Liquor Ferri muriatici oxydulati Ph. Bor.) und sodann, nach tüchtigem Umschütteln, verdünnte Salzsäure in geringem Uebermaasse. Enthielt der also behandelte Körper Stickstoff als Bestandtheil, so wird die salzsaure Flüssigkeit blau erscheinen und sich darin nach einiger Zeit ein blaues Sediment ablagern, welches Berlinerblau (§ 291.) ist*). Ausserdem kann die Gegenwart des Stickstoffs nicht minder unzweifelhaft dadurch erkannt werden, dass man den zu prüfenden Körper in wohlausgetrocknetem und fein zertheilten Zustande mit einem Gemisch aus frisch gebranntem Kalk und geschmolzenem Aetznatron mengt und das Gemenge in einer an einem Ende verschlossenen Röhre von schwerschmelzbarem Glase, deren Mündung mit einem Gasableitungsröhre versehen ist, bis zum Glühen erhitzt. — Der Stickstoff verwandelt sich hierbei in Ammoniak, welches gasförmig entweicht und in verdünnter Salzsäure aufgefangen wird, wodurch Salmiak entsteht, welches beim Verdunsten zurückbleibt.

B A R Y U M.

Ba = 956,88

Synonyme. Barytium. *Baryum.* Baryum, Schwererdmetaill

§ 178. *Vorkommen und Eigenschaften.* Das Baryum gehört zu den Alkalimetallen (§ 24), denn es liefert in Verbindung mit Sauerstoff das mit dem Namen Baryt bezeichnete Alkali, in welchem Zustande es auch nur in der Natur und zwar allein im Mineralreiche angetroffen wird. Die mit den Namen Schwerspath, Witherit bezeichneten Mineralien sind Verbindungen von Baryt mit Säuren, und zwar ist die erste Verbindung schwefelsaurer, die zweite kohlen-saurer Baryt. Aus dem Baryt kann das Baryum sowohl mit Hilfe der electrischen Kette, als auch mit Anwendung des Kaliums abgeschieden werden. Es hat die Farbe und den Glanz des Silbers, ist etwas dehnbar, schmilzt vor dem Rothglühen, ist aber sehr schwer flüchtig; es ist schwerer, als die concentrirte Schwefelsäure, zersetzt das Wasser und oxydirt sich an der Luft allmählig.

*) Man hat auch dieses Prüfungsverfahren vorgeschlagen, um Blutflecken von anderen, durch stickstofffreie, vegetabilische Pigmente veranlassten rothen Flecken zu unterscheiden. Hierbei darf aber bei dem so allgemeinen Verbreitetsein des Stickstoffes, nicht ausser Acht gelassen werden, dass ein negativer Erfolg der Prüfung zwar das Nichtvorhandensein von Blut ausser Zweifel setzt, ein positives Resultat aber niemals einen gültigen Beweis für dessen Anwesenheit abgeben kann. Auf chemischem Wege kann überhaupt hier, eben so wenig wie in anderen Fällen, wo von ähnlichen complicirten organischen Mischungen die Rede ist, niemals ein solcher Beweis gewonnen werden.