

Reizanschwellungen und Nervenkrankheiten und äußerlich in Salbenform gegen Augenkrankheiten angewendet.

Zincum ferro-hydrocyanicum.

Cyanuretum ferro-zincicum, Zincum hydrocyanicum, Zinkeisenkaliumcyanür, Ferrocyankalium = Ferrocyanzink, blausaures Eisenoxydulzinkoxyd, blausaures Zinkoxyd. Pharm. hannov. et univ.

Allgemeines. Diese erst von Mosander in ihrer wahren Zusammensetzung erkannte Verbindung wird durch Fällen einer reinen Zinkoxydlösung mit Blutlaugensalz dargestellt, bildet ein weißes, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches aus 1 Misch.-Gew. Kaliumeisencyanür, 3 Misch.-Gew. Eisencyanzink und 12 Misch.-Gew. Wasser zusammengesetzt ist; es wird häufig mit dem reinen Zinkcyanid verwechselt und als ein linderndes und zertheilendes Mittel angewendet.

Neunter Abschnitt.

Von den organischen Verbindungen.

Vorbemerkung. Von der großen Anzahl der sogenannten organischen Verbindungen, sie mögen in der Natur fertig gebildet oder das Produkt der Einwirkung kräftiger Agentien auf organische Körper sein, können hier nur diejenigen nach ihrer Gewinnung u. s. w. beschrieben werden, welche entweder an und für sich ein Gegenstand der pharmaceutischen Praxis sind oder einen wirkenden Bestandtheil wichtiger Heilmittel ausmachen. — In Beziehung auf die hier zu befolgende Anordnung ist zu bemerken, daß hierbei bloß auf den allgemeinen chemischen Charakter der organischen Verbindung Rücksicht genommen worden ist. —

Wegen der Erklärung wird den organischen Säuren und Basen jedesmal die chemische Bezeichnung beigelegt.

Erste Abtheilung.

Von den organischen Säuren.

1) Vegetabilische Säuren.

Acidum aceticum.

Chemische Bezeichnung \bar{A} .

Essigsäure, Alkoholsäure, flüchtige Weinsäure, Acetylsäure.

Allgemeines. Die mit dem Namen Essig, Acetum crudum bezeichnete Flüssigkeit ist seit den ältesten Zeiten bekannt und schon Albucasis lehrte aus derselben, welche eine Lösung von Essigsäure, organischen

Substanzen und einigen Salzen in Wasser ist, durch Destillation eine reine verdünnte Essigsäure, den destillirten Essig, Acetum destillatum, darstellen. Mehrere Alchemisten des 15ten Jahrhunderts, und später die beiden Hollands stellten durch trockne Destillation essigsaurer Metallsalze, namentlich des essigsauren Bleioxydes und Kupferoxydes (Grünspan und Bleizucker) einen härteren Essig, sog. stärksten Essig, Grünspanessig, Bleigeist, Kupfergeist, Acetum acerrimum, Spiritus Aeruginis s. Saccharis Saturni, dar, welcher aber nach neueren Untersuchungen eine unreine, brenzlichen Essiggeist und metallische Theile enthaltende Essigsäure ist, von dem jedoch schon Laurogais im vorigen Jahrhundert nachwies, daß er durch Rectifikation in concentrirte, bei starker Abkühlung krystallisirende Essigsäure verwandelt werden könne. Im Jahr 1697 zeigte Stahl, daß der Essig in starker Kälte concentrirt werden könne, indem der größte Theil der wässerigen Theile in Eis übergeht und eine nur wenig Wasser enthaltende Essigsäure flüssig bleibt, welche durch Frost concentrirter Essig, Acetum per frigus concentratum, genannt wurde; später wurde von Lomig gezeigt, daß dieser Essig, wenn er mit Kohlenpulver längere Zeit in der Siedhize des Wassers behandelt worden, bei nachheriger Destillation in erhöhter Temperatur eine so concentrirte Essigsäure giebt, daß sie bei starker Abkühlung krystallisirt. Im Jahr 1723 lehrte ebenfalls Stahl, die Darstellung eines concentrirten Essigs durch Destillation eines Gemisches von einer gesättigten Auflösung von essigsaurem Kali und Schwefelsäure. Westendorf änderte letztere Methode dahin ab, daß er trockenes essigsaures Natron mit concentrirter Schwefelsäure destillirte, wodurch eine ganz concentrirte Essigsäure, der sog. Westendorf'sche Essig, Radikaleessig, Essigalkohol oder Essiggeist, Acetum Westendorfi s. radicale, Alcohol s. Spiritus Aceti, erhalten wurde. Im Jahr 1800 zeigte Lomig, daß die krystallisirbare Essigsäure, der sog. Eisessig, Acetum glaciale, am zweckmäßigsten durch Destillation von 3 Theilen wasserfreiem essigsaurem Natron und 8 Theilen entwässertem saurem schwefelsaurem Kali oder 3 Theilen essigsaurem Kali und 4 Theilen concentrirtester Schwefelsäure dargestellt werden könne. Dollfus, Piepenbring und Dörsfurth wendeten zur Darstellung des concentrirten Essig statt des essigsauren Kali essigsaures Bleioxyd an und Bucholz gab hierzu im Jahr 1804 die richtigen Verhältnisse zwischen Bleizucker, Schwefelsäure und Wasser an; auch zur Darstellung des Eisessigs wurde nachher von mehreren Pharmacopöen die Zerlegung des Bleizuckers durch concentrirte Schwefelsäure vorgeschrieben. In der neueren Zeit lehrte J. W. Döbereiner die Darstellung der reinen Essigsäure durch Einwirkung des Platinmohrs oder des in diesem verdichteten Sauerstoffgases auf dampfförmigen Alkohol.

Ueber die Entstehung der Essigsäure in dem Essigbildungsproceß hatte man lange Zeit eine falsche Ansicht, indem man denselben mit der Gährung des Traubensaftes verglich und als einen Gährungsproceß bezeichnete, woher die Bezeichnung Essiggährung oder saure Gährung rührt. Boerhave stellte zuerst den Satz auf, daß die geistige Gährung der Essigbildung vorangehe, was in so fern richtig ist, wenn zuckerhaltige, in Wasser gelöste Substanzen in Essig übergehen. Die wahre Ansicht von der Entstehung der Essigsäure wurde aber erst von J. W. Döbereiner ermittelt, indem dieser — durch die Entdeckung J. Davy's über das Glühen des Alkohols bei Berührung mit Platin schwarz und dabei

stattfindende Essigsäurebildung geleitet — darthut, daß die Essigsäure das Produkt einer Verbindung des Alkohols mit Sauerstoff sei, daß sich dabei nur Wasser und Essigsäure, aber keine Kohlensäure bilde und die Essigsäurebildung demnach kein Gährungs-, sondern ein Verbrennungsproceß sei.

Die Essigsäure bildet sich immer dann, wenn weingeisthaltige Flüssigkeiten unter gewissen Bedingungen der Einwirkung des Sauerstoffgases ausgesetzt werden. Diese Bedingungen sind:

- 1) eine gehörige Verdünnung der zu säuernden Flüssigkeit, sie mag entweder den Weingeist schon fertig gebildet enthalten oder derselbe erst durch die geistige Gährung erzeugt werden.
- 2) Gegenwart solcher Substanzen, welche entweder schon selbst in der Säuerung begriffen sind oder geneigt sind, darin überzugehen: hieher gehören insbesondere die Hefen von solchen Weinen, welche sehr viel Weinstein enthalten oder sich in sauer gewordenen Weinen befinden, sauer gewordener Wein, Sauerteig, guter Essig selbst oder mit heißem Essig getränktes Holz, Weinstein und überhaupt mehrere organische Stoffe, welche bei der Berührung mit Sauerstoff in die Verweisung übergehen, wie die festen organischen Bestandtheile gegohrener Flüssigkeiten.
- 3) Hinreichende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases und deshalb Geräumigkeit der Gefäße, in welchen die Essigsäurebildung stattfinden soll, und gehöriger Luftwechsel.
- 4) Eine hinreichend hohe, $+25^{\circ}\text{C}$. aber nicht übersteigende und möglich gleichförmig zu haltende Temperatur.

Auch bei der Verkohlung des Holzes bildet sich neben einer Menge anderer Stoffe Essigsäure, welche im rohen verdünnten Zustand den Namen Holzessig führt, im Gegensatz zu dem durch Drydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten erhaltenen Essig, welcher im Allgemeinen gemeiner oder roher Essig, im Speciellen — je nach der Natur der verwandten Flüssigkeit — Weinessig, Obstessig, Fruchtessig, Branntweinessig, Bieressig u. s. w. genannt wird.

Fertig gebildet findet sich die Essigsäure ziemlich häufig im Pflanzen- und Thierreich vor, wo sie in verschiedenen Säften theils frei, theils an basische Dryde gebunden enthalten ist.

Die Essigsäure ist in den verschiedenen Graden der Reinheit und Concentration Gegenstand der pharmaceutischen Praxis und medicinischen Benutzung.

Acetum crudum; roher oder gemeiner Essig. Pharm. bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Der rohe Essig wird nur selten in den pharmaceutischen Laboratorien, sondern in den Essigfabriken, wo man einen Auszug von gemalztem Getraide, zuckerhaltige Flüssigkeiten u. s. w., schlechtere Sorten von Weinen mit den gehörigen Zusätzen in geheizten Stuben, in den sog. Essigstuben, so lange stehen läßt, bis sie sich in Essig verwandelt haben. In der neuesten Zeit ist diese, längere Zeit dauernde Säuerung durch das von Wagnemann und Schützenbach eingeführte Verfahren sehr abgetürzt worden. Man bedient sich nämlich zur Säuerung der für Essig bestimmten Mischung eines Apparates, welcher aus einem hohen cylindrischen Fasse besteht, das oben und unten mit Böchern versehen ist, um einen fortwährenden Luftwechsel zu bewerkstelligen. Auf einem falschen, durchlöcher-

Boden ruhen mäßig fest eingedrückte, mit starkem Essig getränkte Hobel-
späne von Weißbuchenholz und über diesem ein Deckel, der außer den
aus Glasröhren bestehenden Luftlöchern mit einer großen Anzahl kleiner
Bohrlöcher und seihalb mit einem aufsteigenden Rand versehen ist. Damit
die auf diesem zu gießende Flüssigkeit nicht zu rasch durch die Löcher hin-
durchfließe, werden diese theilweise durch kurze Stücke Bindfaden, welche
aber mit einem Knoten versehen sind, oder durch aufwärts eingesteckte
Getraideähren verschlossen. Die zu säuernde Flüssigkeit, wozu man sich
eines Gemenges von 1 Theil Branntwein und 4 bis 6 Theilen Wasser,
dem man anfangs etwas Sauerteig oder Weinessig, oder Honig, Malz-
auszug, Syrup, überhaupt zuckerhaltige Abfälle zusetzt, bedient, wird
beim ersten Aufgießen bis auf 25–28°C. erwärmt; sie geht in Tropfen
durch die Löcher und vertheilt sich bis ins Unendliche auf den Hobelspänen,
wo die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases so stark wird, daß
die Temperatur des inneren Raumes auf +38–40°C. steigt, wo sie
stehen bleibt, wenn die Operation fortgesetzt und im guten Gang erhalten
wird. Die am Boden des Fasses sich ansammelnde Flüssigkeit wird durch
einen daselbst angebrachten Hahn abgelassen und noch 2- bis 3mal zurück-
gegossen, wo dann in Verlauf von 24–36 Stunden aller darin enthaltene
Alkohol in Essigsäure umgewandelt worden ist. Nimmt man zur Säuerung
nur eine Mischung von Branntwein und Wasser, die mit etwas Wein-
essig vermischt worden ist und setzt man zu der gesäuerten Flüssigkeit
1–3% eines mittelmäßigen Weines, so erhält man nach längerer Lagerung
an einem kühlen Ort einen Essig, welcher als der beste Weinessig benutzt
werden kann; es ist jedoch nöthig, daß der Branntwein vollkommen ent-
fufelt sein muß. — Nur eine der oben angegebenen Pharmacopöen giebt
eine Vorschrift zur Bereitung des Weinessigs; nach der Pharm. badens.
sollen nämlich 4 Pfund guter Wein mit 9 Pfund fertigem Weinessig und
1 Loth Essigsäure in einem passenden, geräumigen, gläsernen oder irdenen
Gefäß so lange bei +20 bis 25°C. hingestellt werden, bis die ganze Flüssig-
keit rein sauer ist. Der fertige Essig wird nur zu $\frac{1}{3}$ aus dem Gefäße
genommen, der zurückbleibende aber wieder mit einer gleichen Menge
Wein vermischt und der Säuerung überlassen; der abgenommene Essig
wird bis +100°C. erwärmt und noch heiß in davon angefüllt werdende
Krüge gebracht, welche luftdicht verschlossen und an einem kühlen Ort
aufbewahrt werden; je nach dem weißer oder rother Wein zur Säuerung
verwendet worden ist, wird weißer oder rother Weinessig erhalten.
Die übrigen Pharmacopöen gestatten die Anwendung des in Fabriken be-
reiteten Essiges und verlangen, außer der erforderlichen Reinheit, eine
gehörige Stärke; es sollen nämlich zur Sättigung von 1 Theil reinem
kohlenäurem Kali nach der Pharm. badens. (welche ebenfalls auch einen
fabrikmäßig bereiteten Essig gestattet) 14,3, nach der Pharm. hess.,
horuss., slesv.-hols., hannov., austriac. und saxon. 16 und nach der
Pharm. bavar. 20 Theile des für medicinische und pharmaceutische Zwecke
bestimmten Essigs hinreichend sein.

Der Essig hat je nach der Natur der dazu benutzten Substanzen eine
weiße, gelbe, bräunliche oder rothe Farbe, wenn er gut bereitet ist, einen
eigenthümlichen, erfrischenden Geruch und einen rein sauren Geschmack und
stellt eine Lösung von Essigsäure und anderen Stoffen, die theils aus
dem hierzu verwendeten Wasser, theils aus den bei der Bereitung
in Anwendung gebrachten vegetabilischen Stoffen herrühren, dar.

Bei der Benutzung muß der aus Fabriken bezogene Essig einer

strengen Prüfung unterworfen werden, da er häufig mit Mineralsäuren oder scharfen Pflanzenstoffen vermischt wird, um ihm die fehlende Stärke zu ersetzen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist leicht zu erkennen, indem die gewöhnlich hierzu dienenden, die Schwefelsäure und Salzsäure, leicht nachgewiesen werden können. Man prüft nämlich den Essig mit salzsaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd, durch welche Reagentien zwar immer Trübungen oder Niederschläge in dem Essig gebildet werden, diese aber nicht zu bedeutend sein dürfen und durch Salpetersäure gänzlich oder beinahe verschwinden müssen; findet dieses statt, so muß man sich zu überzeugen suchen, ob die Säuren im freien oder im gebundenen Zustand vorhanden sind, indem man eine Quantität Essig der Destillation in einer gläsernen Retorte unterwirft; das Destillat wird mit salpetersaurem Silberoxyd auf Salzsäure geprüft, wo — wenn sonst die Destillation vorsichtig geleitet worden war — keine Spur einer Trübung oder eines Niederschlages entstehen darf, indem sonst freie Salzsäure in dem rohen Essig enthalten war. Ist der Essig mit Schwefelsäure verfälscht worden, so wird diese bei der Destillation durch die Gegenwart organischer Stoffe zum Theil desoxydirt und in schwefelige Säure verwandelt, welche sehr leicht mit den wässerigen Theilen überdestillirt und sich dadurch erkennen läßt, daß das Destillat dann auf Schwefelwasserstoffwasser zerlegend wirkt, indem sich Schwefel abscheidet. Die Prüfung auf Schwefelsäure muß der auf Salzsäure vorangehen, da bei Gegenwart der ersteren Säure etwa vorhandene salzsaure Salze zerlegt werden, und freie Salzsäure in das Destillat übergeht. — Eine Verfälschung mit Salpetersäure läßt sich dadurch erkennen, daß das durch Sättigen des Essigs mit Kali und Eindampfen erhaltene trockene Salz beim Aufwerfen auf glühende Kohlen verpufft oder, besser dadurch, daß ein solcher Essig beim Vermischen mit schwefelsaurer Indigolösung und Eindampfen im Wasserbad diese entfärbt. — Erst nachdem man sich von der Abwesenheit der Mineralsäuren überzeugt hat, wird der Essig auf seinen Gehalt an Essigsäure durch die Menge von kohlensaurem Kali, die zur Sättigung einer bestimmten Menge Essigs erforderlich ist, geprüft. — Schwieriger ist die Natur der Beimengung von scharfen Pflanzenstoffen, wohin weisser, langer oder spanischer Pfeffer, Bertramwurzel, Seidelbastrinde, Kellerhalskornen, Senf, Paradieskörner u. s. w. gehören, zu ermitteln und es kann nur allgemein auf die Gegenwart einer derselben geschlossen werden, wenn ein anscheinend kräftig schmeckender Essig bei seiner Prüfung auf den Säuregehalt eine geringere Menge kund giebt, die gesättigte Flüssigkeit beim Eindampfen eine Salzmasse giebt, die auf Zunge und Lippe Brennen erregt und auch eine größere Quantität für sich im Wasserbad eingedampft einen Rückstand hinterläßt, der die brennenerregende Eigenschaft besitzt. — Metallische Beimengungen des Essigs lassen sich im Allgemeinen schon durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser erkennen, besser ist es jedoch, ihn beinahe zu säugen und mit Schwefelwasserstoffammoniak zu prüfen, welches schwärzliche Färbungen oder Niederschläge hervorbringt, wenn Metalle vorhanden sind, die man dadurch unterscheidet, daß man eine ebenfalls beinahe neutralisirte Probe mit Blutlaugensalz vermischt, wo dann eine rothe Färbung Kupfer, eine blaue Eisen und eine weiße Zinn anzeigt; Blei wird durch zugetropfelte Schwefelsäure erkannt. — Salzige Beimengungen enthält der Essig immer, doch darf die Menge derselben nicht zu groß sein und deshalb eine eingedampfte Probe beim offenen Glühen nur eine kleine Menge Asche

geben; ist diese sehr alkalisch und löst sie sich fast gänzlich in Wasser, so war Weinstein in dem Essig. — Ueber die Anwendung des Essig's siehe unten.

Acetum destillatum; destillirter Essig. Pharm. würt., boruss., hannov. et univ.

Wird der rohe Essig der Destillation unterworfen, so geben zuerst der etwa noch nicht gesäuerte Alkohol, Aldehyd und etwas Essigäther über und dann eine Essigsäure, welche jedoch nicht so viel Säure enthält, als der rohe Essig; das Destillat ist wasserhell, und hat die Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure. Nach der Pharm. boruss. und hannov. soll der rohe Essig mit $\frac{1}{10}$, nach der Pharm. austr. mit $\frac{1}{12}$ und nach der Pharm. univ. mit $\frac{1}{10}$ Kohlenpulver vermengt aus einer gut verzinneten Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn oder, besser, aus gläsernen Retorten so weit abdestillirt werden, bis die Flüssigkeit noch von reinem Geruch ist, und nach der Pharm. boruss. und univ. $\frac{1}{24}$ reines kohlensaures Kali sättigt, nach der Pharm. hannov. aber ein spec. Gewicht von 1,008 und nach der Pharm. austriac. von 1,005 haben. — Die Pharm. bavar., hass., slesv.-hols. und saxon. lassen ein dem destillirten Essig ähnliches Gemische aus Essigsäure und destillirtem Wasser zusammensetzen; nämlich die Pharm. bavar. aus 1 Theil Acetum concentratum und 12 Theilen Wasser und die Mischung soll von 1,007 spec. Gewicht sein und $\frac{1}{20}$ reines kohlensaures Kali sättigen; die Pharm. hass. aus 1 Theil Acetum concentratum und 12 Theilen oder so viel Wasser, daß die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,008 und $\frac{1}{10}$ reines kohlensaures Kali sättigt; die Pharm. slesv.-hols. aus 1 Theil Acetum concentratum und 7 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,012 — 1,013 spec. Gew. und $\frac{1}{10}$ kohlensaures Kali sättigend, und die Pharm. saxon. verordnet, Essigsäure mit so viel Wasser zu vermischen, daß eine Flüssigkeit erhalten wird, welche $\frac{1}{20}$ kohlensaures Kali sättigt. — Die durch Destillation des rohen Essigs oder durch Verdünnen einer concentrirteren Säure erhaltene Essigsäure muß vollkommen farblos sein, rein sauer riechen und schmecken, sich in gelinder Wärme vollkommen verflüchtigen und gegen salzsauren Baryt, salpetersaures Silberoxyd und Schwefelwasserstoffwasser ganz indifferent verhalten.

Acidum aceticum und Acetum concentratum; Essigsäure und concentrirter Essig.

Unter diesen Namen sind von den unten anzugebenden Pharmacopöen im Allgemeinen zwei Concentrationszustände der Essigsäure aufgenommen worden, die aber nach den Vorschriften der einzelnen Pharmacopöen nicht mit einem gleichen Säuregehalt erhalten werden, weshalb es am zweckmäßigsten ist, nach den Pharmacopöen die Vorschriften zu beiden Präparaten anzuführen und dann erst das Verfahren bei Befolgung derselben im Allgemeinen zu erörtern.

Pharm. bavar. Als Acidum aceticum concentratum: 15 Theile Bleizucker mit einem Gemische aus $4\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und $7\frac{1}{2}$ Theilen Wasser zur Trodne abzudestilliren und das Destillat über $7\frac{1}{2}$ Theilen Braunstein zu rectificiren. Das Destillat soll von 1,05 bis 1,055 spec. Gewicht sein und 2 Theile derselben 1 Theil reines kohlensaures Kali sättigen.

Ph. hass. als Acetum concentratum; 16 Theile trocknes kohlensaures Kali (aus Potrasche dargestellt) in einem geräumigen Gefäße mit durch Destillation gereinigten Essig zu sättigen, die Flüssigkeit in gelinder Wärme

bis zu 40 Theilen einzudampfen, das Evaporat mit 2 Theilen Braunstein innigst zu vermengen und in einer Retorte mit einem Gemische von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und eben so viel Wasser zur Trockne abjudestilliren. Das Destillat soll von 1,03 spec. Gewicht sein und 8 Theile desselben $2\frac{1}{2}$ Theile reines kohlen-saures Kali sättigen. — Als Acidum Aceti; ein Gemenge von 18 Theilen vollkommen ausgetrocknetem essigsaurem Kali und 1 Theil Braunstein mit der zur Trockne verdunsteten und gepulverten Mischung aus 24 Theilen schwefelsaurem Kali, 12 Theilen rauchender Schwefelsäure und 36 Theilen Wasser zu vermengen und in einer Retorte so lange zu erhitzen, als noch etwas Flüssiges übergeht. — Das Destillat soll von 1,0759 spec. Gew. sein.

Pharm. horuss. Als Acetum concentratum das Verfahren der churbessischen Pharmacopöe, nur soll die neutralisirte Flüssigkeit bis zu 36 Theilen eingedampft und mit 2 Theilen gepulvertem Braunstein vermengt durch ein Gemische von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zerlegt, also eine stärkere Säure gewonnen und diese bei der Verunreinigung mit Schwefelsäure über etwas essigsaurem Kali rectificirt werden. — Das spec. Gewicht dieses concentrirten Essigs soll 1,035 — 1,045 sein. — Als Acidum aceticum sollen 64 Theile roher zerriebener Bleizucker mit einem Gemische von 18 Theilen Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser bis zur Trockne destillirt und das Destillat, wenn es brenzlich ist und schwefelige Säure enthält, über 2 Theilen zerriebenen Braunstein oder, wenn es Schwefelsäure enthält, über 1 Theil essigsaurem Kali rectificirt werden. — Diese Essigsäure soll ein spec. Gewicht von 1,05—1,06 haben.

Pharm. slesv.-hols. Als Acetum concentratum. 64 Theilen gereinigten und zerriebenen Bleizucker mit einer Mischung aus 18 Theilen Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zur Trockne zu destilliren und das Destillat über 2 Theile Braunstein und $\frac{1}{2}$ Theil Bleizucker zu rectificiren. — Diese Säure soll ein spec. Gewicht von 1,055 bis 1,06 haben und 2 Theile derselben 1 Theil reines kohlen-saures Kali sättigen.

Pharm. hannov. Als Acetum concentratum; 16 Theile gereinigte Pottasche mit destillirtem Essig zu sättigen, die Flüssigkeit bis auf 36 Theile einzudampfen, mit 2 Theilen Braunstein zu vermengen und mit einer Mischung aus 12 Theilen Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser zur Trockne abjudestilliren, das Destillat aber, wenn es durch schwefelige Säure oder Schwefelsäure verunreinigt und brenzlich ist, über 1 Theil Braunstein und 1 Theil essigsaurem Kali zu rectificiren. Dieser concentrirte Essig ist etwas stärker, als der nach Vorschrift der preussischen Pharmacopöe erhaltene, doch soll er ebenfalls ein spec. Gewicht von 1,035 — 1,045 haben. — Als Acidum aceticum; ein Gemenge von 12 Theilen in gelinder Wärme vollkommen entwässertem essigsaurem Natron und 2 Theilen Braunsteinpulver mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure zur Trockne abjudestilliren und das Destillat bei Verunreinigung mit den beiden Säuren des Schwefels oder mit Empyreuma über 1 Theil Braunstein und 1 Theil essigsaurem Natron zu rectificiren.

Stärke und spec. Gewicht dieser Säure ist nicht von der Pharmacopöe angegeben worden, sie muß jedoch, wenn das Natronsalz vollkommen entwässert und die Schwefelsäure gehörig concentrirt war, von spec. Gewicht 1,063 sein.

Pharm. austriac. Als Acetum destillatum concentratum das Verfahren der Pharm. hass. für den concentrirten Essig, nur soll die

Zersetzung ohne Zusatz von Braunstein bewerkstelligt werden. — Als Acetum radicale sollen 9 Theile entwässertes essigsaures Natron mit einem eingetrocknetem und gepulvertem Gemische aus 12 Theilen schwefelsaurem Kali, 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 18 Theilen Wasser vermengt und das Gemenge in einer Retorte so lange erhitzt werden, als noch Tropfen in die Vorlage übergehen. Das Destillat wird ohne weitere Reinigung aufbewahrt und soll ein spec. Gewicht von 1,07 haben.

Pharm. saxon. Für Acetum concentratum die Vorschrift der preussischen Pharmacopöe mit der Abänderung, die Schwefelsäure nur mit 6 Theilen Wasser zu verdünnen, die anderen 2 Theile Wasser aber zum Nachspülen des Retortenhalses zu verwenden. — Als Acidum aceticum concentratum sollen 10 Theile zu Pulver zerfallener Bleizucker mit 3 Theilen Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht zur Trockne destillirt und das Destillat von 1,03 spec. Gewicht nöthigen Falles über Braunstein rectificirt werden.

Pharm. badens. Als Acidum aceticum concentratum; 48 Theile krystallisirten Bleizucker in einem flachen Gefäße und unter vorsichtigem Erwärmen von allem Wasser zu befreien und nach dem Pulvern mit 13 Theilen Schwefelsäure zu zersetzen, welche zuvor durch Kochen von Wasser und anderen flüchtigen Verunreinigungen befreit worden ist. Die Zersetzung soll bei der Temperatur einer kochenden Chlorkaliumlösung unternommen und das Destillat (von 1,063 spec. Gewicht) nöthigen Falles über seinem halben Gewicht Braunstein rectificirt werden. — Als Acidum aceticum dilutum sollen 48 Theile krystallisirter und zerriebener Bleizucker mit einem Gemische von $13\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure und 24 Theilen Wasser zur Trockne destillirt und das Destillat nöthigen Falles über Braunstein rectificirt werden. — Dieser concentrirte Essig soll ein spec. Gewicht von 1,04 haben und sein halbes Gewicht kohlen-saures Kali sättigen.

Pharm. univ. hat für beide Präparate dieselben Vorschriften, wie die badenische Pharmacopöe aufgenommen.

Nach Bucholz soll man einen sehr reinen concentrirten Essig erhalten, wenn man 96 Theile Bleizucker, genau mit 12 Theilen Glaubersalz und 3 Theilen Braunstein vermengt, mit 28 Theilen concentrirter Schwefelsäure, der 34 Theile Wasser zugesetzt worden ist, der Destillation unterwirft; ist die Schwefelsäure frei von schwefeliger Säure gewesen, so findet sich auch hievon keine Spur in dem Destillat, welches, wenn die Destillation sonst gut geleitet worden ist, auch frei von Schwefelsäure ist, indem diese, wenn sie im Ueberschuß zu dem Gemenge von essigsaurem Blei und schwefelsaurem Natron gebracht worden ist, durch letzteres zu einem sauren Salze gebunden wird, welches erst in hoher Temperatur Schwefelsäure entläßt.

Bei der Darstellung der Essigsäure wendet man am zweckmäßigsten tubulirten Retorten oder Kolben mit Helmen an, da die Anwendung untubulirter Retorten den Uebelstand hat, daß das zu zersetzende Salz, sowie auch die Säure nur durch den Hals in den hohlen Raum gebracht werden kann und eine Verunreinigung desselben veranlaßt, welche, wenn sie nicht gehörig beseitigt wird, auch das Destillat verunreinigt. Die Zersetzung der essigsauren Salze durch Schwefelsäure oder saureschwefelsaures Kali darf nicht in zu hoher Temperatur unternommen werden, besonders aber, wenn die concentrirteste Säure dargestellt wird, indem

dann leicht sowohl durch die stattfindende Temperatur als auch durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure eine Zersetzung der Essigsäure veranlaßt wird. Am zweckmäßigsten ist die Erhitzung in einem siedenden Bad von Chlorcalciumlösung zu bewerkstelligen, indem die Essigsäure etwas flüchtiger als Wasser ist und deshalb bei der Temperatur einer siedenden Chlorcalciumlösung leicht überdestillirt, besonders, wenn der obere Theil der Retorte oder des Kolbens durch einen Hut oder Kragen von Pappe gegen die Abkühlung durch die umgebende Luft geschützt wird. Die Retorte selbst, in welcher die Zersetzung vorgenommen wird, muß geräumig und wenigstens um $\frac{1}{3}$ größer seyn, als der Raum des Salzes und der Schwefelsäure beträgt. Die innige Vermischung der Flüssigkeit mit den pulverigen Theilen muß durch vorsichtiges Umschwenken bewerkstelligt und der Braunstein immer auf das feinste gepulvert sein. Die Vorlage, in welcher sich die überdestillirende Essigsäure verdichten soll, muß fortwährend kühl erhalten werden; besser ist aber, mit dem Hals der Retorte einen Götting'schen Kühlapparat zu verbinden. Gegen das Ende der Destillation muß die Erhitzung etwas gesteigert werden, da in diesem Zeitpunkt gewöhnlich die stärkste Essigsäure auftritt, die aber durch die Salztheile mit großer Kraft zurückgehalten wird; es läßt sich dann eine angehende Zersetzung der Essigsäure und Bildung von schwefeliger Säure und brenzlichem Del kaum vermeiden, wenn man alle Säure gewinnen will. Diese Verunreinigungen, so wie auch die mit Schwefelsäure, lassen sich aber durch eine nochmalige Rectification über Braunstein (noch besser Bleihyperoxyd und einem essigsauren Salze) beseitigen, daß man sie im Verhältniß zum Verlust an Säure, welche bei zu schwacher Erhitzung in der Salzmasse zurückbleiben würde, nicht in Anschlag zu bringen braucht. Eine Rectification der Essigsäure, selbst bei der vorsichtigsten Erhitzung, wird niemals zu vermeiden sein und besonders dann, wenn trocknes essigsaures Salz und saures schwefelloses Kali angewendet werden, in welchem Fall besonders auf eine höchst innige Mischung beider Substanzen zu sehen ist, da sie beim Erhitzen nicht flüchtig werden, also stellenweise liegendes essigsaures Blei oder Natron nicht durch das saure Salz zerlegt, sondern durch die Hitze zersetzt werden würde.

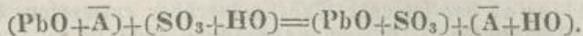
Nach J. W. Döbereiner's Entdeckung und Vorschlag kann man die Essigsäure durch Drydation des Alkohols mittels Platinmohr auf folgende Weise in verschiedenen Zuständen der Concentration darstellen. Auf einem gehörig großen Trog von Glas oder Porcellan stellt man mittels eines hölzernen Gestelles mehr ganz flache Gefäße von Glas, Porcellan oder Holz so neben und über einander auf, daß jeder derselben 3 bis 4 Zoll weit von einander entfernt ist, und bedeckt dann jedes Gefäß etwa eine Linie hoch mit Platinmohr, welcher mit Wasser schwach befeuchtet worden ist; in verschiedenen Höhen des Gestelles bringt man Streifen weißen Fliesspapiers, welche bis an den Boden des Troges reichen, und auf den Boden des Troges gießt man ungefähr 1 Zoll hoch ganz fuselfreien Alkohol, Weingeist oder Brantwein, je nach dem eine mehr oder minder starke Essigsäure dargestellt werden soll. Diese Vorrichtung wird dann mit einem dachförmigen Glaskasten so bedeckt, daß der Fuß desselben auf einem in der inneren Seite des Troges befindlichen Absatz ruht. Den ganzen Apparat stellt man in einem hellen Raum, dessen Temperatur zwischen $+20$ bis 30°C ist, auf und überläßt ihn sich selbst. In sehr kurzer Zeit beginnt der Proceß der Drydation des durch die Papierstreifen capillarisch in die Höhe gezogenen und durch die Wärme

in Dampf verwandelten Alkohols und das Produkt der Drydation verdichtet sich schnell an der inneren Oberfläche der Glaswände und fließt in Streifen nach dem Boden des Troges ab. Diese Erscheinung findet so lange statt, als noch Alkohol in der Flüssigkeit und Sauerstoff in dem Raum des Glaskastens enthalten ist; man hebt von Zeit zu Zeit den Glaskasten in die Höhe, damit die desoxydirte Luft durch sauerstoffhaltige ersetzt wird (was auch dadurch bewerkstelligt werden kann, daß man in den oberen Theil des Glaskastens zwei etwa 1 Zoll weite Glasröhren so einsetzt, daß die eine derselben beinahe an die Oberfläche der Flüssigkeit die andere aber nur eben unter die Wand reicht, wobei die desoxydirte Luft vermöge ihres erwärmten Zustandes durch letztere entweicht und durch die andere Röhre frische Luft einströmt). Man läßt den Apparat so lange zusammen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist, was man daran erkennt, daß der innere Raum der Apparates nur noch einen rein sauren, nicht ätherischen Geruch hat, worauf man die Essigsäure abnimmt und frischen Alkohol, Weingeist oder Branntwein zugießt, wo der Proceß von Neuem beginnt, denn der Platinmoir erleidet unter diesen Umständen keine Veränderung und äußert seine oxydirende Thätigkeit fortwährend auf frische Quantitäten Alkohol fort, wenn er nur immer wieder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt. In einem Apparat der beschriebenen Art, dessen Kasten ungefähr 10 Kubikfuß Luft faßt und in welchem 6 — 8 Unzen Platinmoir ausgebreitet sind, kann in jedem Tag 1 Pfund absoluter Alkohol oder 2 Pfund Weingeist oder 3 Pfund Branntwein in Essigsäure verwandelt werden, wobei die aus Branntwein von 33% Alkoholgehalt gewonnene Essigsäure noch so reich an Säure ist, daß sie für den gewöhnlichen Gebrauch als Essig mit dem 8 — 10fachen Gewicht Wasser verdünnt werden muß, denn 110 Theile absoluter Alkohol verwandeln sich durch die Thätigkeit des Platinmoirs in 120 Theile wasserfreie Essigsäure und 64,5 Theile Wasser. —

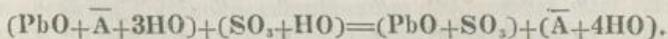
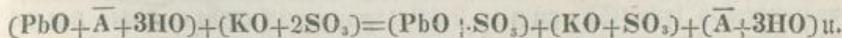
Erklärung. Was die Bildung der Essigsäure betrifft, so ist davon im Allgemeinen schon oben gesprochen worden; es ist hier nur noch hervorzuheben, daß sich der Alkohol nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern erst in Aldehyd und aus diesem in Essigsäure übergeht; 1 Misch.-Gewicht Alkohol = $C_2H_6O_2$ nimmt dabei 4 Misch.-Gewichte Sauerstoff Alkohol = $4O$ auf und bildet 1 Misch.-Gew. Essigsäure = $C_2H_4O_2$ und 3 Misch.-Gew. Wasser = $3HO$. — In den gewöhnlichen Essigbildern findet derselbe Proceß statt, nur kann hier kein Weingeist oder Alkohol, wie bei der Gegenwart von Platinmoir, sondern nur ein verdünnter Branntwein zur Essigsäurebildung verwendet und demnach eine verdünnte Essigsäure gewonnen werden. Diese läßt sich durch Abdampfen nicht concentriren, da der Siedepunkt des Wassers nicht weit entfernt ist von dem der Essigsäure; will man eine concentrirte Essigsäure darstellen, so muß man entweder das von J. W. Döbereiner angegebene Verfahren anwenden oder die in dem Essig enthaltene Säure beständig zu machen suchen. Dieses letztere geschieht nur dadurch, daß man den Essig mit kohlensaurem Kali oder Natron sättigt, wobei die Essigsäure die Stelle der entweichenden Kohlensäure in dem Alkali einnimmt und nun durch Verdampfen das Wasser entfernt werden kann. Wirkt auf das essigsaure Alkali (oder Pleioryd, wie bei Pleizucker) Schwefelsäure in der Wärme, so wird die Essigsäure wiederum in Freiheit gesetzt. Je nach dem Zustande des essigsauren Salzes — ob es nämlich Krystallwasser enthält oder nicht — und dem Grade der Concentration der Schwefelsäure

wird eine mehr oder minder concentrirte Essigsäure erhalten, wie nachstehende Beispiele zeigen.

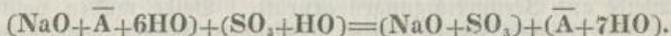
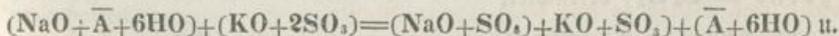
1) Läßt man auf 162 Gewichtstheile vollkommen entwässertes essigsaures Bleioxyd beinahe 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so wird das Hydratwasser der Schwefelsäure von der auftretenden Essigsäure aufgenommen und die concentrirteste Säure gewonnen, denn



2) Läßt man auf 190 Gewichtstheile krystallisirtes essigsaures Bleioxyd gegen 130 Gewichtstheile in der Glühbize entwässertes saures schwefelsaures Kali wirken, so erhält man eine schwächere Säure und läßt man auf dieselbe Menge krystallisirtes essigsaures Bleioxyd 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so enthält die auftretende Essigsäure noch $\frac{1}{3}$ Wasser mehr als die durch saures schwefelsaures Kali erhaltene, denn



3) Läßt man auf 136 Gewichtstheile krystallisirtes essigsaures Natron entweder 130 Gewichtstheile in der Glühbize entwässertes saures schwefelsaures Kali oder 50 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure wirken, so treten zwei verschieden starke Säuren auf, denn



4) Läßt man auf 1 Misch.-Gew. irgend eines wasserfreien essigsauren Salzes 1 Misch.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so wird, wie im ersten Beispiel angegeben, die concentrirteste Essigsäure oder das Essigsäurehydrat gewonnen; setzt man aber zu dieser Schwefelsäure 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder 11 Misch.-Gewichte oder das 9fache dieser Zahlen Wasser, so erhält man Essigsäure, die mit 2 bis 12 Misch.-Gewichte Wasser verbunden ist.

Eigenschaften. Die concentrirteste Essigsäure oder das Essigsäurehydrat stellt eine vollkommen klare und durchsichtige Flüssigkeit dar, welche weiße Nebel ausstößt und bei ungefähr $+3$ bis 4°C , in prismatischen, nadelförmigen, auch blättrigen und anderen Krystallen erstarrt, die erst über $+12,5^\circ$ wieder zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Sie hat einen stark durchdringenden, eigenthümlichen, sauren und erquickenden Geruch und einen beißenden, scharf sauren Geschmack, der bei der Verdünnung mit Wasser angenehm wird; sie ist leichter flüchtig als Wasser, in Vermischung mit diesem aber minder flüchtig, und brennt beim Erhitzen bis zum Verflüchtigungspunkt bei Annäherung eines brennenden Körpers mit blaßblauer Flamme; auf die Haut und besonders auf die Zunge gebracht, verursacht sie weiße Blasen. Die Essigsäure läßt sich

mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen vermischen und löst viele ätherische Oele, Camphor und verschiedene Harze. Bemerkenswerth ist ihr Verhalten gegen Wasser in Beziehung auf das spec. Gewicht; das Hydrat derselben hat nämlich ein spec. Gewicht von 1,063; werden diesem noch 2 Misch.-Gew. Wasser oder auf 60 Theile des ersteren 18 Theile des letzteren zugesetzt, so steigt das spec. Gewicht auf 1,079, von wo an es wieder bei größerem Zusatz von Wasser geringer wird. Mollénat hat folgende Tabelle hierüber entworfen, der wir die ungefähren Verhältnisse in Mischungsgewichten zufügen

110 Th. Essigsäure +	0,0 Wasser =	spec. Gew. 1,0630 =	\bar{A} +	HO
" " " +	10,0 " " "	1,0742 =	\bar{A} +	1,5 HO
" " " +	22,5 " " "	1,0770 =	\bar{A} +	2,5 HO
" " " +	32,5 " " "	1,0791 =	\bar{A} +	3 HO
" " " +	43,0 " " "	1,0763 =	\bar{A} +	3,5 HO
" " " +	55,0 " " "	1,0742 =	\bar{A} +	4 HO
" " " +	66,5 " " "	1,0728 =	\bar{A} +	5 HO
" " " +	97,5 " " "	1,0658 =	\bar{A} +	7 HO
" " " +	108,5 " " "	1,0637 =	\bar{A} +	8 HO
" " " +	118,2 " " "	1,0630 =	\bar{A} +	9 HO.

Die wasserfreie Essigsäure, wie sie aber nur in Verbindung mit basischen Dryden besteht, ist der Formel $C_4H_3O_3$ entsprechend zusammengesetzt und wird als das saure Dryd eines Kohlenwasserstoffes, des Acetydens = C_2H_2 , betrachtet.

Prüfung. Die Essigsäure und der concentrirte Essig werden auf gleiche Weise auf Verunreinigungen geprüft. Beide müssen vollkommen klar sein und dürfen weder einen brenzlichen Geruch noch beim Verdampfen auf einem Uhrglas etwas hinterlassen; Schwefelsäure wird in der mit Wasser verdünnten Säure durch Barysalze, Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd und schwefelige Säure durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt, welches letztere auch die Verunreinigung mit Blei an der entstehenden schwarzen Färbung anzeigt. Die Bestimmung des spec. Gewichtes zur Ermittlung des Gehaltes an Essigsäure ist zwar für den concentrirten Essig zulässig, aber nicht für die concentrirte Essigsäure, wie sich aus obiger Tabelle ergibt; am zweckmäßigsten ist es für beide Präparate, die Stärke derselben durch ihr Sättigungsvermögen zu ermitteln, indem man eine bestimmte Quantität derselben mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt genau mit vollkommen trockenem kohlensaurem Kali sättigt und die Menge desselben bestimmt; 70 Gewichtstheile des letzteren entsprechen 51 Gewichtstheilen wasserfreier Essigsäure oder 60 Gewichtstheilen Essigsäurehydrat. Sehr zweckmäßig kann man sich zu der Bestimmung der Mächtigkeit der Essigsäurepräparate des Marmors bedienen und ganz in derselben Weise, wie oben unter dem Artikel Salzsäure angegeben ist, mit der Berücksichtigung, daß 50,5 Theile gelöster Marmor 51 Theilen wasserfreier Essigsäure entspricht. Dumas macht noch auf ein Erkennungszeichen des reinen Essigsäurehydrates aufmerksam, nämlich daß dieses reines Quecksilberoxyd ohne Veränderung vollständig löst, während andere

Essigsäuresorten des Handels es nur in essigsaures Quecksilberoxydul verwandeln.

Anwendung. Der gemeine, destillirte und concentrirte Essig, so wie auch die Essigsäure werden nicht allein sehr häufig zur Darstellung essigsaurer Salze, sondern auch als auf das Nervensystem belebend und erregend und die auf innere Atonie beruhende krampfartige, gereizte Thätigkeit desselben herabstimmend und dämpfend wirkende Mittel gegen fieberhafte Krankheiten, Blutflüsse, Leberkrankheiten, Wahnsinn, narcotische Vergiftungen (immer aber erst nach Entfernung des Giftes), Bleicholik, Fettsucht und nach stattgefundenener Einathmung schädlicher, irrspirabler Gasarten, namentlich des Kohlenensäure- und Kohlenoxydgases, in Mixturen, Getränken oder Tropfen angewendet; äußerlich benützt man sie, hauptsächlich aber den Weinessig zu Waschungen, Umschlägen und Bähungen, Einspritzungen, Mund- und Gurgelwassern und Klystieren, ferner zu Räucherungen in Krankenzimmern und die concentrirte Essigsäure als stark reizendes Niesmittel bei Scheintod, Ohnmacht und hysterischen Zufällen und als hautröthendes und blasenziehendes Mittel; auch macht letztere den Hauptbestandtheil des *Acetum camphoratum* der Pharm. bavar., welches durch Lösen von 1 Theil mit etwas Alkohol abgeriebenem Camphor in 50 Theilen concentrirtem Essig erhalten wird, und des *Acidum aceticum aromatico-camphoratum* aus, welches nach der Pharm. boruss. durch Lösen von $\frac{1}{2}$ Drachme Camphor, 20 Tropfen Nelkenöl und 10 Tropfen Eironenöl in 4 Unzen Essigsäure, nach der Pharm. badens. durch Lösen derselben Stoffe in 56 Skrupeln Essigsäure und Vermischen der Lösung mit 40 Skrupeln Wasser dargestellt wird, also dasselbe Präparat ist, da die Essigsäure der baden'schen Pharmacopöe so stark ist, daß sie mit der angegebenen Menge Wasser vermischt werden kann, um die Mächtigkeit der nach der preussischen Pharmacopöe dargestellten Essigsäure zu erhalten.

Acetum Lignorum empyreumaticum, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyro-xylicum* s. *lignicum*; Holzeßig, Holzsäure, Pharm. hass., boruss. slesv.-hols., austr., saxon., badens. et univ.

Schon oben ist erwähnt, daß sich auch Essigsäure bei der Verkohlung des Holzes bilde, wo sie mit verschiedenen empyreumatischen Stoffen vermischt als eine bräunliche saure und empyreumatisch riechende Flüssigkeit auftritt; diese Flüssigkeit wird in eigenen Anstalten entweder als Haupt- oder Nebenprodukt gewonnen und kommt von den empyreumatischen Theilen nur mechanisch getrennt als roher Holzeßig oder rohe Holzsäure, *Acetum Lignorum empyreumaticum crudum*, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyro-xylicum crudum* in den Handel und soll für den pharmaceutisch-medicinischen Gebrauch nach der Pharm. hass., boruss., slesv.-hols. und saxon. so viel Essigsäure enthalten, daß 16 Theile derselben 1 Theil kohlenfaures Kali sättigen. Nach der Pharm. austric., badens. und univ. soll der rohe Holzeßig in den Laboratorien der Apotheken dargestellt werden und man zur Verkohlung insbesondere Buchenspäne anwenden. Man bringt diese in eine eiserne Retorte mit verlängertem Hals, verbindet diese mit einer tubulirten Vorlage und setzt in die Tubulatur derselben eine passend gebogene Gasleitungsröhre zur Ableitung (und Verbrennung) der aufretenden übelriechenden Gasarten, die Retorte wird zwischen Kohlenfeuer bis zum Glühen gebracht und hierin so lange erhalten, als aus der Gasleitungsröhre noch brennbare Gasarten aufreten, während

dem die Vorlage durch aufsteigendes Wasser immer kühl gehalten wird. Treten keine Gasarten mehr auf, so ist die Verkohlung beendet; der Apparat wird der Abkühlung überlassen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit in offenen Gefäßen einige Wochen lang der Luft ausgesetzt und dann von den abgetrennten, theerartigen Theilen mittels Filtriren durch ein genäßtes Filter geschieden.

Der rohe Holzeßig ist ein Gemenge der verschiedenen Verkohlungsprodukten (s. d. Art. Holz), welche durch die Gegenwart der Essigsäure und einiger anderer Stoffe in dem in großer Menge vorhandenen Wasser gelöst sind. Er besitzt dadurch sehr eigenthümliche, von denen der gewöhnlichen verdünnten Essigsäure von gleicher Stärke sehr abweichende Eigenschaften, indem er einerseits auf den lebenden thierischen Organismus sehr nachtheilig und sogar tödlich wirkt, andererseits aber eine höchst säulnißwidrige Kraft besitzt, so daß Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, sich an der Luft trocknen läßt, ohne zu faulen, aber dabei so hart und zähe wird, daß es sich nicht mehr als Speise benützen läßt.

Wird der rohe Holzeßig in gläsernen Retorten vorsichtig bis zu $\frac{3}{4}$ abdestillirt, so erhält man den rectificirten Holzeßig oder die rectificirte Holzeßigsäure, *Acidum pyro-lignosum* s. *pyroxylum rectificatum*, *Acetum Lignorum empyreumaticum rectificatum*, der Pharm. horuss., slesv.-hols., badens. et univ.; es hinterbleibt hierbei der größte Theil der harzartigen Stoffe mit etwas Essigsäure verbunden in der Retorte zurück und in der Vorlage findet sich eine weingelbe, weniger unangenehm riechende Flüssigkeit, welche nur die flüchtigsten Theile des Holzeßigs gelöst enthält. Diese Holzeßigsäure wird vorzüglich zum innerlichen Gebrauch in Mixturen gegen gallertartige Magen- und Darmverweichung und zu Mund- und Gurgelwassern und Binselsäften, und der rohe Holzeßig zu Waschungen, Einspritzungen und Umschlägen gegen brandige, das Scharlachfieber begleitende Bräunen, Wasserkrebs, bei Taubheit durch Mangel an Ohrenschmalz, übelriechenden Geschwüren des Zahnfleisches und gegen syphilitische Auswüchse und Warzen angewendet. Auch dient der rohe Holzeßig zu Abhaltung der Verwesung des Holzes und daraus gefertigter Baugesegenstände und in Dampfform zum Räuchern des Fleisches und der Würste. — Seine säulnißwidrige Kraft, die er dem Gehalt an Kreosot allein zu verdanken scheint, war schon den Alten bekannt, indem das Cedrium, mit welchem die ägyptische Balsamirung oder Mumificirung der Verstorbenen vorzugsweise geschah, ganz so bereitet wurde, wie jetzt der Holzeßig in Theeröfen.

Die in dem Holzeßig enthaltene Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist zum Theil flüchtiger Natur, weshalb er nicht durch wiederholte Destillation gereinigt werden kann; wird er aber mit $\frac{1}{300}$ seines Gewichtes gepulvertem Braunstein und eben so viel Schwefelsäure digerirt, so oxydirt sich das Brandöl und wird feuerbeständiger, so daß bei einer nachherigen Destillation ein Essig gewonnen wird, welcher nach der Digestion mit sehr poröser thierischer Kohle völlig farblos und rein ist. Da jedoch diese Reinigungsmethode kostspielig ist, ohne eine concentrirtere Essigsäure zu gewinnen, so ermittelte man in Frankreich eine Methode, die bei wenigen Kosten eine Essigsäure giebt, welche nur 7 Mischungs-gewichte Wasser enthält und nöthigen Falles auch noch stärker erhalten werden kann. Der Holzeßig wird nämlich mit Kalkbrei gesättigt, wobei sich in Wasser löslicher holzeßigsaurer Kalk und eine schwer auflöbliche Verbindung von Kalk mit vielem Brandöl bildet; man überläßt die Flüssig-

figkeit der Masse und gießt sie, wenn sie sich vollkommen geklärt hat, von dem braunen kalkigen Bodensatz ab, worauf sie so lange mit einer höchst concentrirten Auflösung von Glaubersalz vermischt wird, als sich noch Gyps bildet und abscheidet (Der essigsaure Kalk wird nämlich durch das Glaubersalz, welches schwefelsaures Natron ist, zerlegt und in Wasser leicht lösliches essigsaures Natron und schwerlöslicher schwefelsaurer Kalk — Gyps — gebildet). Nachdem sich der Gyps abgesetzt hat, wird die überstehende Lauge abgegossen und der Bodensatz noch ein- bis zweimal mit wenig Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepreßt. Die gesammten Flüssigkeiten, welche noch immer Brandharz gelöst enthalten, werden in flachen Pfannen eingedampft, wobei jenes in großer Menge abgeschieden und sorgfältig abgenommen wird. Die eingetrodnete, stark gefärbte Salzmasse wird nun in gußeisernen Gefäßen unter beständigem Umrühren bis zu anfangender Verkohlung, nach anderen Angaben aber so weit erhitzt, bis sie schmilzt und ruhig wie Del fließt, wobei alle brenzlichen Stoffe zerstört werden, die Essigsäure aber nicht verändert wird. Die kohlige oder geschmolzene Salzmasse wird dann mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lauge, welche jetzt nur noch essigsaures Natron gelöst enthält, zur Krystallisation befördert. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des essigsauren Natron wird dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure zersezt, indem man es im krystallisirten Zustande in einer kupfernen Destillirblase mit 36% Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht übergießt und mit Anwendung eines Kühlapparates von Zinn oder Silber bis zur Trockne destillirt. Hat das Destillat bei starker Verdünnung mit Wasser noch einen schwach brenzlichen Geruch oder Geschmack, welcher im concentrirten Zustand nicht hervortritt, so wird es einige Zeit mit gereinigter thierischer Kohle digerirt und dann abgegossen.

Da diese Säure jetzt sehr häufig in den Handel kommt und auch von den Pharmaceuten mitunter zu chemischen und medicinischen Zwecken benutzt wird, so muß man bei der Prüfung der in den Apotheken vorräthigen Essigsäure, die, wenn sie aus Holzessig auf die angegebene Weise bereitet worden ist, sich immer durch einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch zu erkennen giebt, auf Verunreinigungen mit Metallen Rücksicht nehmen und sie nöthigen Falles nochmals über Braunstein rectificiren.

Acidum benzoicum.

Chemische Bezeichnung \overline{Be} oder \overline{Bz} .

Acidum benzoicum, Flores s. Sal Benzoës; Benzoëssäure, Benzoylsäure, Benzoëblumen, Benzoësalz. Pharm. würt., bavar., hass., horuss., slesv.-hols., hannov., saxon., badens. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Benzoëssäure findet sich fertig gebildet in dem Benzoëharz, dem Tolu balsam, dem peruvianischen Balsam, der Vanille, der Toncobohnen, dem Storax, im Drachenblut, Zimmt, im Kraut von *Asperula odorata* u. s. w., scheint jedoch öfters mit der neuerdings entdeckten Zimmsäure verwechselt worden zu sein, wie sich schon aus einigen Untersuchungen von Fremy und Plantamour ergeben hat. Sie bildet sich bei der Drydation des Bitter-

mandelöles an der Luft oder durch Salpetersäure, bei Einwirkung letzterer Säure auf Zimmtöl, Anisöl und Fenchelöl, bei gleichzeitiger Einwirkung von Braunslein oder Salpetersäure auf Amygdalin, bei längerer Einwirkung von Kali auf Zimmtöl und in verschiedenen Zersetzungen der Hippursäure. — Die Benzoësäure wurde zuerst von Blaise de Vigenere 1608 beschrieben und von Lichtenstein genau untersucht, bis endlich durch die in der neueren Zeit von Wöhler und Liebig angestellten Untersuchungen ihre wahre Natur erforscht worden ist. Die älteste Vorschrift zu ihrer Darstellung ist die durch Sublimation oder Destillation des Benzoëharzes, welche Tourquet de Moyerne eingeführt hat und auch jetzt noch in einigen Pharmacopöen gültig ist; im Jahr 1775 zeigte Scheele, daß man sämmtliche Benzoësäure des Benzoëharzes nur durch Digestion mit einem Alkali, zu welchem Zweck er Kalkmilch angewendete, ausgezogen und durch Salzsäure abgeschieden werden könne, ein Verfahren, welches von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden ist. Götting und Gren wendeten statt der Kalkmilch ein kohlen-saures Alkali zur Ausziehung der Benzoësäure an und Fischer, Suerßen und Bucholz ermittelten die Bedingungen, die zur Gewinnung der größten, reichsten Menge reiner Benzoësäure nothwendig seien; Döbereiner schlug die ägende Ammoniakflüssigkeit als Lösungsmittel der Säure aus dem Harze vor. Bucholz gab noch ein Verfahren an zur Gewinnung der Benzoësäure durch Alkohol an, welches unten ausführlich beschrieben ist. Ueber anderweite Vorschläge zur Darstellung dieser Säure s. unten.

Darstellung. Obgleich die Benzoësäure sich in verschiedenen Pflanzenstoffen vorfindet und Vorschläge gemacht worden sind, sie aus denselben zu gewinnen, so bleibt doch ihre Gewinnung aus dem Benzoëharz die sicherste und ergiebigste.

Die älteste Methode zur Darstellung der Benzoësäure ist die durch Sublimation, welches Verfahren von der Pharm. würt., slesv.-hols., saxon. und univ. aufgenommen worden ist und darin besteht, daß man gröblich zerstoßenes Benzoëharz in einem flachen irdenen Gefäße oder auch in einem hessischen Schmelztiegel, welcher mit einer hohen zuderbuttsförmigen Tüte von Druck- oder Kliebspapier bedeckt ist, einige Stunden lang in einem Sandbade einer Temperatur aussetzt, bei welcher zwar das Harz schmilzt, aber noch keine Zersetzung erleidet. Die sich bei dieser Temperatur aus dem Harze entwickelnde Säure verdichtet sich in glänzenden Nadeln an der Tüte, die von Zeit zu Zeit durch eine neue ersetzt wird, bis zuletzt kein Sublimat mehr austritt und bei etwas mehr gesteigerter Temperatur das Papier ölig und braun wird. Die in den Tüten sitzenden Krystalle werden nach beendigter Operation mit einem Federbart abgestrichen, nöthigen Falles nochmals sublimirt (s. unten) und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Man hat in neuerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß die Benzoësäure mit Leichtigkeit durch die Poren des Fließpapieres gehe und nach dem beschriebenen Verfahren immer ein Verlust an dieser kostbaren Säure stattfinde; Mohr hat ein Verfahren in der Universalpharmacopöe angegeben, die möglichst vollständige Extraktion der Benzoësäure aus dem Harze auf dem Wege der Sublimation ohne Verlust zu bewerkstelligen, welches sehr zweckmäßig zu sein scheint. Es wird nämlich das gröblich gepulverte Benzoëharz für sich oder mit seinem gleichen Gewicht Sand vermengt in einem runden Topf von Gußeisen oder Eisenblech, dessen Wände nicht über 2 Zoll hoch sind, ausgebreitet und über die Oeffnung desselben ein Stück

Fließpapier ausgespannt, welches über die Ränder des Topfes mit Kleister befestigt wird. Ueber den so vorgerichteten Topf wird ein Hut von dichtem Papier in der Form eines gewöhnlichen Mannshutes gesetzt und über den Rand des Topfes mit starkem Bindfaden fest angechnürt. Der Topf wird dann auf Sand, welcher auf einem Eisenblech ausgebreitet ist, gestellt und unter diesem 3 — 4 Stunden lang ein schwaches Feuer erhalten, in welcher Zeit alle Benzoesäure entwickelt, durch das Fließpapier gegangen und auf der inneren Seite des Hutes verdichtet worden ist. — Hatchett suchte die Ausbeute an Benzoesäure dadurch zu vermehren, daß er das Harz mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefelsäure concentrirter Schwefelsäure vermischt erhitzte.

Das von Frickfinger verbesserte Scheele'sche Verfahren zur Darstellung der Benzoesäure wird von der Pharm. univ. in folgender Art angegeben. Man soll 1 Theil Aegkalk mit 4 bis 6 Theilen Wasser übergießen, so daß nach dem Löschen eine ganz gleichartige Kalkmilch gebildet worden ist, zu welcher 4 Theile höchst fein gepulvertes Benzoescharz und 30 Theile Wasser innigst gemischt werden. Das Gemische wird dann unter fortwährendem Umrühren eine halbe Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit abcolirt und der Rückstand nochmals mit 20 Theilen und zuletzt mit 10 Theilen Wasser ausgekocht. Die vereinigte Flüssigkeit wird der Klärung überlassen und auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingedampft, worauf man sie noch heiß mit so viel Salzsäure vermischt, daß sie schwach sauer reagirt. Die während des Erkalteus sich ausscheidenden Krystalle werden mit ein wenig kaltem Wasser ausgewaschen, ausgepreßt und dann behufs der Umkrystallisation nochmals in der geringsten Menge kochendem Wasser gelöst. — Bei den angegebenen Verhältnissen zwischen Kalk und Harz findet während des Kochens leicht ein Zusammenballen des schmelzenden Harzes statt, wodurch ein großer Theil desselben der Einwirkung des Kalkes entzogen wird; findet das Zusammenschmelzen statt, so muß man die Klumpen herausnehmen, erkalten lassen und wiederum pulvern, das Pulver aber in die kochende kalkhaltige Flüssigkeit zurückgeben. Dieser Uebelstand wird dadurch vermieden, daß man das Harzpulver sogleich mit einer größeren Menge Kalkhydrat vermengt, als oben angegeben ist und die Pharm. badens. schreibt zu diesem Zwecke vor, ein inniges Gemenge von 2 Pfund feingepulvertem Benzoescharz und 2 Pfund Kalkhydrat mit 80 Pfund Wasser 3 Stunden lang unter Umrühren zu kochen, die Flüssigkeit nach dem Coliren auf 16 Pfund einzukochen und mit der gehörigen Menge Salzsäure zu zerlegen, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf einem leinenen Tuch auszuwaschen und, nach dem Trocknen in gelinder Wärme, aus einem weithalsigen Tiegel, welcher mit einer Papiertüte bedeckt ist, zu sublimiren.

Das verbesserte Göttling-Gren'sche Verfahren ist das gebräuchlichste, von der Pharm. boruss. slesv.-hols. und hannov. aufgenommen worden und besteht im Folgenden: 24 Theile Benzoespulver werden mit 9 Theilen krystallisirtem, aber zerriebnem kohlen saurem Natron vermengt und das Gemenge in einer Porcellanschale mit Wasser zu einem Brei angerührt, welcher 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren und Er-satz des verdampften Wassers digerirt, dann mit 216 Theilen Wasser vermengt und in einem zinnernen Kessel so lange gekocht wird, bis nur noch 144 Theile Flüssigkeit übrig sind. Die Flüssigkeit wird von dem Harze abgeseigt und filtrirt; sie enthält benzoësäures Natron und benzoescharzhaltiges kohlen saures Natron gelöst; man vermischt sie mit so viel

verdünnter Schwefelsäure, daß nur letztere Verbindung zerlegt wird, d. h. so lange als noch ein Aufbrausen entsteht, wobei man zuletzt sehr vorsichtig zusehen muß, damit nicht auch benzoësaures Natron zerlegt werde. Man trennt die ausgeschiedenen Harztheile durch Filtriren, dampft die Flüssigkeit auf 72 Theile ein und vermischt sie nun siedend heiß aufs Neue mit so viel verdünnter Schwefelsäure, daß die ganze Menge der verbrauchten Säure — aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser gemischt — 24 Theile oder auf 9 Unzen des krystallisirten kohlensauren Natrons 24 Unzen beträgt. Beim allmählichen Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Benzoësäure aus; man sammelt die Krystalle auf einem leinenen Tuch und dampft die Mutterlauge so oft ein, als sich beim Erkalten noch schuppenförmige Krystalle ausscheiden, welche sämmtlich mit einer kleinen Menge kalten Wasser gewaschen, auf Papier getrocknet und aufbewahrt werden. — Mitunter ist die so gewonnene Benzoësäure nicht ganz farblos und sie muß durch Umkrystallisation oder Sublimation gereinigt werden. Die Pharm. hannov. schreibt zu diesem Zwecke vor, die aus 24 Unzen Benzoëharz auf die angegebene Weise erhaltene Säure mit 1 Unze Kohlenpulver — am besten gereinigte Knochenkohle oder Blutlaugenkohle — und 3 Maasß Wasser einmal aufkochen und die colirte oder filtrirte Flüssigkeit durch Abkühlung krystallisiren zu lassen. — Fischer schlug zur Darstellung einer farblosen Säure vor, die alkalische Abkochung des Benzoëharzes vor der Zerlegung durch Schwefelsäure mit frisch ausgekühlter Holzkohle oder gereinigter Thierkohle zu kochen und dann noch durch Eiweiß zu klären.

Dem beschriebenen Verfahren sehr ähnlich sind die Vorschriften der Pharm. würt., bavar. und hass. — Nach der Pharm. würt. sollen nämlich 12 Unzen Benzoëpulver und 3 Unzen gereinigte Pottasche mit der hinreichenden Menge Wasser gekocht, die Flüssigkeit abgeseigt und der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht, beide Flüssigkeiten vereinigt bis zu 1 Maasß eingedampft und nach dem Filtriren und Erkalten so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt werden, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher auf ein Filter gebracht und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, dann aber mit 1 Maasß kochendem Wasser übergossen wird, worin sich die Säure löst und beim Erkalten der Lösung wiederum krystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird der Rest der gelösten Säure gewonnen. — Nach der Pharm. bavar. werden 10 Unzen Benzoëpulver mit 1 Unze kohlensaurem Kali und 36 Unzen Wasser unter Umrühren in einem zinnernen Kessel gekocht, die dabei sich bildenden Klumpen von zusammengeschmolzenem Harz herausgenommen, nach dem Erkalten gepulvert und nochmals mit derselben Flüssigkeit so lange gekocht, wobei das verdunstende Wasser ersetzt wird, bis diese klar und hell erscheint, worauf sie nach dem Erkalten filtrirt und durch Schwefelsäure zerlegt wird. Der gebildete Niederschlag wird mit ungefähr 20 Unzen kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, ausgepreßt und in gelinder Wärme getrocknet. — Die Pharm. hass. verordnet, 16 Unzen Benzoëpulver, 8 Unzen grobes Kohlenpulver und $4\frac{1}{2}$ Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron mit 12 Pfund Wasser in mäßiger Wärme 24 Stunden zu digeriren und öfters umzurühren, dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang aufzukochen, das zusammenballende Harz herauszunehmen, zu pulvern und nochmals mit derselben Flüssigkeit zu kochen, die erkaltete Flüssigkeit zu filtriren und durch Schwefelsäure zu zerlegen, den Niederschlag mit kaltem Wasser auszuwaschen und zu trocknen; die von dem Niederschlag abgeseigte Flüssigkeit

figkeit und das Waschwasser geben beim Verdampfen und Abkühlen noch eine Portion krystallisirte Säure.

Schon 1671 fand Hagedorn, daß eine durch Wasser zersetzte Benzoesäure nach Verlauf eines Monats Krystalle gebe, die den wirklichen Benzoesäuren, d. h. der durch Sublimation des Benzoescharzes erhaltenen Säure sehr ähnlich wären. Diese Beobachtung wurde aber nicht berücksichtigt, bis Bucholz hierauf ein Verfahren zur Gewinnung der Benzoesäure gründete, welches er als das vortheilhafteste empfiehlt und in Folgendem besteht. Man übergießt ein Theil gepulvertes Benzoescharz mit 4 Theilen Weinalkohol, setzt das Gemische 1—2 Tage oder so lange in Digestion, bis das Harz gelöst ist, trennt durch Filtriren die Auflösung von beigemengtem Sande, Spänen u. s. w., wäscht das Filter noch mit einigen Unzen Alkohol aus, giebt die geistige Lösung in einem Kolben (bei größeren Mengen in eine blanke kupferne Destillirblase), in welchem sich 12 Theile Wasser befinden, und vereinigt durch Schütteln (oder Umrühren) das Ganze zu einem gleichförmigen milchähnlichen Gemenge. Nach Aufsetzen des Helms und Anfügen der Vorlage wird so lange destillirt, als noch Geistiges übergeht, dann aber die Destillation unterbrochen und die Flüssigkeit heiß von dem an den Wänden und Boden des Destillirgefäßes sitzenden Harze abgegossen und noch heiß filtrirt; nach dem Erkalten ist der größte Theil der Benzoesäure krystallinisch abgeschieden. Verlobnt es der Mühe, alle Benzoesäure des Harzes zu extrahiren, so wird das in dem Destillirgefäß befindliche Harz nochmals in 3 Theile Alkohol gelöst, die Lösung mit 9 Theilen Wasser zu einer gleichförmigen Milch vermischt, der Weingeist abdestillirt und die Flüssigkeit durch das erste Filter filtrirt. Nach vollendeter Ausscheidung der Benzoesäure aus der ersten Auflösung wird die davon abgeglichene Flüssigkeit zu der durch die zweite Lösung des Harzes erhaltenen gegossen, das Ganze bis zu $\frac{1}{8}$ eingedampft (was wegen der Flüssigkeit der Säure am besten in einer Retorte oder Destillirblase geschieht, um das säurehaltende Destillat bei einer folgenden Bearbeitung von Benzoescharz als Vermischungswasser zu benützen) und in eine erwärmte Glas- oder Porcellanschale gegossen, welche an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen wird; nach erfolgter Krystallisation wird die Mutterlauge weiter eingedampft, um alle Säure zu gewinnen. — Behufs der Entfernung von anhängenden Harz- oder Balsamtheilchen wird die sämmtliche Säure in 50 bis 60 Theilen Wasser, welches in einem Gefäße von Silber, Zinn oder Glas zum Sieden gebracht ist, gelöst und mit so viel frisch geblühter, reiner, gröblich gepulverteter Kohle, als die Säure im getrockneten Zustand wog, (nach Stolze eignet sich besser frisch gefällte und ausgewaschene Thonerde) eine Viertel Stunde gekocht; giebt dann eine filtrirte Probe nach dem Erkalten reine weiße Krystalle, so ist die Reinigung vollständig; gegentheils aber setzt man noch eine neue Quantität Kohlenpulver hinzu und kocht einige Male aus, bis eine Probe beim Erkalten Krystalle von der verlangten Beschaffenheit ausscheidet. Nach beendigter Reinigung wird die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat der langsamen Abkühlung überlassen. Die auf dem Filter befindliche Kohle wird noch etwas mit kochendem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation so oft eingedampft, als noch reine Krystalle erhalten werden. — Der bei der Destillation übergehende Weingeist enthält etwas Benzoesäure und eignet sich am zweckmäßigsten zu späteren Bearbeitungen des Benzoescharzes,

indem man ihn durch Rectification in Alkohol verwandelt, welcher zur Lösung des Benzoëharzes dient und das Phlegma zum Verdünnen der Tinktur benützt. Das von der Säure getrennte Harz ist so wenig verändert, daß es zu Räucherwerken, Lacken u. s. w. auf die mannichfaltigste Weise benützt werden kann. Auch das mit kohlensauren Alkalien behandelte Benzoëharz kann noch zu Räucherwerken benützt werden, während das mit Kalk behandelte dazu gänzlich untauglich ist.

In neuester Zeit hat Böhler ein Verfahren zur Gewinnung der Benzoësäure angegeben, welches sehr zweckmäßig zu sein scheint; man soll nämlich das Harz in seinem gleichen Volumen höchst rectificirtem Weingeist in der Wärme lösen, die Lösung noch heiß mit so viel rauchender Salzsäure vermischen, bis das Harz sich auszuscheiden beginnt, und dann aus einer Retorte so lange destilliren, als noch Benzoëäther übergeht, wobei man, wenn die Masse zu dick werden sollte, etwas heißes Wasser zusetzt. Das Destillat wird mit Aetzkali digerirt, zuletzt bis zum Sieden erhitzt und hierauf noch heiß mit Salzsäure vermischt, wo dann beim Erkalten die Benzoësäure auskrystallisirt. Der von dem Harz in der Retorte abgessene wässerige Theil läßt ebenfalls beim Erkalten noch Benzoësäure fallen.

Ist die auf die eine oder andere Weise gewonnene Benzoësäure nicht rein, so kann sie am zweckmäßigsten durch Sublimation gereinigt werden. Es ist dann nicht nöthig, die ausgeschiedene Benzoësäure zuerst der Krystallisation zu unterwerfen, sondern man sucht sie aus den möglichst concentrirten Lösungen der benzoësauren Alkalien durch das Vermischen mit Schwefelsäure und rasches Abkühlen als ein Pulver zu gewinnen, welches durch Waschen mit wenig Wasser und Pressen möglichst von allen salzigen Theilen befreit und getrocknet wird. Man vermengt es mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge in einem weithalsigen Glaskolben bei dem gelindesten Kohlenfeuer bis zu der Temperatur, bei welcher die Benzoësäure dampfförmig wird. Man stellt den Kolben etwas schief, damit die sublimirte Säure nicht auf den Boden zurückfallen kann, und verschließt die Mündung mit Papier. Ist der Hals des Kolbens mit Nadeln angefüllt, so nimmt man ihn vom Feuer, nimmt diese heraus und wiederholt die Erhitzung so oft, als jene Nadeln noch auftreten. Bei dieser Sublimation beobachtete Büchner einmal eine so starke Phosphorescenz der sublimirenden Säure, daß die Krystalle sich fortwährend als feurige Funken darstellten. — Auf nassem Wege reinigt man die Benzoësäure durch Kochen mit Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure und durch Einleiten von Chlorgas in die kochende Lösung der Säure in Wasser.

Erklärung. Die Benzoësäure ist dem Benzoëharz theils frei, theils gebunden vorhanden, und kann deßhalb sowohl durch Sublimation als auch durch Behandlung mit kochendem Wasser zum Theil dem Harz entzogen werden. Wird dieses hingegen mit einem reinen oder kohlensauren Alkali digerirt und gekocht, so nimmt dieses alle Säure zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung zu einer Flüssigkeit auf, welche im gehörig concentrirten Zustand beim Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure fast alle Benzoësäure pulverförmig oder krystallinisch fallen läßt, während sich schwefelsaures Kali oder Natron oder salzsaurer Kalk bildet. — Die Erklärung des Processes, bei welchem die Benzoësäure durch Zersetzung der geistigen Benzoëtinktur mit heißem Wasser gewonnen wird, besteht darin, daß durch letzteres das Harz aus dem Weingeist abgescie-

den wird, dagegen aber die Benzoësäure in dem heißen Wasser gelöst bleibt. — Bei dem von Wöhler angegebenen Verfahren wird die Benzoësäure durch die Gegenwart der Salzsäure bestimmt, mit dem Alkohol zu Benzoeäther zusammentreten, welcher flüchtig ist und daher durch Destillation von den anderen Bestandtheilen des geistigen Benzoeauszuges getrennt werden kann; wird dann der Benzoeäther mit Kali digerirt, so zerfällt er wieder in Benzoësäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und in Alkohol, die Lösung des gebildeten benzoësauren Kalis aber bei der Behandlung mit Salzsäure in Benzoësäure und salzsaures Kali oder Chlorkalium.

Eigenschaften. Die Benzoësäure stellt biegsame, weiche, weiße, durchscheinende und perlmutterglänzende Blätter oder sechsseitige Nadeln dar, ist luftbeständig, hat gewöhnlich einen vanilleartigen Geruch, ist aber im reinen Zustand völlig geruchlos und entwickelt nur beim Erwärmen einen dem Benzoeharz ähnlichen Geruch, schmeckt schwach säuerlich, stechend süßlich und erregt im Schlunde Kratzen und Brennen. Sie schmilzt bei $+120^{\circ}$ und verflüchtigt sich bei $+145^{\circ}$ in weißen, stark riechenden und zum Husten reizenden Dämpfen, ohne dabei zerlegt zu werden; die Dämpfe entzünden sich leicht und brennen mit heller Flamme; auch ist sie mit den Dämpfen des kochenden Wassers etwas flüchtig (weßhalb das Eindampfen den Lösungen derselben in Retorten mit Vorlagen vorgenommen und das Destillat mit einem Alkali gesättigt, concentrirt und dann erst wieder durch eine Säure zerlegt werden muß). Die Benzoësäure löst sich in 200 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser und die kochend bereitete, gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer weißen, fettähnlichen, aus kleinen nadel förmigen Krystallen bestehenden Masse, die beim Pressen das eingeschlossene, benzoësaurehaltige Wasser leicht entläßt. Auch löst sich die Benzoësäure leicht und in großer Menge in Alkohol und ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure; diese sämtlichen Lösungen lassen bei Zusatz von Wasser die größere Menge von Benzoësäure wieder fallen. Die krystallisirte Benzoësäure ist ein Hydrat und von dem Hydratwasser durch Beiden an basische Dryde getrennt, nach Liebig und Wöhler der Formel, $C_{14}H_5O_2$ entsprechend zusammengesetzt und wird als das Dryd eines zusammengelegten Radikals, des Benzoyls $= C_{14}H_5O_2$ (s. d. Art. Bittermandelöl) betrachtet.

Prüfung. Diese ergibt sich aus den angeführten Eigenschaften; eine schwach gelblich gefärbte und dann auch riechende Benzoësäure ist, wenn sie sonst rein ist, ihrer Anwendung nicht nachtheilig, insbesondere da die mit ihr gemachten medicinischen Erfahrungen meist aus einer Zeit herrühren, wo gewöhnlich eine farbige und riechende Benzoësäure dargestellt wurde. Sie muß gehörig ausgewaschen sein und deßhalb darf damit kalt digerirtes Wasser weder durch salzsauren Baryt, noch durch salpetersaures Silber gefällt oder getrübt werden; die basischen Substanzen oder deren Verbindungen mit Säuren bleiben dann auch beim Erhitzen der Benzoësäure auf einem Platinblech zurück. Absichtliche Verfälschungen dieser Säure sollen mit einem feinsaserigen Gyps und mit Hippursäure vorkommen; ersterer wird leicht dadurch erkannt, daß er sich nicht verflüchtigt und letztere daran, daß sie an und für sich, selbst bei gelinder Erwärmung geruchlos ist, wenn ihr nicht künstlich der eigenthümliche Geruch der Benzoësäure mitgetheilt worden; bei stärkerer Erhitzung endlich

verflüchtigt sich nicht die Hippursäure, sondern sie zerfällt in Benzoesäure, Benzoesäures Ammoniak, Blausäure u. s. w., woran sie unverkennbar ist.

Anwendung. Die Benzoesäure wird als ein auf die Schleimhaut der Lungen reizend und auf die Nerven und Gefäße des Brustorgans erregend und behebend wirkendes Mittel, jedoch nur selten und fast ausschließlich nur bei Lungenleiden, besonders bei typhösen Lungenkrankheiten, wenn zu Folge einer beginnenden Lähmung des Lungenorgans der Auswurf plötzlich stockt, die Respiration sehr mühsam und Erstickung zu befürchten ist, unter denselben Umständen beim zweiten Stadium der wahren Lungenentzündung zur Zeit der Krisenbildung, ferner bei Lungen- und Luströhrencatarrhen, im Schleimasthma u. s. w. in Pulvern, Pillen, Lösungen und Schüttelmixturen angewendet. Sie macht einen Bestandtheil der Tinctura Benzoes und den daraus bereiteten, als Schönheitsmittel dienenden sog. Jungfernmilch, Magisterium Benzoes, aus, welche durch Vermischen von einigen Drachmen Benzoeinixtur mit 4 — 6 Unzen Rosen-, Drangenblüthen — oder einem anderen wohlriechenden Wasser bereitet wird. — In der Chemie benützt man die Benzoesäure in ihrer Verbindung mit Natron oder Ammoniak als Reagens und Fällungsmittel für Eisenoxydsalze.

Acidum chinicum.

Chemische Bezeichnung \bar{K} .

Acidum Chinae s. einchonicum s. kinicum, Sal essentielle Chinae; Chinasäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Diese im Jahr 1787 von Hermbstädt und im Jahr 1790 von Hoffmann entdeckte, dann von Bauquelin, Henry und Plisson, Baup, J. Liebig und Wostkresensky genauer untersuchte Säure kommt mit Kalk, Kalk, Chinin und Cinchonin verbunden in den verschiedenen Arten der Chinrinde vor und findet sich auch nach Berzelius in dem Splinte der Tannen. Man gewinnt sie in Verbindung mit Kalk als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chinins und Cinchonins (s. d. Artikel), indem man den durch Kalk gefällten schwefelsauren Auszug der Chinarinden, welcher Chinasäuren und schwefelsauren Kalk nebst farbigen extraktiven Stoffen enthält, bis zur Syrupsdicke verdunstet und hierauf mit der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol vermischt, wobei der Chinasäure und schwefelsäure Kalk niedergeschlagen wird; der Niederschlag wird dann noch einige Male mit Weingeist ausgewaschen und dann wieder in der geringsten Menge Wasser gelöst, die Lösung zur Syrupsdicke verdunstet und an einem mäßig warmen Orte der Krystallisation überlassen. Der sich ausscheidende Chinasäure Kalk bildet eine dicke körnige Masse, welche durch Auspressen und wiederholtes Lösen und Krystallisiren weiter gereinigt wird. Der reine Chinasäure Kalk kann auf verschiedene Weise zerlegt werden; die beste Methode ist die, daß man $6\frac{1}{2}$ Theile reinen Chinasäuren Kalk mit einer Mischung aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 10 Theile Wasser einige Stunden bei gelinder Wärme digerirt, die über den gebildeten schwefelsauren Kalk stehende Flüssigkeit abfiltrirt, dann zur Abscheidung des noch gelösten schwefelsauren Kalkes mit Alkohol vermischt, nach der Klärung bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz eindampft und dann der Ruhe überläßt, wo die Chinasäure in farblosen, durchsichtigen, schiefen rhombischen Säulen kry-

stallirt; sie hat in ihrem äußeren viel Aehnlichkeit mit der Weinstein-
säure, ist luftbeständig und von 1,637 spec. Gewicht, löst sich in der
doppelten Menge siedendem Wasser und auch in Alkohol, schmilzt bei
+ 155°C und entläßt hierbei 5% Wasser und giebt bei der trockenen
Destillation eine neue krystallisirbare Säure, die Brenzchinasäure,
welche sich dadurch auszeichnet, daß sie mit Eisenoxydsalzen einen schönen
grünen Niederschlag bildet. — Die Chinasäure ist im krystallisirten Zustand
nach Liebig und Woskresensky der Formel $C_{14}H_{12}O_{12}$, im wasser-
freien Zustand aber wahrscheinlich der Formel $C_{14}H_8O_8$ entsprechend zu-
sammengesetzt (m. vergl. Bd. 2.); sie ist für sich nicht officinell, macht
aber mit Kali, Kalk, Chinin und Chinchonin verbunden einen Be-
standtheil des wässerigen Extraktes der Chinarinden aus; sie ist von
Henry und Plisson zur Darstellung und medicinischen Verwendung
von chinasaurem Chinin empfohlen worden.

Acidum citricum.

Chemische Bezeichnung $\bar{C}i$.

Acidum Citri s. Limonum; Citronensäure. Pharm. ba-
dens. et univ.

Vorkommen. Diese im Jahr 1784 von Scheele entdeckte Säure
findet sich fertig gebildet und mit wenig Aepfelsäure verbunden in dem
Safte der Citronen und Pomeranzen, der Ahlkirschen und Preiselbeeren
und mit mehr Aepfelsäure in dem Safte der Stachelbeeren, Johannis-
beeren, Sauerkirschen und vieler anderer Pflanzen; ihre wahre chemische
Natur ist in der neueren Zeit durch Berzelius und Liebig er-
forscht worden.

Darstellung. Am leichtesten und in der größten Menge ge-
winnt man die Citronensäure aus dem Safte der Citronen; dieser wird
zuvor mit Eiweiß geklärt und dann in einem Gefäß von Zinn oder
Porcellan unter Mithilfe von Wärme so lange mit fein zerriebener Kreide
vermischt, als noch ein Aufbrausen stattfindet; der sich hierbei abschei-
dende citronensaure Kalk wird so lange mit kochendem Wasser abgewaschen,
bis dieses farblos abläuft, dann getrocknet und hierauf mit verdünnter
Schwefelsäure zerlegt. Nach Parkes nimmt man in England, wo die
Citronensäure im Großen aus dem schon im Vaterland der Citronen be-
reiteten citronensauren Kalk dargestellt wird, auf 10 Pfd. der mit Citro-
nensaft gesättigten Kreide 9 Pfund Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht,
welche mit der 7fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist; der
citronensaure Kalk wird mit dieser verdünnten Säure ohne äußere Er-
wärmung einige Tage macerirt und das Ganze öfters umgerührt, dann
die saure Flüssigkeit abfiltrirt und der schwefelsaure Kalk einige Male mit
kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem Waschwasser
vereinigt über freiem Feuer in einem Bleikessel bis zu einem spec. Gewicht
von 1,13 eingedampft, dann in kleine und flache Kessel ausgegossen und
im Wasserbad bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft;
sowie sich hier auf der Oberfläche ein Salzhäutchen zeigt, müssen die
Kessel augenblicklich aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen
der syrupartigen Flüssigkeit bei Seite gestellt werden, wo dann nach
4 Tagen die Krystallisation der Citronensäure erfolgt ist. Die Krystalle

werden von der Mutterlauge befreit und, da sie immer gefärbt sind, entweder durch 3- bis 4maliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln der ersten Lösung mit gereinigter Thier- oder Pflanzenkohle gereinigt. Dieses Verfahren ist im Wesentlichen auch von der Pharm. badens. und univ. aufgenommen worden; es ist jedoch zu bemerken, daß man wenigstens 3 bis 4 Pfund Citronensaft mit Kreide sättigen muß, wenn die Citronensäure rein und ohne Verlust gewonnen werden soll. Wird bei der Zersetzung des citronensauren Kalkes zu wenig Schwefelsäure angewendet, so löst sich der unzersehte citronensaure Kalk in dem citronensäurehaltigen Wasser auf und verhindert dann die Krystallisation der eingedampften Flüssigkeit; ist dieses der Fall, so setzt man zu der sauren concentrirten Flüssigkeit kleine Mengen verdünnter Schwefelsäure und unterbricht das Kochen von Zeit zu Zeit einige Stunden, damit sich der schwefelsaure Kalk abscheiden kann. Hat man eine zu große Menge Schwefelsäure zur Zersetzung des citronensauren Kalkes verwendet, was dadurch erkannt wird, daß die Flüssigkeit mit salzsaurem Baryt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag bildet, so muß sie noch mit kleinen Mengen citronensaurem Kalk digerirt werden, damit die Schwefelsäure an den Kalk tritt, da sie im freien Zustand beim Eindampfen auf die Citronensäure verkoblend wirkt. Selbst bei den von Schwefelsäuren freien Lösungen der Citronensäure tritt beim Verdampfen mitunter eine Verkohlung ein und besonders dann, wenn die Flüssigkeit nach dem Erscheinen des Salzhäutchens noch länger in dem Wasserbad erhitzt wird. — Die Mutterlauge der ersten Krystallisation der Citronensäure ist gewöhnlich schwarz gefärbt, enthält aber noch, wie die von den Umkrystallisationen, eine bedeutende Menge Citronensäure; um den größten Theil derselben zu gewinnen, wird sie mit Wasser verdünnt und, wie der Citronensaft, mit Kreide gesättigt, der citronensaure Kalk mit kochendem Wasser ausgewaschen und mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt.

Will man den an Citronensäure reichen Saft der Johannis- oder Preiselbeeren zur Darstellung jener verwenden, so muß man ihn sűrereit durch Aufkochen von der gerinnbaren Pflanzenmaterie und durch Behandeln mit thierischer Kohle von dem größten Theil des gelösten Farbstoffes befreien und dann mit Kreide sättigen. Tilloy läßt den Saft der Johannisbeeren erst gähren, destillirt nach beendigter Gährung den Alkohol ab, sättigt den noch heißen Rückstand mit kohlen-saurem Kalk, reinigt den gebildeten citronensauren Kalk durch Auswaschen und Pressen, rührt ihn mit Wasser zu Brei an, zerlegt diesen durch die hinreichende Menge Schwefelsäure, sättigt die Lösung der abgeschiedenen Citronensäure wiederum mit Kreide, zerlegt den citronensauren Kalk wie zuvor, behandelt die Flüssigkeit mit Kohle und befördert dann zur Krystallisation; sind die Krystalle noch farbig, so werden sie mit etwas Wasser gewaschen und nochmals umkrystallisirt.

Erklärung. In dem Saft der Citronen, Johannisbeeren und Preiselbeeren ist die Citronensäure frei neben Aepfelsäure, den zuckerigen schleimigen und farbigen Theilen enthalten; wird der Saft mit kohlen-saurem Kalk in Berührung gebracht, so verbindet sich, unter Abscheidung der Kohlen-säure, die Citronen- und Aepfelsäure mit dem Kalk; der citronensaure Kalk ist eine in Wasser unlösliche Verbindung, während der äpfelsaure Kalk leicht darin löslich ist und sich daher, nebst den anderen löslichen Theilen des Saftes, beim Behandeln des citronensauren Kalkes mit kochendem Wasser leicht abscheiden läßt; wird der citronensaure Kalk

dann mit Schwefelsäure behandelt, so wird, wegen der größeren Anziehungskraft dieser Säure zum Kalk, die Citronensäure abgeschieden, welche in Wasser löslich ist, während das neue Kalksalz, der Gyps, sich sehr wenig darin löst.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt in farblosen, durchscheinenden oder durchsichtigen, regelmäßigen, durch 4 Flächen zugespitzten Prismen, ist luftbeständig, geruchlos und von stark saurem, aber angenehmen Geschmack und löst sich leicht in seinem gleichen Gewichte Wasser zu einer syrupsdicken Flüssigkeit; bei + 30 bis 35° C. verwittert sie an trockner Luft und zerfällt zu einem weißen Pulver. Die Krystalle schmelzen bei stärkerer Erhitzung in ihrem Krystallwasser und entlassen dieses bei + 100° C. zum Theil; die verwitterte Säure schmilzt bei + 190°, wird dabei gelb, entläßt Wasser und verwandelt sich in Maleinsäure; bei der trocknen Destillation der verwitterten Säure bildet sich Wasser, Aceton, Kohlenäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff, Kohle und zwei eigenthümliche flüchtige Säuren, die Brenzcitronensäure und Parabrenzcitronensäure, welche ebenfalls krystallisirbar sind. Die verdünnte wässerige Lösung der Citronensäure schimmelt, selbst in verschlossenen Gefäßen, nach längerem Aufbewahren und die Flüssigkeit enthält dann Essigsäure; die Citronensäure ist auch in Alkohol löslich. — Ueber die Zusammensetzung der Citronensäure und der aus ihr entstehenden Säuren vergl. Bd. 2.

Prüfung. Die Citronensäure muß die angeführten Eigenschaften besitzen und sich besonders vollständig in Alkohol lösen. Verunreinigungen mit Metallen werden in der wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser und die mit Kalk an den durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Niederschlag erkannt; ist sie mit Weinstensäure verfälscht, so wird die Lösung nicht nur durch Kalisalze krystallinisch gefällt, sondern auch diese Verfälschung daran erkannt, daß die Lösung schon in der Kälte in Kalkwasser einen Niederschlag hervorbringt, während reine Citronensäure erst in der Siedbige das Kalkwasser fällt; Schwefelsäure wird an den durch salzsauren Baryt entstehenden, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag erkannt und Aepfelsäure daran, daß der durch Bleizucker entstandene Niederschlag sich in kochendem Wasser mehr oder minder wieder löst und beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Anwendung. Die Citronensäure wird als ein durstlöschendes, kühlendes, abnorme Thätigkeiten im Blutgefäßsystem herabstimmendes und besonders die zu starke oder scharfe Gallenabscheidung ermäßigendes und verbesserndes Mittel innerlich in Lösungen, am besten in Limonadenform, und in Saturationen gegen entzündliche und gallige Fieber, überhaupt gegen gall- und gelbsüchtige Zustände, im Wechselfieber, gegen Blutwallungen und Kongestionen, dadurch bedingtem Kopfsweh, Schwindelhaftigkeit, starkem Herzklopfen und Neigung zum Abortus, gegen gelindere scorbutische Affectionen, als Palliativmittel gegen Seekrankheit und chronisches Erbrechen, gegen frisch entstandene rheumatische Beschwerden und als Antidot alkalischer und narcotischer Vergiftungen und äußerlich in Waschungen, Gurgelwassern, Linimenten und Salben gegen scorbutische Affectionen des Zahnfleisches, Mundsäule und chronische Hautausschläge, namentlich gegen Sommersprossen und andere Hautflecken angewendet. Sonst dient die Citronensäure, in Ermanglung frischer Citronen, zur Bereitung von Limonaden, indem man den hierzu dienenden Zucker noch mit etwas Citronenöl würzt und zur Darstellung der schäu-

menden Weinsimonade, welche auf die Weise bereitet wird, daß man 17 Gran doppelt kohlensaures Natron und 1 Loth Zucker in 22 Loth gewässertem Weingeist löst und dann, der in eine Flasche gegebenen Lösung 28 Gran zerriebene Citronensäure zusetzt, worauf die Flasche schnell verpropft und umgeschüttelt wird. Unreine Citronensäure dient auch in der Färberei zum Weizen.

Acidum malicum.

Chemische Bezeichnung \bar{M} .

Acidum sorbicum; Aepfelsäure, Vogelbeersäure, Spierensäure. Pharm. univ.

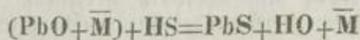
Vorkommen und Geschichte. Die Aepfelsäure wurde im Jahr 1785 von Scheele entdeckt, welcher sie mit Citronensäure vermischt in dem Saft der Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Faulbeeren, Kirschen, Erdbeeren, Brombeeren und Himbeeren und unvermischt in dem Saft der unreifen Aepfel, Berberisbeeren, Pflaumen, Schlehen, Fliederbeeren und Vogelbeeren auffand; Donovan hielt die in den letzteren vorkommende Säure für eine andere, eigenthümliche Säure, was aber Bracconnot widerlegte. Später wurde die Aepfelsäure noch als ein Bestandtheil vieler anderer Pflanzenkörper z. B. mit Kalk in dem Saft des Hauslauch's und verschiedener Sedumarten, der Crassula, des Mesembryanthemum, in der Wurzel von Arum maculatum u. s. w. und mit Ameisensäure in dem Saft der Ameisen aufgefunden. Von Donovan wurde die Aepfelsäure zuerst krystallinisch dargestellt und von Liebig ihr chemischer Charakter ermittelt.

Darstellung. Man gewinnt nach A. Vogel die Aepfelsäure am wohlfeilsten auf die Weise, daß man den durch Kochen geklärten und filtrirten Saft von Vogelbeeren, sauren Aepfeln, Berberisbeeren, Hauslauch u. s. w. so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher größtentheils aus äpfelsaurem Bleioryd besteht und mehrere Male ausgewaschen und getrocknet wird; dann wird er zu einem feinen Pulver zerrieben und dieses nach und nach und in kleinen Mengen in 12 Theile kochendes destillirtes Wasser eingetragen, wobei das äpfelsaure Bleioryd gelöst wird, die übrigen Bleiorydverbindungen aber ungelöst bleiben; die Flüssigkeit wird kochend heiß filtrirt und der Abkühlung überlassen, wobei sich äpfelsaures Bleioryd in weißen glänzenden Schuppen und Säulen ausscheidet. Sind die Krystalle jedoch noch farbig, so müssen sie nochmals in kochendem Wasser gelöst werden, wobei man darauf zu sehen hat, daß das äpfelsaure Bleioryd nur in kleinen Antheilen in das kochende Wasser gegeben werde, indem es sonst leicht am Boden des Gefäßes schmilzt, sich an die Wand des Gefäßes festsetzt und durch die hier sich ansammelnde Wärme braun gefärbt wird; tritt eine Schmelzung des eingetragenen äpfelsauren Bleiorydes ein, so ist es am zweckmäßigsten, Alles erkalten zu lassen und nachher die zusammengeschmolzenen Theile wieder zu zerreiben. Ist das äpfelsaure Bleioryd gehörig rein, so wird es zu einem feinen Pulver zerrieben und mit Wasser zu einem, dünnen Brei angerührt, durch welchen man so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Bleisalz zersetzt ist; man filtrirt dann die Flüssigkeit von dem gebildeten Bleioryd ab und dampft sie in gelinder Wärme bis

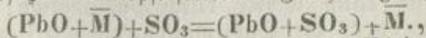
zur Consistenz eines Syrups, der gewöhnlich etwas gelblich, mitunter aber auch ganz farblos ist und beim ruhigen Stehen an einem trockenen Ort in Krystallisation übergeht. — Ist der Saft des Hauslauchs mit einem Ueberschuß von essigsaurem Bleioryd gefällt worden, so enthält der Niederschlag nach Gay-Lussac ausser Aepfelsäure und Bleioryd auch Kalk, welcher in die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Aepfelsäure übergeht; um ihn zu entfernen, wird die bis zur Syrupsconsistenz verdünnete Aepfelsäure mit Alkohol übergossen, in welchem sich die reine Aepfelsäure löst, während der Kalk in Verbindung mit Aepfelsäure in Gestalt von Flocken sich abscheidet; die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol im Wasserbad wieder abdestillirt.

Die auf diese Weise erhaltene Aepfelsäure ist jedoch nicht ganz rein; besser ist es, den auf Aepfelsäure zu benütigenden und geklärten Saft zuvor beinahe mit einem kohlen-sauren Alkali zu sättigen, dann mit Bleizuckerlösung zu vermischen, das Ganze einige Zeit der Ruhe zu überlassen, wobei das äpfelsaure Bleioryd krystallinisch wird, während der Bleiorydfarbstoff käsig bleibt, letzteren durch Schlemmen und Abspülen von ersterem zu entfernen, dieses dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen, bis es nicht mehr körnig ist, das Ganze ohne Entfernung des schwefelsauren Bleiorydes mit einer Schwefelbariumlösung zu vermischen, bis eine filtrirte Probe durch Schwefelsäure getrübt wird, dann zu filtriren, das Filtrat mit kohlen-saurem Baryt zu sättigen, die klare Flüssigkeit vorsichtig mit Schwefelsäure zu versetzen, nach dem Filtriren bis zur Syrupsconsistenz zu verdampfen, und die Säure an einem trocknen Orte der Krystallisation zu überlassen.

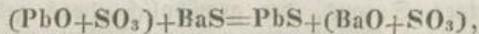
Erklärung. Sowohl die freien als auch die an basische Dryde gebundene Aepfelsäure zerlegt das essigsaure Blei, indem sich äpfelsaures Bleioryd bildet, welches zwar in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser löst und deshalb von beigemengtem citronensaurem, weinsteinsaurem, phosphorsaurem und Farbstoff-Bleioryd getrennt und aus der Lösung durch Abkühlung derselben krystallinisch dargestellt werden kann. Wird nun das äpfelsaure Bleioryd, wie es nach der Vogel'schen Methode geschieht, in seinem in Wasser vertheilten Zustand mit Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, so verbindet sich der Schwefel des letzteren mit dem Blei zu Schwefelblei, welches beim Niederfallen zugleich noch vorhandenen Farbstoff niederreißt, und der Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, während die Aepfelsäure abgeschieden wird; der Proceß wird durch die Formel:



ver-sinnlicht. Bei Befolgung der zweiten Methode wird das äpfelsaure Bleioryd durch die Schwefelsäure, welche die größte Verwandtschaft zum Bleioryd hat, zer-setzt und Aepfelsäure in Freiheit gesetzt, denn



zugleich werden aber auch die anderen mit dem Bleioryd verbunden gewesenen Säuren, wie Citronensäure, Weinsteinsäure und Phosphorsäure, sowie auch der Farbstoff in Freiheit gesetzt. Kommt nun dieses Gemische von freien Säuren und schwefelsaurem Bleioryd mit Schwefelbarium in Berührung, so wird schwefelsaurer Baryt und Schwefelblei gebildet, denn



und das Schwefelblei reißt wegen seines porösen Zustandes den Farbstoff mit nieder. Wird nun die helle, die freien Säuren enthaltende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bildet sich äpfelsaurer, citronensaurer, weinsteinsaurer und phosphorsaurer Baryt unter Abscheidung von Kohlen- säure; von diesen Barytsalzen ist aber nur der äpfelsaure Baryt in reinem Wasser löslich und kann durch Filtriren von den anderen Baryt- salzen geschieden werden; die nun zur Flüssigkeit kommende Schwefel- säure setzt die Aepfelsäure wieder in Freiheit, indem sich schwefelsaurer Baryt bildet.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt nur langsam an einem warmen Orte in farblosen, kugelförmig zusammengehäuften, sechsseitigen Säulchen, welche an der Luft zerfließen, in gelinder Wärme schmelzen und bei $+120^\circ$ ihr Krystallwasser verlieren; sie ist geruchlos und schmeckt stark, aber angenehm sauer und löst sich sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol; die wässerige Lösung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren unter Schimmel und Schleimbildung. Bei der trockenen Destillation unter Anwendung einer gewissen Temperatur zerfällt die Aepfelsäure in flüchtige Maleinsäure und nicht flüchtige Fumarsäure, welche letztere bei fortgesetzter Erhitzung in brennbare Gasarten und Kohle zerfällt. — Ueber die Zusammensetzung der Aepfelsäuren u. s. w., vergl. m. Bd. 2.

Anwendung. Die Aepfelsäure ist an und für sich nicht officinell, doch ist sie ein Bestandtheil sowohl verschiedener rohen Heilmittel, wie der Berberitzen, sauren Kirschen, Aepfel, Pflaumen u. s. w. als auch des äpfelsauren Eisenextractes und der hieraus verfertigten Tinktur (f. Ferrum malicum). Eine Auflösung des äpfelsauren Kalks wurde von Selle zur Heilung zweier hektischen Personen, nachdem alle übrigen Mittel vergebens versucht worden waren, mit glücklichem Erfolg ange- wendet und es verdient dieses Mittel einer neuen Prüfung.

Acidum meconicum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Me}}$.

Acidum papavericum; Meconsäure, Mohnsäure, Opiumsäure. Pharm. univ.

Allgemeines. Diese nur im Opium und in den unreifen Kapseln des einheimischen Mohns an Morphin gebunden vorkommende Säure wurde von Sertürner zuerst dargestellt, nachdem schon früher Seguin die Beobachtung gemacht hatte, daß ein Opiumauszug die Eigenschaft besitze, durch Eisenoxydsalze blutroth gefärbt zu werden, eine Erscheinung, von der man später fand, daß sie durch die vorhandene Meconsäure be- dingt sei. Sertürner schied die Säure aus dem meconsauren Baryt ab und reinigte sie dann weiter durch Sublimation; Robiquet fand jedoch später, daß durch die Sublimation die wirkliche Meconsäure in eine neue Säure, die Brenzmeconsäure, verwandelt werde und ent- deckte zugleich ein neues Zerlegungsprodukt der Meconsäure, die Ro- mensäure, welche sich unter Entwicklung von Kohlenensäure beim längeren Kochen der wässerigen Lösung der Meconsäure bildet. Robiquet ist demnach der wirkliche Entdecker der Meconsäure und Sertürner der der Brenzmeconsäure. Die beste Bereitungsmethode der wirklichen Me-

kensäure ist die von Gregory und Robertson vorgeschlagene, welche darin besteht, daß man Opium mit kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser längere Zeit macerirt, den filtrirten Auszug so lange mit einer Auflösung von salzsaurem Kalk vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, diesen Niederschlag, welcher aus unreinem mekonsaurem und schwefelsaurem Kalk besteht, erst mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol auswäscht, ihn hierauf mit dem Zehnfachen seines Gewichtes Wasser anrührt, das Ganze bis auf 90°C ., aber nicht hierüber, erwärmt und allmählig und unter Umrühren mit so viel Salzsäure vermischt, daß sich der hierbei bildende saure mekonsaure Kalk in dem Wasser löst, die Flüssigkeit heiß filtrirt und der Abkühlung überläßt, den dabei krystallisirenden sauren mekonsaurem Kalk von der Mutterlauge trennt, auspreßt, in heißem Wasser löst und bei $+90^{\circ}\text{C}$. wiederum mit Salzsäure behandelt, wobei der größte Theil der Mekonsäure abgeschieden wird und beim Erkalten auskrystallisirt; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation oder durch Schlemmen von dem noch vorhandenen Kalksalz wird die Mekonsäure weiter gereinigt, diese dann mit Kali neutralisirt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, die Lösung der Abkühlung überlassen, das gebildete Magma ausgepreßt, dieses wiederum aufgelöst und der Krystallisation überlassen, das krystallisirte Salz dann in 16 bis 20 Theilen Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit 2 bis 3 Theilen reiner Salzsäure versetzt, wo nach dem Erkalten die abgeschiedene Mekonsäure mit saurem mekonsaurem Kalk vermengt auskrystallisirt; die erhaltenen Krystalle werden noch so oft in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt, bis sie beim Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr geben. Behandeln der Lösung der freien Mekonsäure mit Kohle, Filtriren durch Papier und Kochen muß bei der Darstellung dieser Säure vermieden werden, da sie von ersterer in großer Menge und sehr fest angezogen, von eisenhaltigem Papier roth gefärbt und beim Kochen zerlegt wird. — Die reine wirkliche Mekonsäure krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden Schuppen oder Blätter mit 20,5 bis 21,5% Krystallwasser, fühlt sich weich an, wird in gelinder Wärme matt und undurchsichtig und verliert dabei ihr Krystallwasser, hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack und löst sich schwierig in kaltem, leichter in heißem Wasser und auch in Alkohol. Beim Sieden der gesättigten wässerigen Lösung färbt sich diese, unter Bildung von Kohlenäure, Oxalsäure, Komensäure und einer dunkelbraunen Materie, erst gelb und später dunkelbraun; die feste Säure wird beim Sieden mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen ebenfalls in Komensäure verwandelt. Beim trocknen Erhitzen der Mekonsäure fängt sie bei $+120^{\circ}\text{C}$ an, sich zu zerlegen, indem Kohlenäure und Wasser entweichen und Komensäure mit einer grauen oder braunen Substanz vermengt zurückbleibt; in noch höherer Temperatur verflüchtigt sich die von Serturner entdeckte Brenzmeconsäure oder richtiger nach Berzelius Brenzkomensäure, welche weiße, lange, luftbeständige Nadeln bildet, die einen anfangs sauren, hintennach aber unangenehm bitteren Geschmack haben, bei $+120^{\circ}$ schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Lösungen der Mekonsäure, wie die der Komensäure und der Brenzkomensäure in Wasser haben die Eigenschaft, in Wasser gelöste Eisenorydsalze fast ebenso, und ebenfalls ohne Fällung, intensivroth zu färben, wie es die Lösung der Schwefelcyanmetalle verursachen. — Die wasserfreie Meconsäure ist der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11}$, die

Komensäure der Formel $C_{12}H_2O_8$ und die Brenzmeconsäure der Formel $C_{10}H_8O_8$ entsprechend zusammengesetzt. — Der Mesonsäure werden wurmwidrige und giftige Eigenschaften zugeschrieben, doch ist sie im reinen Zustand noch nicht medicinisch angewendet worden; für die Pharmacie und Medicin ist sie in sofern von Interesse, als sie einen Bestandtheil des Opiums und der daraus verfertigten Heilmittel ausmacht.

Acidum oxalicum.

Chemische Bezeichnung \bar{O} .

Acidum Sacchari s. Acetosellae s. carbonosum s. hypocarbonicum. Dralsäure, Kleesäure, Sauerkleesäure, Zuckersäure, kohlige Säure, Unterkohlenensäure. Nur als Reagens in der Pharm. bavar., hass., hannov., austriac. et univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Dralsäure findet sich in sehr vielen Pflanzen vor; frei macht sie einen Bestandtheil der Haare der Ruchererbisen aus und findet sich verbunden 1) mit Kali zu einem sauren Salz hauptsächlich in den Gattungen Rumex, Oxalis etc. und 2) mit Kalk in den Wurzeln der Gattungen Rheum, Tormentilla, Bistorta, Gentiana, Saponaria, Rumex etc. und vielen Flechtenarten, wie Parmelia eruposa, Variolaria communis etc., auch findet sie sich mit Kalk verbunden im Thierreich, nämlich als der Hauptbestandtheil mancher Blasensteine, und mit Eisenoryd verbunden im Mineralreich als Humboldtit. Sie bildet sich bei der chemischen Einwirkung verschiedener Stoffe aufeinander, namentlich bei der Drydation stickstoffreicher organischer Materien durch Salpetersäure oder beim Schmelzen derselben Substanzen mit Kalihydrat, beim Erhitzen deren wässerigen Lösungen, wie z. B. der des Zuckers mit übermangansaurem Kali, bei der Einwirkung von Wasser oder wässrigem Ammoniak auf Cyan u. s. w. Sie wurde von Scheele im Jahr 1776 als eine eigenthümliche Säure und der saure Bestandtheil des Sauerkleesalzes erkannt und von demselben Chemiker künstlich durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt; durch Bergmann wurden mehrere ihrer Eigenschaften erforscht und Fourcroy, Vauquelin, Berthollet, Gay-Lussac, Thénard, Dulong und Berzelius bemühten sich mit der Ermittlung ihrer wahren chemischen Zusammensetzung, welche aber erst später von J. W. Döbereiner aufgefunden wurde, der sie als eine wasserstofffreie Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff, welche in der Mitte von Kohlenoryd und Kohlenensäure steht, erkannte, indem er nachwies, daß der von den anderen Chemikern aufgefundenene Wasserstoff nur dem Hydratwasser der Dralsäure zukomme.

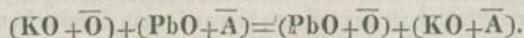
Darstellung. Die Dralsäure wird entweder durch Zerlegung ihrer in dem Pflanzenreich vorkommenden Verbindungen mit Kali oder Kalk gewonnen oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder andere stickstofffreie Pflanzensubstanzen künstlich erzeugt und dargestellt. Bei Anwendung der ersteren Methode, namentlich bei der durch Zerlegung des in dem Handel unter dem Namen Sauerkleesalz, Oxalium, vorkommenden sauren oxalsauren Kalis wird auf folgende Weise verfahren: 1 Theil dieses Salzes wird in 12 Theilen heißem Wasser aufgelöst und die Lösung so lange mit kohlensaurem Kali vermischt, bis sie nicht mehr

sauer reagirt und kein Aufbrausen mehr stattfindet; die Flüssigkeit wird nöthigen Falles filtrirt und dann so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher auf einem Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme vollkommen ausgetrocknet wird; der getrocknete Niederschlag wird dann in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäß mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit 10 bis 12 Theilen Wasser verdünnt worden ist, übergossen und hiermit 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren oder Schütteln digerirt, dann die helle Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein Filter gebracht und einige Male mit warmem Wasser ausgewaschen; die hell abgeglichene Flüssigkeit und das Waschwasser werden vermischt und durch Verdunsten zur Krystallisation befördert. Diese Methode ist von der Pharm. bavar. aufgenommen; da aber die zur Krystallisation zu befördernde Lösung der Dralsäure nach der angegebenen Methode entweder Schwefelsäure oder Blei enthalten kann, so ist von der Pharm. hass. vorgeschrieben worden, diese Lösung vor dem Eindampfen erst durch salzsauren Baryt auf einen Gehalt von Schwefelsäure zu prüfen und, wenn sich diese durch einen in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag kund geben sollte, dann nochmals mit einer kleinen Menge von oxalsaurem Bleioryd (welches der durch Fällen der neutralisirten Lösung des Sauerfleesalzes mit essigsaurem Bleioryd entstehende Niederschlag ist) zu digeriren und den möglichen Bleigehalt der Lösung hierauf durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffwasser oder besser, wie die Pharm. univ. vorschreibt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zu entfernen; die filtrirte Flüssigkeit wird dann bis zum Krystallhütchen eingedampft, worauf nach dem Erkalten die reinste Dralsäure auskrystallisirt. Sollte sich während des Kochens ein neuer Niederschlag durch die Zersetzung des vorhandenen Schwefelwasserstoffes bilden, so muß dieser vor dem Eindampfen zur Krystallisation durch Filtriren entfernt werden. Braconnot schlägt als ein sehr vortheilhaftes Verfahren zur Gewinnung der Dralsäure die Zersetzung des oxalsauren Kalkes, wie er in der gemeinen Vorkensflechte, *Variolaria communis*, enthalten ist, vor; man soll 100 Theile der getrockneten und gepulverten Vorkensflechte mit 33 Theilen concentrirter Schwefelsäure und der zur Verdünnung derselben hinreichenden Menge Wasser längere Zeit in einem Glas- oder Porcellangefäß kochen, die Flüssigkeit hell abgießen und filtriren, nöthigen Falles eindampfen, der Abkühlung überlassen und die erhaltene Krystalle durch wiederholtes Lösen und Krystallisiren reinigen.

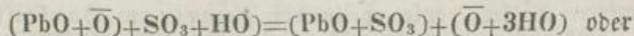
Bei der künstlichen Darstellung der Dralsäure durch Salpetersäure verwendet man gewöhnlich Zucker oder, noch besser, Kartoffelstärke; man übergießt diese Substanzen in einer geräumigen Retorte mit 7—8 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und erhitzt das Ganze so weit, bis Zersetzung eintritt; bei dieser Temperatur erhält man es so lange, bis keine rothe Dämpfe mehr austreten, welche, wenn man die übergehende salpetrige Säure nicht verloren gehen lassen will, in einem sehr geräumigen Ballon, in welchem sich etwas Wasser befindet, gehen läßt, in welchem Fall dann das zugleich übergehende Stickstofforydgas durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und durch die vorhandene salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt wird, die sich in dem vorhandenen Wasser verdichtet. Ist der Proceß der Oxydation beendigt d. h. siedet der Inhalt der Retorte ohne Gasentwicklung, so wird die zurückbleibende Flüssigkeit

figkeit noch warm in eine flache Porcellanschale abgegossen und der Abkühlung überlassen, wo dann die gebildete Dralsäure in nadelförmigen und prismatischen Krystallen anschießt; die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystallmasse mit etwas kaltem Wasser abgespült und die gesammte Flüssigkeit noch so oft eingedampft, als sich deutliche Krystalle bilden und zuletzt eine dickflüssige saure Mutterlauge übrig bleibt, welche durch nochmalige Behandlung mit einer kleinen Menge Salpetersäure fast ganz in Dralsäure verwandelt werden kann. Die auf diese Weise gewonnene Dralsäure muß von der ihr anhängenden Salpetersäure durch Lösen in fuselfreiem Branntwein oder schwachem Weingeist, Filtriren und langsamer Verdunsten an einem mäßig warmen Orte befreit werden. Diese Methode der Gewinnung der Dralsäure ist von der Pharm. hannov. und austriac. aufgenommen worden und wird im Wesentlichen auch bei der fabrikmäßigen Darstellung oder behufs der Salpetergasentwicklung bei Fabrication der englischen Schwefelsäure angewendet.

Erklärung. Das Sauerklee Salz ist, wie schon erwähnt, ein saures Salz, bestehend aus 1 Misch. = Gew. Kali und 2 Misch. = Gew. Dralsäure; beim Sättigen desselben mit kohlen saurem Kali bildet sich unter Abscheidung von Kohlen säure neurales oxalsaures Kali, welches bei der Einwirkung von essigsaurem Bleioxyd in oxalsaures Bleioxyd und essigsaures Kali verwandelt wird, denn



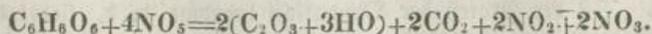
ersteres ist in Wasser gar nicht, letzteres aber sehr leicht löslich und beide lassen sich demnach schon durch Filtriren und Auswaschen vollständig trennen. Kommt das oxalsäure Bleioxyd mit Schwefelsäure in Berührung, so zieht diese das Blei zu schwefelsaurem Bleioxyd an und die Dralsäure wird mit 3 Misch. = Gewicht Wasser verbunden abgeschieden, wie durch die Formel



versinnlicht wird; die Dralsäure löst sich in dem vorhandenen Wasser, worin das schwefelsäure Bleioxyd gänzlich unlöslich ist.

Wird oxalsaurer Kalk, wie er in den Vorklechten enthalten ist, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird bei dieser Temperatur die Anziehungskraft der Dralsäure zum Kalk von der der Schwefelsäure überwältigt, in Wasser schwer löslicher schwefelsaurer Kalk gebildet und in Wasser leicht lösliche Dralsäure abgeschieden, während bei gewöhnlicher Temperatur die Anziehungskraft der Dralsäure größer ist als die der Schwefelsäure zum Kalk.

Bei der Behandlung des Zuckers, Stärkmehls und ähnlicher Substanzen mit Salpetersäure wird jenen durch den Sauerstoff dieser Säure der Wasserstoff entzogen, der Kohlenstoff aber oxydirt und Kohlen säure und Dralsäure gebildet, während die Salpetersäure zum Theil in salpetrige Säure, zum Theil in Stickstoffoxydgas verwandelt wird; der Proceß läßt sich, wenn man den Zucker durch $C_6H_6O_6$ ausdrückt, durch die nachstehende Formel versinnlichen



Die beiden letzten Desoxydationsprodukte entweichen nebst der Kohlenensäure und die Drallsäure bleibt mit dem Wasser zurück.

Eigenschaften. Die Drallsäure krystallisirt aus ihren wässerigen Auflösungen in farblosen, durchsichtigen, schiefen, rhombischen Säulen, welche 1- oder 2flächig zugeshärft sind oder mit abgestumpften Mittelseiten, woraus ungleich sechsseitige Säulen entstehen; sie enthält in diesem Zustand 3 Misch.-Gew. Wasser, von denen 2 beim Liegen in warmer trockner Luft entweichen und die Krystalle dann zu einem weißen Pulver zerfällt, welches Drallsäurehydrat ist. Die Drallsäure ist geruchlos, reagirt und schmeckt stark sauer und löst sich unter Knistern in 8 Theilen Wasser und 4 Theilen Weingeist; wird sie in offenen Gefäßen rasch bis $+180^{\circ}\text{C}$. erhitzt, so schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und verflüchtigt sich nach Entfernung desselben nur zum Theil als Hydrat in weißen, stark reizenden Dämpfen, während ein anderer Theil zersetzt wird; in verschlossenen Gefäßen bis zu $+155^{\circ}\text{C}$ erhitzt, zerfällt sie vollständig in Kohlenoxydgas, Kohlenensäure und Ameisensäure; durch concentrirte Salpetersäure zerfällt sie in der Wärme gänzlich in Kohlenensäure und Wasser, durch concentrirte Schwefelsäure nur in Kohlenoxyd und Kohlenensäure. — Die wasserfreie d. h. die an basische Dryde gebundene Kohlenensäure ist nach J. W. Döbereiner der Formel C_2O_3 entsprechend zusammengesetzt und kann deshalb als eine Verbindung von Kohlenoxyd = CO und Kohlenensäure = CO_2 betrachtet werden.

Prüfung. Die Drallsäure muß die angeführten Eigenschaften haben und besonders sich in nicht weniger als 8 Theilen kaltem Wasser lösen; enthält sie noch Salpetersäure, so löst sie sich schon in 2 Theilen Wasser, und sie zerfrißt dann das zur Unterlage oder Umhüllung dienende Papier; sie darf an der Luft nicht feucht werden und muß sich vollständig verflüchtigen lassen, so wie auch in ihrem in Wasser gelösten Zustande mit löslichen Barytsalzen einen in Salpetersäure vollständig löslichen Niederschlag geben; sie darf nicht durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt oder geschwärzt werden.

Anwendung. Die Drallsäure wirkt höchst giftig, indem sie wegen ihrer großen Verwandtschaft zum Kalk die Substanz des Magens zerstört und wird gar nicht in der Medicin angewendet. Sie dient in der analytischen Chemie so wohl für sich als in ihrem mit Alkalien verbundenen Zustand als das wichtigste Erkennungsmittel für Kalk und mehrere Metalloxyde.

Ueber die Symptome der Vergiftungen mit Drallsäure und die dabei zu befolgende Behandlung s. d. Art. Kali bi-oxalicum.

Acidum pecticum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Pe}}$.

Pektische Säure, Pektinsäure, Gallertsäure, Gerinnfelsäure. Pharm. univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Pektinsäure ist ein im Pflanzenreich sehr allgemein verbreiteter Körper; sie findet sich nach Braconnot fertig gebildet in vielen Wurzeln und Knollen, wie in den Kartoffeln, den Knollen der Georginen, Möhren, Sellerie, Zwiebeln, Grindwurzeln, Gichtrosen, Rüben, Skorzoneren u. s. w., in den Stengeln und Wurzeln krautartiger Gewächse und in den Rinden der Bäume; ferner als Pekt-

tin, welches sich durch Einwirkung der Alkalien in Pektinsäure verwandelt, in den Obstarten, wie in den Äpfeln, Birnen Pflaumen, Johannisbeeren, Kürbisfrüchten u. s. w. Sie wurde zuerst von Braconnot als eine Säure erkannt, während man früher diesen Körper im Allgemeinen als Pflanzengallerte bezeichnete, Fremy untersuchte sie weiter und Mulder wies nach, daß das Pektin mit dem Pflanzenschleim übereinkomme und dieses sich von der Braconnot'schen Pektinsäure nur durch einen größeren Gehalt an Kalk unterscheide, und bestimmte ihre elementare Zusammensetzung. Regnault's Untersuchungen und Beobachtungen sind etwas abweichend von den von Mulder angegebenen, so wie überhaupt über die wahre chemische Natur und Beschaffenheit dieses Körpers manche Unsicherheiten herrschen.

Darstellung. Nach Braconnot erhält man die Pektinsäure am leichtesten und wohlfeilsten aus den Möhren oder gelben Rüben; man zerreibt diese auf einem Reibeisen zu Muß, presst den Saft aus und spült den Rückstand mit reinem, kalkfreiem Wasser so lange ab, bis dieses farblos abläuft; 50 Theile der so gereinigten und ausgepressten Masse werden dann mit 300 Theilen reinem Wasser angerührt und dem Ganzen dann 1 Theil Aegkali (nach Bauquelin 2 Theile doppelt kohlensaures Kali), in hinreichendem Wasser gelöst, zugemischt; das Gemenge wird $\frac{1}{4}$ Stunde oder so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Vermischen mit einer schwachen Säure zu einer Gallerte geseht, worauf man die Masse kochend heiß durch Leinwand seibt und die rückständige Masse auspresst; die geseigte und ausgepresste Flüssigkeit ist schleimig und geseht beim Erkalten zu einer Gallerte; sie wird noch heiß mit so viel reiner verdünnter Salzsäure vermischt, als zur Sättigung des vorhandenen Kali's erforderlich ist und dann die ausgefällte Pektinsäure so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis dieses ganz geschmacklos abläuft. Besser ist es jedoch, die Lösung des pektinsäuren Kalis mit einer sehr verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk so lange zu vermischen, als noch ein Niederschlag entsteht, der als eine dicke Gallerte ausgeschieden wird und diese einige Minuten lang mit Wasser, welches mit etwas reiner Salzsäure angesäuert ist, zu kochen, wodurch der Kalk ausgezogen und die Pektinsäure abgeschieden wird, welche nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Bauquelin wendet statt des salzsauren Kalkes den salzsauren Baryt zur Zerlegung des pektinsäuren Kalis an, wäscht den Niederschlag aus, zerlegt ihn dann durch die nöthige Menge Schwefelsäure, behandelt das Gemische von schwefelsaurem Baryt und Pektinsäure mit Aegkalilauge, trennt die Flüssigkeit, welche nur wieder pektinsäures Kali enthält, von dem schwefelsauren Kalk und zerlegt sie durch reine Salzsäure. Mulder zerlegt die Lösung des rohen pektinsäuren Kali wie Braconnot durch salzsauren Kalk, entzieht aber dem gebildeten pektinsäuren Kalk durch Behandeln mit Alkohol die farbigen und extractiven Theile, wo dann bei der weiteren Behandlung ein farbloses Präparat erhalten wird.

Nach Regnault soll man den gewaschenen und ausgepressten Steckrübenbrei mit 10 bis 12 Theilen Wasser und $\frac{1}{10}$ kohlensaurem Natron kochen, die klare Abkochung mit salzsaurem Kalk fällen, den gewaschenen und getrockneten pektinsäuren Kalk mit sehr verdünnter Salzsäure zerlegen, die ausgeschiedene Pektinsäure auswaschen, in Ammoniak lösen, die Lösung mit Thierkohle kochen, das Ganze auf ein Filter geben, die Flüssigkeit durch überschüssige Salzsäure zerlegen und die ausgeschiedene

Pektinsäure erst mit salzsäurehaltigem, dann aber mit reinem Wasser auswaschen.

Eigenschaften. Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Pektinsäure stellt im frisch gefällten Zustand eine durchsichtige und farblose Gallerte dar, welche selbst im reinsten Zustand schwach säuerlich reagirt, einen schwach faden und säuerlichen Geschmack besitzt und eine große Menge Wasser gebunden enthält, von dem sie nicht durch Wasser, sondern nur durch Trocknen auf dem Ofen befreit werden kann; diese Gallerte löst sich gar nicht oder nur sehr wenig in kaltem, wohl aber in vielem heißem Wasser auf und stellt im filtrirten Zustande eine farblose, nicht gerinnende, schwach säuerlich reagirende Flüssigkeit dar, welche von Alkohol, Kalkwasser, von den Säuren und den meisten Salzen und selbst von Zucker wieder in eine gallertartige Masse verwandelt wird. Nach dem Eintrocknen in der Wärme stellt die Pektinsäure farblose, durchsichtige, spröde, schwer pulverisirbare, schwach sauer schmeckende Blättchen dar, welche zwar in Wasser aufquellen, aber nicht wieder gallertartig werden, und sich in kochendem Wasser etwas auflösen; sie schmelzen in der Hitze, blähen sich auf und zerlegen sich ohne Entwicklung von Ammoniak oder Salzsäure, hinterlassen aber eine schwer einzuäschernde Kohle. Die Lösung der Pektinsäure in schwacher Kalilauge verändert sich beim längeren Kochen, indem sich nach Fremy eine neue Säure, die Metapektinsäure, bildet, welche nicht mehr die Eigenschaft besitzt, durch Säuren gallertartig gefällt zu werden, jedoch einen bestimmten sauren Geschmack besitzt; sie bildet sich auch, wenn die Pektinsäure anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. — Die Pektinsäure ist nach Regnault der Formel $C_{12}H_7O_{10}$, nach Mulder aber der Formel $C_{12}H_8O_{10}$ zusammengesetzt, womit auch zum Theil die von Fremy angestellten Analysen stimmen, welcher für die Metapektinsäure dieselbe Zusammensetzung fand.

Anwendung. Die Pektinsäure und ihre Verbindungen mit Alkalien werden in Frankreich besonders zur Darstellung angenehm schmeckender, kühlender, aromatischer oder geistiger Geseßen verwendet, wozu sich vorzüglich das pektinsäure Kali eignet, welches auf die Weise bereitet wird, daß man verdünnte Alkalisilauge in gelinder Wärme mit Pektinsäure neutralisirt, das pektinsäure Kali aus der Flüssigkeit durch starken Weingeist niederschlägt, den Niederschlag mit fuselfreiem Brantwein auswäscht und dann in gelinder Wärme trocknet; es stellt dann eine dem arabischen Gummi ähnliche, durchsichtige, gesprungene Masse dar, welche sich leicht von dem Gefäß abblättert und in Wasser löslich ist. Wird eine Lösung des pektinsäuren Kali in der 200- — 300fachen Menge reinem Wasser mit Zucker und dann mit so viel geruchloser Salzsäure oder mit Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure u. s. w. vermischt, als zur Sättigung des in ihr enthaltenen Kalis erforderlich ist, so erhält man eine süße, zitternde Gallerte, die durch unschädliche Farbstoffe beliebig gefärbt und durch Zusatz von Wein, Pommeranzenblüthenwasser, Vanille und anderen aromatischen Substanzen schwachhaft gemacht werden kann. Bracannot zieht die frisch gefällte, reine, durch Abtropfen vom überschüssigen Wasser befreite Pektinsäure zur Bereitung der Geseßen vor und schreibt z. B. zur Bereitung des Citrongeseés vor, 1 Theil dieser gallertförmigen Pektinsäure mit 3 Theilen destillirtem Wasser zu vermischen, in kleinen Mengen eine sehr verdünnte Auflösung von Alkali oder Natron zuzusetzen, bis die Säure gesättigt ist, was durch Lackmuspapier erkannt wird, in der erwärmten Flüssigkeit 3 Theile weißen Zucker, wo-

von etwas mit Citronenschale angerieben worden ist, zergehen zu lassen und dann das Ganze unter Umrühren mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, die ungefähr zu der Stärke des Weinessigs mit Wasser vermischt worden sind, zu vermischen, worauf es nach dem Erkalten zu einem Gelée gerinnt.

Acidum succinicum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Su}}$.

Acidum Succini, Sal Succini volatile; Bernstein säure, flüchtiges Bernsteinsalz. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens. et univ.

Vorkommen, Bildung und Geschichte. Diese Säure findet sich fertig gebildet im Bernstein, worüber jedoch lange Streit geführt wurde, indem sie viele Chemiker als ein Produkt der trocknen Destillation betrachten, bis Gehlen und Vogelsang durch Versuche darthaten, daß sie in denselben präexistiren; nach Unverdorben, Lecanu und Serbat soll diese Säure auch in dem Harze einiger Coniferen vorkommen und Chevallier fand in altem, sehr sauer reagirendem Ol. Cumini eine sublimirbare Säure, welche er ebenfalls für Bernsteinsäure hielt. In neuester Zeit ist sie auch von Zwenger in dem Wermuthkraut aufgefunden worden. Die Bernsteinsäure bildet sich bei der Drydation der Talg- und Magarinsäure durch Salpetersäure und soll sich auch nach Beissenbirg bei der Destillation des essigsauren Kalkes mit $\frac{1}{12}$ Braunstein und $\frac{3}{4}$ Schwefelsäure bilden. — Bereits schon im 16ten Jahrhundert hatte Agricola Kenntniß von dem Dasein einer durch Destillation des Bernsteins zu erhaltenen salzartigen Materie, aber erst Boyle entdeckte die saure Natur derselben. Stockar de Neuforn erkannte die Eigenthümlichkeit dieser Säure im Jahr 1761; Berzelius, so wie später Liebig und Wöhler und d'Arceet ermittelten ihre elementare Zusammensetzung und in der neuesten Zeit d'Arceet, Liebig und Wöhler, Döpping, Fehling u. A. viele ihrer Eigenschaften, so wie auch Zwenger nachwies, daß die in dem Wermuth vorkommende, früher als eine eigenthümliche angesehen und Wermuth- oder Absynthsäure benannte Säure Bernsteinsäure sei.

Darstellung. Die Bernsteinsäure wird gewöhnlich und nach der Pharm. würt., austriac., badens. und univ. auf die Weise gewonnen, daß man reinen zerstückelten Bernstein in einer Retorte von Glas oder Eisen, die davon ungefähr zur Hälfte angefüllt und mit einer Vorlage verbunden wird, die entweder nur lose angelegt oder mit einer Tubulatur, in welcher sich ein Gasleitungsrohr befindet, versehen ist und dann luftdicht angelegt wird, bei nach und nach verstärktem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt und diese Temperatur so lange erhält, bis der Inhalt der Retorte nicht mehr schäumt, sondern mit spiegelglänzender Fläche ruhig fließt. Im Anfang der Erhitzung destillirt eine wässrige, Essigsäure enthaltende, gelbliche Flüssigkeit, dann unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenwasserstoff- und Kohlenäuregas ein gelbliches Del über, welches an der Luft bald dunkel wird und als rohes Bernsteinöl, Oleum Succini crudum, im rectificirten Zustand aber als rectificirtes Bernsteinöl, Oleum Succini rectificatum, officinell ist. Gleichzeitig

mit diesem Del tritt Bernsteinsäure auf, welche sich theils in dem Retortenhalse und dem oberen Theil der Vorlage zu einer krystallinischen Masse verdichtet, theils aber auch in der zuerst übergegangenen wässerigen Flüssigkeit löst. Nach einiger Zeit vermindert sich die Menge der aufstretenden Gase, welche sehr unangenehm riechen und am besten durch eine Gasröhre in dünne Kalkmilch geleitet oder am Ende der Röhre entzündet werden, und zuletzt sinkt die schmelzende und schäumende Bernsteinsäuremasse plötzlich ein, wo dann die Operation beendigt ist und der Rückstand als Bernsteincolophonium oder Colophonium Succini zur Bereitung des Bernsteinfirnisses benutzt wird; erhitzt man dieses weiter bis zum Glühen der Retorte, so geht zwar noch anfangs ein dunkles, gegen Ende der Operation pechartiges Del und zuletzt ein goldgelbes pulveriges Harz, der sogenannte Bernsteincampbor über, aber keine Bernsteinsäure mehr, indem die ganze Menge derselben, wie sie auf diese Weise gewonnen werden kann, schon in der ersten Periode der Destillation übergeht und eine weitere Erhitzung nach dem ruhigen Fließen des Inhaltes der Retorte denselben zur Bernsteinfirnisbereitung untauglich machen würde. — Da das Bernsteincolophonium in den Firnisfabriken der Hauptzweck der trockenen Destillation des Bernsteins ist und eine höhere Erhitzung des schmelzenden Bernsteins vermieden werden muß, so wird gewöhnlich die Erhitzung des Bernsteins nicht weiter getrieben, als eben zur ruhigen Schmelzung erforderlich ist. Diese läßt sich aber in Retorten nicht gut bewirken, da zur vollständigen Schmelzung des mittleren Theiles des Inhaltes der Retorte die an den Wänden liegenden Theile stärker erhitzt und zum Theil so zerlegt werden müssen, daß sie den anderen Theil der geschmolzenen Masse verunreinigen. Zur Verminderung dieses Uebelstandes wendet man einen Cylinder von starkem Kupfer- oder Eisenblech an, der unten mit einem durchlöcherten Boden und hier mit einer nach unten sich verengernden und zuletzt in einen engeren Cylinder übergehenden, gehörig langen Röhre und oben mit einem sich erst etwas verengernden, dann aber wieder weiter werdenden, helmartigen Kopf und Abflußrohr versehen ist. Dieser Apparat wird, um ihn sowohl luftdicht zu machen, als auch gegen die Einwirkung des Feuers zu schützen, besonders an den Theilen, die dem Feuer ausgesetzt sind, mit einem guten Lehmbeschlag versehen und, wenn dieses getrocknet und durch Ausstreichen der entstandenen Risse mit Lehmbrei wieder ausgebeffert ist, auf einen Tisch gesetzt, welcher mit einer Lage gebrannter und mit Lehm verbundener Mauersteine und in der Mitte mit einer nach oben sich erweiternden Oeffnung, in welche der sich nach unten verengernde Theil des Apparates mittels nassem Lehm dicht eingesetzt wird, versehen ist. In der Höhe der weiteren Theile des Apparates und ohngefähr 4 Zoll von der Wand desselben entfernt, wird eine schwache Mauer von gebrannten Steinen aufgeführt und diese am Boden mit vier kleinen verschließbaren Oeffnungen versehen, damit die nachher einzutragenden glühenden Kohlen zusammengehalten werden und fortbrennen können oder durch Verschließung der Oeffnungen das Feuer gemäßigt werden kann. Ist der helmartige Kopf des Apparates mit einer gehörig weiten, durch einen Kork zu verschließenden Tubulatur versehen, so ist der ganze Apparat mit dem Ofen so eingerichtet, daß er immer für die Schmelzung des Bernsteins benutzt und zusammengesetzt bleiben kann und der obere Theil des Cylinders, der helmartige Kopf, ist dann auch, behufs eines dichteren Verschlusses, an den weiteren Theil fest genietet und mit Lehm beschlagen. Soll in diesem

Apparat die Schmelzung des Bernsteins unternommen werden, so setzt man erst an die durch den tischförmigen Ofen gehende Röhre einen hinreichend großen, gußeisernen Topf und bedeckt denselben mit einem zweitheiligen Deckel, welcher in der Mitte eine für die Röhre hinreichend große runde Oeffnung hat, worauf alle Fugen so weit mit Lehm verstrichen werden, daß nur die eingeschlossene Luft entweichen kann. An das Abflußrohr des helmartigen Rohres wird ein Kühlapparat, dessen Röhre von verzinnem Eisenblech sein kann, luftdicht und an diesem eine Borlage gesetzt und dann mittels eines Trichters durch die Tubulatur der weitere Theil des Cylinders mit Bernstein gefüllt, welcher aber so gröblich zerstückelt sein muß, daß er nicht in einzelnen Theilen durch den durchlöchernten Boden fallen kann, worauf die Tubulatur mit einem Kork geschlossen wird. Man beginnt hierauf die Erhizung des Cylinders auf die Weise, daß man den Boden des Ofens mit bereits glühenden Kohlen bedeckt und die Erhizung nur langsam durch weiteres Auflegen glühender Kohlen so weit steigert, daß der Bernstein schmilzt; der in Schmelzung begriffene Theil desselben entläßt saures Wasser, Gase, Del und die Bernsteinsäure, welche als flüchtige Körper in die Höhe gehen, durch den Kühlapparat streichen und hier abgekühlt werden, der rein geschmolzene Bernstein aber dringt durch den durchlöchernten Boden und fließt in den untergestellten Topf ab; wenn sich dieser dabei so erwärmt hat, daß die eingeschlossene Luft größtentheils verdrängt ist, so werden die Fugen vollkommen luftdicht verschlossen und die Erhizung des Bernsteins soweit fortgesetzt, bis er gänzlich geschmolzen und durchgestossen ist, was man dadurch befördert, daß man von Zeit zu Zeit durch die Tubulatur mit einem starken Drath den in der Mitte des Apparates sitzenden Bernstein nach den Wänden schiebt. Ist der Bernstein sämmtlich durchgegangen, so wird eine neue Portion durch die Tubulatur nachgegeben und die Schmelzung so lange fortgesetzt, bis man die hinreichende Menge Bernsteincolophonium erhalten hat oder der Topf bis zur Mündung der Röhre damit angefüllt ist. Der dichte Verschluss des Apparates ist unbedingt nothwendig, da beim Oeffnen der Tubulatur behufs des Umrührens oder Eintragens von Bernstein kein Luftwechsel stattfinden darf, indem sich sonst derselbe entzünden könnte. Die weitere Erhizung des Apparates wird später durch Auflegen von Kohlen, welche erst durch die unteren entzündet werden, unterhalten und, wenn sie zu stark sein sollte, durch Schließen der Oeffnungen und Bedecken des offenen Theiles des Ofens mit Ziegelstücken gemäßiget und geregelt. — Dieser Apparat ist so billig herzustellen, daß er in jedem pharmaceutischen Laboratorium vorhanden sein müßte und die Bernsteinsäure kann dann, wenn das Bernsteincolophonium zur Firnißbereitung benutzt werden kann, ganz umsonst nebenbei gewonnen werden, wenn auch nicht in so großer Menge, als durch die trockene Destillation des Bernsteins in Retorten.

Schon Krüger und Basse machten zu Ende des vorigen Jahrhunderts die Beobachtung, daß die Ausbeute an Bernsteinsäure durch einen Zusatz von Schwefelsäure zu dem Bernstein vergrößert werden könne und letzterer schrieb zu diesem Zweck $\frac{1}{24}$ concentrirte Schwefelsäure vor, welche mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, dem Bernstein zugemischt und dieser vor der trocknen Destillation in einem offenen flachen Gefäße so weit geröstet werden solle, bis der Bernstein eine kaffeebraune Farbe angenommen habe. Die Pharm. bavar. und hass. haben dieses Verfahren aufgenommen und erstere verordnet auf

10 Theile Bernstein 1 Theil concentrirte Schwefelsäure und eben so viel Wasser, letztere auf 18 Theile Bernstein die angegebene Menge Schwefelsäure und Wasser; selbst bei der vorsichtigsten Erhitzung ist das nach dem Schmelzen zurückbleibende Bernsteincolophonium untauglich für Firnißbereitung.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Bernsteinsäure ist gelb oder gelblich braun und mit Bernsteinöl verunreinigt. Nach der Pharm. würt., bavar., hass. und austriac. wird das Destillat des Bernsteins zuerst durch einen Scheidetrichter von dem oben aufschwimmenden Del befreit, das Del zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Bernsteinsäure zu wiederholten Malen mit kochendem Wasser gewaschen und das Waschwasser mit dem wirklichen wässerigen Destillat zur Lösung der in dem Retortenhalse und in der Vorlage sitzenden festen Bernsteinsäure benutzt, worauf die Lösung durch ein in mit Wasser befeuchtetes Filter geschieht wird, um alles noch mechanisch beigemengte Del zu entfernen; das helle Filtrat wird dann in einer Porcellanschale so weit abgedampft, daß ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, und der Abkühlung und Krystallisation überlassen, die Mutterlauge aber noch so oft eingedampft, als noch beim Abkühlen nicht zu sehr gefärbte Krystalle entstehen, welche sämmtlich durch Einschlagen in vielfach zusammengelegtes Fliesspapier getrocknet werden. Die so erhaltene Bernsteinsäure enthält jedoch immer noch Del beigemengt, weshalb sie eine gelbe oder gelblichbraune Farbe und den eigenthümlichen Geruch des Bernsteinöles besitzt, sie soll aber in diesem Zustand nach der Pharm. würt., bavar., hass. und austriac. als Arzneimittel verwendet werden und kommt so im Handel als rohe Bernsteinsäure, *Acidum succinicum erudum*, vor. Die Pharm. badens. aber verordnet eine weitere Reinigung derselben, sowie auch nach der Pharm. horuss. und slesv.-hols. die im Handel vorkommende Bernsteinsäure gereinigt werden soll auf die Weise, daß man sie zu wiederholten Malen in Wasser löst und krystallisiren läßt; ist die erste Krystallisation noch stark mit Del verunreinigt, so kann man das wiederholte Auflösen und Filtriren durch ein genähies Filter dadurch abkürzen, daß man sie in trocknes Papier eingeschlagen zwischen den Platten einer gut wirkenden Presse stark auspreßt. — Selbst durch vielfach wiederholtes Lösen und Krystallisiren kann aber der Bernsteinsäure nicht aller Geruch genommen werden; besser ist es, wie die Pharm. saxon. vorschreibt, die heiß bereitete Lösung durch ein mit frisch ausgeglühten und gröblich zerstückelten Kohlen bedecktes Filter zu seihen oder, noch zweckmäßiger, die Lösung mit frisch ausgeglühten Kohlen zu kochen, die Kohlen mit kochendem Wasser auszuwaschen und das sämmtliche Filtrat in einer Porcellanschale im Wasserbad bis zur Krystallisation einzudampfen und die Mutterlauge nöthigen Falles nochmals mit Wasser verdünnt mit Kohlen zu kochen und dann zur Krystallisation zu befördern. — Die Pharm. hannov. verlangt als Heilmittel die im Handel vorkommende farb- und geruchlose Bernsteinsäure.

Anderer Reinigungsarten sind noch von verschiedenen Chemikern vorgeschlagen worden; so soll man die zerriebene Bernsteinsäure mit $\frac{1}{10}$ Thon vermengt in einem Kolben mit Helm der Sublimation unterwerfen. Oder man vertheilt zerriebene Bernsteinsäure in Wasser und setzt die Flüssigkeit einige Zeit mit Chlorgas in Berührung (man kann im Großen ungefähr 4 Pfund rohe Bernsteinsäure in der hinreichenden Menge Wasser aufgenommen in einem gewöhnlichen Schwefelsäureballon, welcher ungefähr 120 bis 130 Pfund Wasser fassen kann, geben und läßt dann solange

Chlorgas langsam in die Flüssigkeit treten, bis die atmosphärische Luft des Ballons ausgetrieben ist, wozu ohngefähr 18 Loth Braunstein und die zur Lösung nöthige Menge Salzsäure im Kleinen auf 1 Loth Bernsteinsäure aber 20 bis 30 Kubizsolle Chlorgas erforderlich sind), schüttelt das Ganze während einigen Stunden mehrere Male um, filtrirt dann die Flüssigkeit und dampft sie zur Krystallisation ab. Oder man löst die Bernsteinsäure in dem doppelten ihres Gewichtes verdünnter Salpetersäure auf und dampft die Lösung in einem geräumigen Gefäße und an einem gut ziehenden Orte bis zur Trockne ab, wobei unter starkem Aufbrausen und Entwicklung salpetriger Säure nur das der Bernsteinsäure anhängende Del zerstört wird; die trockene Masse wird in Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Die auf die eine oder andere Weise gereinigte Bernsteinsäure kann dann noch bei gelindem Feuer der Sublimation unterworfen werden, was nach J. W. Döbereiner am zweckmäßigsten auf die Weise geschieht, daß man sie in gewöhnliche Medicingläser giebt und diese in concentrirte Schwefelsäure stellt, welche nach und nach erhitzt wird. Die vollkommendste Reinigung der Bernsteinsäure wird auf die Weise bewerkstelligt, daß man die farbige und riechende Säure in ihrer wässrigen Lösung genau mit Kali sättigt, die Flüssigkeit mit frischgeglühtem Kohlenpulver kocht, das Filtrat und Waschwasser so lange mit Bleizuckerlösung vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher bernsteinsaures Bleioxyd ist, und diesen nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis alles Blei in Schwefelblei verwandelt worden ist, welches zugleich als Entfärbungsmittel dient; die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann zur Krystallisation befördert.

Wird Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Korksäure und Bernsteinsäure; letztere bleibt in der Mutterlauge, welche mit dem Waschwasser der Korksäure zur Krystallisation abgedampft und die erhaltene Krystallmasse durch Behandlung mit kaltem Aether, in welchem sich die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure aber nur schwer löst, und nachherige Sublimation von der Korksäure befreit wird.

Eigenschaften. Die officinelle Bernsteinsäure ist immer mehr oder weniger gelblich gefärbt und riecht und schmeckt zugleich nach Bernsteinoel, die chemisch reine Säure aber krystallisirt in farb- und geruchlosen Blättern oder Tafeln und in dreiseitigen oder rechtwinkligen Prismen mit aufgesetzten Oктаëderflächen, welche 1 Mischungsgewicht Wasser enthalten und von 1,55 spec. Gewicht sind; sie hat einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und löst sich in 2 Theilen kochendem und 5 Theilen kaltem Wasser, auch in Weingeist und minder leicht in Aether, wird durch Salpetersäure oder Chlor nicht merklich verändert und auch nicht durch Schwefelsäure zerstört. Sie schmilzt bei $+180^{\circ}$ C. und kocht bei $+235^{\circ}$ und sublimirt bei $+140^{\circ}$ in schneeweißen Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Mischungsgewicht Wasser weniger enthalten als die krystallisirte Säure; sie schmilzt nun bei $+160^{\circ}$ und siedet bei $+242^{\circ}$; wird sie zu wiederholten Malen und so lange destillirt, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, so erhält man die sublimirte Säure wasserfrei und sie schmilzt dann bei $+145^{\circ}$ und siedet bei $+250^{\circ}$; sie löst sich auch leichter in Alkohol und Aether, als das Hydrat und geht beim Lösen in Wasser und Krystallisiren in diese wieder über. Die Bernsteinsäure zerfällt bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure in der Siedhitze in Kohensäure und Essigsäure (?) und beim Schmelzen mit Kali-

hydrat in Drallsäure; wird wasserfreie Bernstein Säure mit Ammoniakgas erwärmt, so bildet sich unter Temperaturerhöhung und Abscheidung von Wasser ein blendend weißer, in Rhomboedern sublimirender Körper, welchen d'Arcet, der Entdecker, Bisuccinamid genannt hat; es löst sich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether; die wässrige Lösung wirkt nicht auf Metallsalze, auch nicht auf Bleisalze, kann jedoch nach Fehling eine gewisse Quantität Bleioryd aufnehmen, und krystallisirt beim Verdampfen in schönen, farblosen, durchsichtigen, rhomboedrischen Krystallen, welche 2 Mischungsgewichte Wasser mehr als der sublimirte Körper und die Elemente von Misch.-Gew. wasserfreier Bernstein Säure und 1 Misch.-Gew. Ammoniak enthalten. — Die wasserfreie Bernstein Säure ist der Formel $C_4H_2O_3$, die sublimirte der Formel $C_4H_2O_3 + 0,5HO$ und die krystallisirte der Formel $C_4H_2O_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt.

Prüfung. Die Bernstein Säure ist ihres hohen Preises wegen manchen Verunreinigungen und Verfälschungen unterworfen und die aus dem Handel bezogene muß vor ihrer Verwendung immer streng geprüft werden. Eine gelbliche Farbe, so wie Geruch und Geschmack nach Bernsteinöl macht sie nicht verwerflich, da nach den Pharmacopöen, mit Ausnahme der hannöverschen, immer nur eine Säure verwendet werden soll, die noch etwas Del enthält, die früher gemachten Beobachtungen über die Wirkungen dieser Säure immer nur mit einer öhaltigen Säure angesetzt worden sind und dieser Gehalt an Del eine wesentliche Modification der Wirkungsweise der Bernstein Säure veranlassen kann; eine solche gelbliche, riechende und nach Del schmeckende Säure muß sich aber bis auf eine geringe Spur von kohligter Materie verflüchtigen lassen; die gewöhnlichen Verfälschungsmittel der Bernstein Säure, die aber jetzt wohl seltener vorkommen als früher, sind saures schwefelsaures Kali mit Gyps untermengt, Weinstein, Weinsäure, Sauerleesalz, Zucker, Salpeter, Kochsalz und Salmiak, welche meistens schon dadurch erkannt werden, daß sich eine damit verunreinigte Säure nicht vollständig in 2 Theilen Alkohol löst und auf folgende Weise ermittelt werden. Man unterwirft eine kleine Portion der Säure auf einem Platinsöffel der Sublimation, wobei sie leicht im Fluß kommen, ruhig wie Del fließen und sich bis auf eine geringe Spur von Kohle, von dem anhängenden empyreumatischen Del herrührend, verflüchtigen muß; bleibt jedoch ein weißer, in Wasser löslicher Rückstand und giebt die Lösung derselben mit Blei- oder Barytsalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, so ist schwefelsaures Kali vorhanden, gibt sie aber mit Silberlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag, so ist Kochsalz vorhanden; bleibt jedoch eine voluminöse Kohle zurück, die sich nur schwierig einäschern läßt, aber die Asche mit Wasser digerirt diesem keine alkalische Reaction mittheilt, so ist Weinsäure oder Zucker vorhanden, die man auch schon an dem beim Verbrennen sich entwickelnden eigenthümlichen Geruch und dann daran erkennt, daß man eine andere Probe der Bernstein Säure mit ihrem gleichen Gewicht Wasser übergießt und die Lösung durch den Geschmack auf Zucker oder durch concentrirte Kalilauge auf Weinsäure prüft, welche mit Kali ein schwer lösliches, saures Salz bildet. Die genaueste Probe auf eine Verunreinigung der Bernstein Säure mit Weinsäure ist folgende: man reibt einige Grane der zu prüfenden Säure mit eben so viel saurem chromsaurem Kali zusammen und übergießt das Gemenge in einer kleinen Proberöhre mit 3 bis 4 Theilen Wasser, wobei die Lösung durch den

entstehenden Weinstein trübe wird und die rothe Farbe derselben unter Gasentwicklung in eine gelbbraune übergeht, indem die abgeschiedene Chromsäure durch die Weinsteinensäure zum Theil in Chromoryd übergeführt wird; erhitzt man nun das trübe Gemische über der Flamme einer Weingeistlampe, so tritt eine stärkere Gasentwicklung ein, die Flüssigkeit wird wieder klar, aber zugleich dunkelrothbraun und ins Grüne ziehend und bei auffallendem Lichte fast schwarz, indem in der Wärme auch die in Weinstein enthaltene Säure zum Theil auf die Chromsäure wieder desoxydierend wirkt, was zwar noch viele andere Substanzen, aber nicht die Bernsteinensäure bewirken. — Ist der beim Erhitzen der Bernsteinensäure im Platinlöffel bleibende Rückstand weiß, schwierig in Wasser löslich und neutral und gibt die in kochendem Wasser bereitete Lösung mit oxalsaurem Ammoniak und salzsaurem Baryt weiße Niederschläge, so ist Gyps der Bernsteinensäure beigemischt; hinterbleibt aber eine voluminöse, dem Wasser eine stark alkalische Reaction mittheilende Kohle, so ist saures weinsteinsaures Kali vorhanden; wird aber der Rückstand nach starkem Erhitzen weiß und theilt dem Wasser alkalische Eigenschaften mit, so ist auf Sauerklee Salz zu schließen, welches man daran erkennt, daß eine Lösung derartig verfälschter Bernsteinensäure in Wasser mit Gypswasser eine weiße Trübung giebt. — Salpeter erkennt man in der Bernsteinensäure dadurch, daß sie, auf glühende Kohlen geworfen, verpufft und mit einer verdünnten Lösung von Indigo in Schwefelsäure gekocht, diese entfärbt, Vorarsäure aber daran, daß der nach dem Sublimiren der Bernsteinensäure bleibende Rückstand mit Alkohol übergossen und angebrannt mit zeisiggrüner Flamme verbrennt und vor der Flamme des Löthrohrs zu einer farblosen Glassperle schmilzt. Eine Beimischung von Salmiak erkennt man daran, daß man die Bernsteinensäure mit ihrem doppelten Gewicht Alkohol digerirt und den dabei ungelöst bleibenden Theil mit Aegfalk oder Kali zusammenreibt, wobei sich Ammoniak entwickelt.

Anwendung. Man gibt die Bernsteinensäure in Pulvern und Auflösungen als nervenerregendes, flüchtig reizendes Mittel bei veränderlichen Nervenfiebern mit krampfhaften Zufällen, raschem Sinken der Kräfte, trockener Haut, ganz besonders gegen derartige nervöse Hautauschläge, veraltete, mit krankhaften Bildungen und Lähmungen verbundene gichtisch-rheumatische Affectionen, nervöse Schlagflüsse und Lähmungen und endlich mit Moschus gegen Brand. In der Pharmacie benützt man sie zur Darstellung einer Salze und in der Chemie als Fällungsmittel für Eisen.

Acidum tartaricum.

Chemische Bezeichnung T.

Acidum Tartari, Acor tartaricus, Sal essentielle Tartari; Weinsteinensäure, Weinsäure, wesentliches Weinstein Salz. Pharm. würt., bavar., hass., boruss., slesv.-hols., hannov., austriac., saxon., badens et univ.

Vorkommen und Geschichte. Die Weinsteinensäure findet sich nur im Pflanzenreich und zwar frei in dem Saft unreifer Trauben und der Tamarinden und mit Kali oder Kalk verbunden in dem Saft der reifen Trauben, Maulbeeren, Ananas, der Sauerampferwurzel, in den Wurzeln von *Triticum repens*, *Leontodon Taraxicum*, in dem Krapp und dessen

Wurzel, in den Beeren von *Rhus coriaria* und *typhinum*, *Rhem rha-*
ponicum, *Agave americana*, in den Kartoffeln, der Meerzwiebel, den
 Knollen von *Helianthus tuberosus*, im Quastaholz u. s. w. Daß der
 Weinstein d. h. diejenige Substanz, welche sich aus gährenden Weinen
 an den Wänden der Fässer in mehr oder weniger dicken und farbigen,
 krystallinischen Schichten absetzt, aus einer mit Kali verbundenen Säure
 bestehe, wurde schon von Duhamel und Grosse und später von
 Marggraf und Rouelle d. J. dargethan, doch erst Scheele gelang
 es, diese Säure zu isoliren und darzustellen; unter dessen Nachfolgern
 war es Klaproth, welcher das Verfahren zur Darstellung der in dem
 Weinstein enthaltenen Säure, der Weinsteinsäure, am genauesten beschrieb
 und viele andere gleichzeitige und spätere Chemiker und Pharmaceuten
 beschäftigten sich mit der Ermittlung eines vortheilhaften Verfahrens zur
 Gewinnung dieser Säure. Die Zusammensetzung dieser Säure wurde
 von Berzelius, Prout, J. W. Döbereiner, Ure und R. Herr-
 mann ermittelt und J. W. Döbereiner, H. Rose, Fremy und
 Andere machten in der neueren Zeit mehrere interessante Eigenschaften
 derselben bekannt.

Darstellung. Die Weinsteinsäure wird immer aus dem Wein-
 stein dargestellt. Dieser ist saures weinsteinsaures Kali und wird, um
 die überschüssige Säure zu gewinnen, in einem zinnernen Kessel mit der
 6—12fachen Gewichtsmenge Wasser bis zum Sieden erhitzt und hierauf
 in kleinen Portionen so lange mit reinem kohlensaurem Kalk, zu welchem
 Zweck geschlemmte Kreide, präparirte Musterschalen oder gepulverter Kalk-
 spath verwendet wird, vermischt, als noch ein Aufbrausen entsteht oder
 ein in die Flüssigkeit getauchtes Stück Lackmuspapier roth gefärbt wird.
 Da sich hierbei die Kohlenensäure des kohlen-sauren Kalkes gasförmig und
 unter Aufschäumen entwickelt, so muß der Kessel gehörig geräumig sein
 und darf von der Flüssigkeit nicht mehr als zu $\frac{1}{3}$ angefüllt werden. Ist
 alle freie Säure des Weinsteines gesättigt, wozu gewöhnlich auf 100 Theile
 von diesem 25—26 Theile kohlen-saurer Kalk erforderlich sind, so nimmt
 man den Kessel vom Feuer, läßt den gebildeten unlöslichen weinstein-
 sauren Kalk absetzen, gießt die helle Flüssigkeit ab und wäscht den Bo-
 densatz so oft mit Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft, wobei
 man, um die Operation zu beschleunigen, den breiigen Bodensatz in
 einen leinenen Sack bringt, die Flüssigkeit abtröpfeln läßt und dann in
 einer Presse anfangs gelinde, nach und nach aber stärker preßt, den aus-
 gepreßten Niederschlag wieder mit warmem Wasser zu einem Brei an-
 rührt, in den Colirack bringt, abtröpfeln läßt und auspreßt u. s. f., bis
 er vollkommen frei von löslichen salzigen Theilen ist. Um nun aus dem
 weinsteinsäuren Kalk die Säure abzuschneiden, wird er in einem irdenen,
 porcellanenen oder gläsernen Gefäß mit warmem Wasser zu einem Brei
 angerührt und mit so viel Schwefelsäure in Berührung gesetzt, als zur
 Bindung des Kalkes erforderlich ist; man rechnet auf 10 Theile zur Sätti-
 gung verwendeten kohlen-sauren Kalk $9\frac{1}{2}$ Theile concentrirte Schwefel-
 säure von 1,85 spec. Gewicht oder auf 26 Theile des gebildeten, aus-
 gewaschenen und getrockneten weinsteinsäuren Kalkes (ebenfalls mit der
 gehörigen Menge warmem Wasser zu einem Brei angerührt, der zur
 möglichsten gleichmäßigen Vertheilung noch durch ein Sieb getrieben wird)
 10 Theile Schwefelsäure von dem angegebenen specifischen Gewicht (nach
 den Erfahrungen Bucholz's und anderer Chemiker aber $11\frac{1}{2}$ Theile)
 und vermischt diese zuvor mit der 10- bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser.

Die Mischung wird 1 bis 2 Tage an einem mäßig warmen Orte unter fleißigem Umrühren digerirt, dann das Ganze der Ruhe überlassen, bis die überstehende Flüssigkeit hell geworden ist, diese hierauf abgegossen und den Bodensatz auf einem leinenen Spitzbeutel gegeben und hier entweder durch anhaltendes Uebergießen mit Wasser ausgewaschen oder nach dem Abtröpfeln der Flüssigkeit ausgepresst, wieder mit Wasser angerührt u. s. f., bis die abtröpfelnde Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man vereinigt dann sämtliche Flüssigkeiten und überläßt sie der Ruhe an einem kühlen Orte, bis sie vollkommen geklärt sind, und dampft sie nach dem Abgießen bei ganz gelindem Feuer bis zur Syrupskonsistenz ein, worauf man die abgedampfte Lauge zur ferneren Abscheidung des noch vorhandenen schwefelsauren Kalles an einem kühlen Orte 24 Std. der Ruhe überläßt, sie nochmals colirt oder filtrirt und nun in flachen Porcellangefäßen auf die lauwarne Stelle eines schwach geheizten Ofens zur weiteren Verdunstung stellt, wo die Weinstein säure regelmäßig und weiß auskrystallisirt. Wenn die Krystalle in hinreichender Menge gebildet sind, so werden sie herausgenommen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, die Mutterlauge aber mit dem Spülwasser wieder eingedampft und der Krystallisation überlassen, so lange noch etwas krystallisiren will. Sind die gebildeten Krystalle gelb gefärbt, so werden sie wieder in Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit der hinreichenden Menge frisch geglühtem Kohlenpulver oder frisch gefälltem Schwefelblei gekocht, bis die Flüssigkeit nach dem Filtriren einer Probe ganz farblos erscheint, dann das Ganze filtrirt und die abgelassene Flüssigkeit zur Krystallisation befördert.

Auf die angegebene Weise wird jedoch aus dem Weinstein nur diejenige Menge von Weinstein säure gewonnen, welche zur Bildung des sauren Salzes nothwendig ist, während genau die Hälfte derselben mit dem Kali zu einem neutralen und in Wasser löslichen Salze verbunden bleibt (s. unten Erklärung). Da jedoch die Weinstein säure in großer Menge fabricirt und verbraucht wird und für das gebildete neutrale weinsteinsäure Kali in den Fabriken nicht der entsprechende Absatz zu finden sein würde, so wird auch dieses weiter auf Weinstein säure bearbeitet. Zu diesem Zweck wird die nach dem Sättigen des Weinstein mit kohlen saurem Kalk erhaltene Flüssigkeit, welche, wenn die Neutralisation gehörig ausgeführt worden war, nur eine Lösung des neutralen weinsteinsäuren Kalis in Wasser ist, so wie auch das Waschwasser vor dem in jener Operation erhaltenen weinsteinsäuren Kalk, nachdem dieses nöthigen Falles weiter eingedampft worden ist, so lange mit einer Auflösung von salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) in Wasser vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser mit dem zuerst erhaltenen weinsteinsäuren Kalk auf die oben angegebene Weise durch Schwefel säure zerlegt wird. Man rechnet hierbei entweder auf 1 Theil verbrauchter Kreide, 2 Theile oder auf 5 Theile in Arbeit genommenen Weinstein 3 Theile concentrirte Schwefel säure (von 1,85 spec. Gewicht und mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt) auf sämtlichen, sowohl durch Sättigen der Weinsteinlösung mit kohlen saurem Kalk, als auch durch Fällen der dabei erhaltenen Flüssigkeit mit salzsaurem Kalk gebildeten weinsteinsäuren Kalk oder besser, wie oben angegeben, auf 26 Theile trocknen weinsteinsäuren Kalk 10 bis 11 $\frac{3}{8}$ Theile concentrirte und mit der 10- bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnte Schwefel säure. — Es ist sehr darauf zu sehen, daß zu der Zerlegung des weinsteinsäuren Kalles nicht zu wenig oder zu viel Schwefel säure verwendet werde, denn im ersteren Fall wird

eine mit weinsteinsaurem Kalk verunreinigte Lösung der Weinsteinsäure erhalten, welche dann nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, und im letzteren Fall wird durch die stattfindende Concentration der Schwefelsäure ein Theil der Weinsteinsäure zerstört und der andere Theil durch die sich dabei bildenden Produkte gelb gefärbt. Ein ganz geringer Ueberschuß an Schwefelsäure ist aber nothwendig, wenn die Weinsteinsäure in schönen großen Krystallen erhalten werden soll und sollte sich die Säure deshalb gelb färben, so muß man die Lösung entweder durch einige Tropfen einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kali oder durch Kochen mit Kohle entfärben.

Die oben angegebenen Pharmacopöen; haben das hier beschriebene Verfahren in der Weise aufgenommen, daß sie entweder nur den durch Sättigen der Weinsteinsäure mit kohlenensaurem Kalk erhaltenen weinsteinsauren Kali durch Eindampfen auf Kali tartaricum oder auch dieses auf Weinsteinsäure zu bearbeiten, jedoch mit einigen Abweichungen in den Gewichtsverhältnissen, vorschrieben.

Pharm. würt. und austriac.; 1 Pfd. Kreide wird in einem zinnernen Kessel mit Wasser ausgekocht, dieses dann abgegossen, hierauf die Kreide mit 8 Pfd. Wasser bis zum Kochen erhitzt und in das Ganze nach und nach so lange pulverisirter Weinstein (gewöhnlich gegen $3\frac{1}{2}$ Pfd.) eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet, dann die Flüssigkeit von dem Bodensatz abgegossen, dieser ausgewaschen und in einem gläsernen Gefäß eine Nacht hindurch unter öfterem Umrühren mit 8 Pfd. verdünnter Schwefelsäure, welche aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zusammengesetzt worden ist, digerirt, hierauf die saure Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz ausgewaschen und das Waschwasser mit der abgegossenen Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann zur Absetzung des vorhandenen schwefelsauren Kalkes der Ruhe überlassen, colirt oder filtrirt und in gelinder Wärme zur Krystallisation befördert.

Pharm. bavar.; 1 Theil Weinstein wird in der 10fachen Gewichtsmenge kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit geschlemmter Kreide gesättigt, der gebildete weinsteinsaure Kalk mit Wasser ausgewaschen und bei $+50 - 72^{\circ}\text{C}$. getrocknet; 16 Theile dieses getrockneten weinsteinsauren Kalkes werden in einem gläsernen Gefäß zuerst mit $6\frac{1}{2}$ Theilen warmem Wasser zu einem Brei angerührt und dann mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit dem Dreifachen ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden ist, vermischt und unter Umrühren einige Stunden lang bei $+50$ bis 72°C digerirt; dann wird das Ganze auf ein leinenes Colirtuch gebracht und nach dem Abtröpfeln gepreßt, der Rückstand wieder mit seinem gleichen Gewicht Wasser angerührt und ausgepreßt; beide Flüssigkeiten werden vermengt, der Ruhe überlassen, hell abgegossen und bei $+75$ bis 85°C . bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann colirt und bei $+50$ bis 72°C . zur Krystallisation verdunstet.

Pharm. hass.; 16 Unzen geschlemmte Kreide werden in einem gut verzinneten kupfernen Kessel mit 20 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt und mit 5 Pfund oder der nöthigen Menge Weinstein gesättigt; die von dem weinsteinsaurem Kalk abgegebene Flüssigkeit, so wie das Waschwasser derselben wird dann durch die hinreichende Menge einer Lösung von salzsaurem Kalk zersezt, der weinsteinsaure Kalk ausgewaschen und, mit dem zuerst erhaltenen vermischt, ausgepreßt und hierauf mit einer Mischung aus 31 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 16 Pfd. Wasser 3 Tage lang unter öfterem Umrühren an einem warmen Ort digerirt; das Ganze

wird nun auf ein leinenes Tuch colirt, der Rückstand mit 2 Pfund Wasser ausgewaschen und gepreßt und dieses so oft wiederholt, bis alle Säure ausgezogen; dann werden sämtliche helle Flüssigkeiten bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, an einem kühlen Ort der Ruhe überlassen, von dem ausgeschiedenen Gyps durch Coliren getrennt und an einem warmen Ort der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Pharm. slesv.-hols.; Diese giebt im Ganzen dieselbe Vorschrift, nur verordnet sie, den weinsteinsäuren Kalk zu trocknen und 16 Theile desselben mit der 5fachen Menge Wasser angerührt mit einer Mischung aus 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser durch 24stündiges Digeriren zu zerlegen.

Pharm. boruss.; 1 Theil präparirte Austerschalen werden mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt und mit Weinstein gesättigt, der weinsteinsäure Kalk ausgewaschen, die erhaltenen Flüssigkeiten durch salzsauren Kalk zerlegt und der ausgewaschene Niederschlag mit dem weinsteinsäuren Kalk vermengt getrocknet; 16 Theile desselben werden mit 80 Theilen heißem Wasser angerührt und durch 24stündige Digestion mit einer Mischung aus 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser zerlegt und die Flüssigkeit wie zuvor behandelt.

Pharm. hannov.; 1 Theil Weinstein wird mit 5 Theilen Wasser zum Kochen gebracht und mit reiner Kreide gesättigt; die erhaltenen Flüssigkeiten werden durch salzsauren Kalk zerlegt; die Niederschläge getrocknet, der weinsteinsäure Kalk wird dann ganz, wie von Pharm. boruss. angegeben, behandelt.

Pharm. badens.; 1 Theil reine Kreide wird mit 20 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, mit Weinstein gesättigt und die Flüssigkeit durch salzsauren Kalk zerlegt; beide Niederschläge werden nach dem Auswaschen noch feucht mit 1,9 Theil concentrirte Schwefelsäure (d. h. auf 1 Theil in Arbeit genommener Kreide), welche zuvor mit dem 5fachen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, an einem mäßig warmem Ort mehrere Tage unter öfterem Umrühren in Berührung gesetzt, das Ganze auf ein leinenes Colirtuch gebracht, ausgewaschen und gepreßt, die Flüssigkeit der Ruhe überlassen, colirt und bis zu 40° Beck eingedampft der Krystallisation überlassen, die gebildeten Krystalle aber in so viel Wasser gelöst, daß die Lösung 20° Beck hat, dann mit durch Salzsäure gereinigter Knochenkohle gekocht, colirt und bis zu 38° Beck eingedampft der Krystallisation überlassen.

Pharm. univ. In einem hinreichend großen verzinneten kupfernen Kessel werden 36 bis 48 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt und in dasselbe in Portionen von 4 Pfunden ein Gemenge aus 12 Pfunden Weinstein und 4 Pfunden Kreidenpulver unter Umrühren und mit der Vorsicht eingetragen, bis das durch das vorhergehende Einbringen des Gemisches entstehende Aufbrausen aufgehört hat. Ist Alles eingetragen, so wird das milchige Gemische noch einige Stunden unter Umrühren gelinde erhitzt und, im Fall es noch auf Lactinuspapier röthend wirken sollte, mit einer neuen Quantität Kreide, die zuvor mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt worden ist, neutralisirt. Das Ganze wird dann der Ruhe überlassen, die Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz auf ein leinenes Tuch gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen; die Flüssigkeiten werden in dem Kessel zurückgegossen, bis zum Aufwallen erhitzt und unter Umrühren mit einer Lösung von salzsaurem Kalk so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, dann

der Ruhe überlassen und hell abgegossen; der Niederschlag wird auf einem leinenen Tuch ausgewaschen und mit dem ersten vereinigt in einem bleiernen oder steinernen Gefäß mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, welcher nach und nach mit 7 Pfund concentrirter Schwefelsäure vermischt, nachher noch 2 Tage unter öfterem Umrühren in der gelindesten Wärme digerirt wird; nach 6 bis 8 Tagen Ruhe wird die helle Flüssigkeit abgegossen und der Gyps mit Wasser ausgewaschen, das Waschwasser filtrirt und mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt in einem bleiernen Gefäß bis zu einem spec. Gew. von 1,210 eingedampft, dann der Ruhe überlassen, von dem abgeschiedenen Gyps getrennt und im Wasserbad bis zu einem spec. Gewicht von 1,384 eingedampft, worauf man die Flüssigkeit an einem kühlen Ort der Krystallisation überläßt; nach 3 bis 4 Tagen wird die Mutterlauge abgegossen und bis auf ein spec. Gewicht von 1,5 eingedampft, von Neuem der Krystallisation überlassen, was nochmals wiederholt wird. Da die erste Krystallisation gewöhnlich ein reines Produkt giebt, so bedarf es keiner weiteren Reinigung; die übrigen Krystallisationen müssen, da sie gefärbt sind, in der geringsten Menge Wasser gelöst und wieder krystallisirt werden.

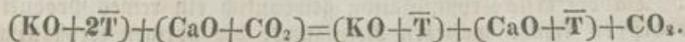
Die Pharm. saxon. gestattet für den medicinischen und pharmaceutischen Gebrauch diejenige Weinsteinensäure, welche in den Fabriken bereitet wird, wo man nach irgend einer der Vorschriften gewöhnlich eine sehr reine Säure bereitet, aber wegen des großen Maßstabes, in welchem sie bereitet wird, Gefäße von Blei verwendet werden müssen und deßhalb die Weinsteinensäure leicht bleihaltig sein kann. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Bleis, so wie anderer Verunreinigungen, nach der unten angegebenen Prüfung; findet sich Blei vor, so wird die Säure in Wasser gelöst und so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet, als noch ein Niederschlag entsteht, dann die Flüssigkeit mit dem gebildeten Schwefelblei gekocht, wodurch zugleich etwa vorhandene farbige Theile entfernt werden, filtrirt und zur Krystallisation befördert. Auf dieselbe Weise wird auch Kupfer entfernt, welches sich in solcher Weinsteinensäure befindet, die in kupfernen oder schlecht verzinnnten kupfernen Kesseln eingedampft worden ist.

Nach Desfossez kann man auch das durch Neutralisation der Kreide mit Weinstein gebildete neutrale weinsteinsaure Kali durch schwefelsauren Kalk in weinsteinsauren Kalk verwandeln, wobei auf folgende Art verfahren wird. Die Lösung des neutralen weinsteinsauren Kali wird nebst dem Waschwasser des weinsteinsauren Kalkes vermischt so lange aufgehoben, bis der durch Sättigen des Weinstein mit Kreide erhaltene weinsteinsaure Kalk durch Schwefelsäure zerlegt und der gebildete schwefelsaure Kalk vollständig ausgewaschen worden ist; dann wird die ganze Menge dieses Gypses mit der bei Seite gestellten Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und der sich hierbei bildende weinsteinsaure Kalk nach gehöriger Reinigung wie oben angegeben worden ist, durch Schwefelsäure zerlegt.

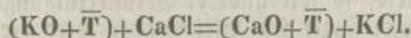
Für technische Zwecke wird auch in manchen Fabriken eine etwas kalihaltige Weinsteinensäure unmittelbar aus dem Weinstein auf die Weise dargestellt, daß man in bleiernen Gefäßen $1\frac{1}{2}$ Theil Weinstein in 1 Th. Salzsäure von 1,24 spec. Gewicht in der Siedhize löst und nachher erkalten läßt, wobei die Hälfte des Kalis als Chlorkalium herauskrystallisirt. Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit wird zur Entfernung der freien Salzsäure bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und dann mit ihrem

gleichen Volumen Wasser vermischt, wodurch $\frac{1}{3}$ der anderen Hälfte des Kalis als Weinstein abgeschieden wird; nach Absonderung desselben, welcher wieder so bearbeitet werden kann, wird die Flüssigkeit zur schwachen Syrupsconsistenz verdunstet und noch warm mit der Hälfte des in Arbeit genommenen Weinstein's concentrirter Schwefelsäure vermischt, wodurch die noch vorhandene Salzsäure ausgetrieben und nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von Weinstein'säure erhalten wird, die aber noch weiter gereinigt werden muß.

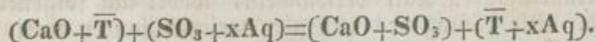
Erklärung. Der Weinstein ist, wie schon oben erwähnt, ein saures Salz, bestehend aus 1 Misch.-Gew. Kali und 2 Misch.-Gew. Weinstein'säure; wird dieses in seinem in Wasser gelösten Zustand mit kohlen-sau-rem Kalk in Berührung gebracht, so wird 1 Misch.-Gew. von diesem zer-
setzt, indem sich unter Entwicklung von Kohlen-säure weinsteinsaures Kali und weinsteinsaure Kalk bildet, wie folgende Formel darstellt;



Der weinsteinsaure Kalk ist in Wasser unlöslich und scheidet sich deshalb leicht von dem leicht löslichen weinsteinsäuren Kali, welches bei der Be-
rührung mit einem gleichen Mischungsgewicht salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) so zerlegt wird, daß das Kali seinen Sauerstoff und die Weinstein-säure an das Calcium abgibt und dafür Chlor aufnimmt d. h. weinsteinsaure Kalk und Chlorcalcium gebildet wird, was man durch die Formel



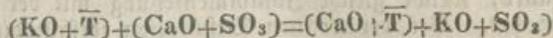
versinnlicht und hieraus hervorgeht, daß bei der Sättigung des Weinstein's mit kohlen-sau-rem Kalk und bei der Zerlegung des gebildeten neutralen weinsteinsäuren Kalis durch Chlorcalcium gleiche Quantitäten weinsteinsäurer Kalk gewonnen werden müssen. Wird nun der weinsteinsaure Kalk mit Schwefelsäure und Wasser bei gelinder Temperaturerhöhung in Be-
rührung gebracht, so zieht diese den Kalk an und die Weinstein'säure wird in Freiheit gesetzt, wie durch nachstehende Formel versinnlicht wird.



Es geht hieraus hervor, daß auf 1 Misch.-Gew. = 206 Gew.-Th. Weinstein 1 Misch.-Gewicht oder 51 Gew.-Th. kohlen-saurer Kalk erforder-
lich sind und 1 Misch.-Gew. oder 104 Gew.-Th. weinsteinsaure Kalk und 1 Misch.-Gew. oder 112 Gew.-Th. weinsteinsaures Kali gebildet werden, daß ferner durch Zerlegung des weinsteinsäuren Kalis mit 1 Misch.-Gew. oder 56 Gew.-Th. wasserfreiem Chlorcalcium wiederum 1 Misch.-Gew. oder 104 Gew.-Th. weinsteinsaure Kalk und 1 Misch.-Gew. oder 83 Gew.-
Th. Chlorcalcium entstehen und daß endlich zur Zerlegung des in beiden Operationen erhaltenen weinsteinsäuren Kalles 2 Misch.-Gew. oder 98 Gew.-Th. concentrirter Schwefelsäure (SO_3+HO) erforderlich sind und 2 Misch.-Gew. oder 150 Gew.-Theile Weinstein'säure erhalten werden müssen.

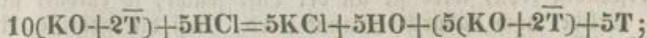
Wird das weinsteinsaure Kali, wie von Desfosses angegeben,

mit schwefelsaurem Kalk behandelt, so vertauschen die Basen ihre Säuren, indem sich weinsteinsaurer Kalk und schwefelsaures Kali bildet, was durch die Formel



verfinnlicht wird. Hat man zuvor den durch Sättigen des Weinstein mit kohlensaurem Kalk erhaltenen weinsteinsauren Kalk durch Schwefelsäure zerlegt, so ist der dabei gebildete schwefelsaure Kalk gerade hinreichend, die ganze Menge des neutralen weinsteinsauren Kalis zu zerlegen.

Der Proceß der unmittelbaren Gewinnung der Weinsteinensäure aus Weinstein mittels Salzsäure läßt sich auf folgende Weise erklären. Wenn 10 Misch.-Gew. Weinstein mit 5 Misch.-Gew. concentrirter Salzsäure gekocht werden, so werden wegen der Concentration der Säure dem Weinstein 5 Misch.-Gew. Kali entzogen und 5 Misch.-Gew. Chlorkalium und 5 Misch.-Gew. Wasser gebildet, 5 Misch.-Gew. Weinsteinensäure aber in Freiheit gesetzt, welche wegen der Concentration den unzerlegten Weinstein gelöst enthalten; die Formel hierfür wäre



wird hierauf die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so scheiden sich $\frac{4}{5}$ des Weinstein als solcher ab und es hinterbleibt in der Lösung nur $\frac{1}{5}$ oder im Ganzen nur $\frac{1}{10}$ Kali von dem in Arbeit genommenen Weinstein und es wird eine Weinsteinensäure gewonnen, die auf 10 Misch.-Gew. noch 1 Misch.-Gew. Kali oder saures weinsteinsaures Kali enthält.

Eigenschaften. Die Weinsteinensäure krystallisirt in verschiedenen Formen, doch stellt sie vorzüglich stumpfe oder zugespitzte sechsseitige Säulen mit 2 gegenüberstehenden, sehr breiten und 4 paarweise an einander gegenüberstehenden, sehr schmalen Seitenflächen mit 2 auf den breiten Seiten aufgesetzten Zuspitzungsflächen, mitunter aber auch schwache tafelförmige Krystalle, von denen mehrere an der schmalen Fläche zusammengelagert sind und gleichsam eine gestreifte Tafel bilden, dar; sie ist unvollkommen durchsichtig, und im reinen Zustand luftbeständig und ungefärbt, hat keinen Geruch und einen scharfen, angenehm sauren, der Citronensäure ähnlichen Geschmack, röthet stark Lakmus und löst sich in weniger als ihrem gleichen Gewicht kaltem und in der Hälfte kochendem Wasser auf, aber weniger leicht in Alkohol; die wässrige verdünnte Lösung zerfällt sich beim längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung und die weingeistige ändert sich mit der Zeit in Weinsteinweinsäure (weinsaures Methyloxyd) um. Die krystallisirte Weinsäure enthält beinahe 12% Wasser, welches aber kein Krystallwasser ist, sondern die Stelle einer Basis vertritt; wird sie bei $+120^\circ C.$ geschmolzen, so geht sie nach Braconnot und Erdmann in Metaweinsäure über, welche die Zusammensetzung der wasserfreien Weinsteinensäure hat, aber nicht krystallisirbar ist. Nach Fremy ändert sich die Weinsteinensäure beim Schmelzen bei $+200^\circ C.$, ehe noch Färbung eintritt, in Tartralsäure um, die nicht krystallisirbar, aber zerflüchtig ist und sich in Wasser und Weingeist löst, in der wässrigen Lösung jedoch allmählig wieder in Weinsäure abgeht; bei weiterer Erwärmung bis zur Färbung bildet sich noch eine andere Säure, die Tartralsäure, welche ebenfalls nicht krystallisirbar, aber minder zerflüchtig ist, sich in Wasser und Weingeist löst und in der wässrigen

Lösung erst in Tartrelsäure und dann in Weinsäure übergeht; wird die Tartrelsäure längere Zeit bei einer nicht $+180^{\circ}\text{C}$ übersteigenden Temperatur erhitzt, so erhält man eine neue, unerschmelzbare und in Wasser unlösliche Säure, welche gleiche Zusammensetzung mit der wasserfreien Weinsäure hat. Bei der trocknen Destillation zerfällt die Weinsäure in Wasser, Essigsäure, brenzliches Del, Kohlenäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und zwei neue brenzliche Säuren, die flüssige und die krystallisirbare brenzliche Weinsäure oder Pyroweinsäure (s. unten) unter Zurücklassung einer großen Menge Kohle. — In ihrer Zusammensetzung lassen sich die Weinsäure und ihre Zerlegungsprodukte ausdrücken:

wasserfreie Weinsäure = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{20}$
 Tartrelsäure " " = $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{20} + 2\text{HO}$
 Tartrelsäure " " = $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_{20} + 3\text{HO}$
 krystallisirte " " = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{20} + 4\text{HO}$;
 die empirische Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure ist aber der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5$ entsprechend.

Prüfung. Die Weinsäure muß farb- und geruchlos, trocken und luftbeständig seyn, wird sie an der Luft feucht, so enthält sie Schwefelsäure, welche noch dadurch erkannt wird, daß die geistige Auflösung der Weinsäure mit salz- oder salpetersaurem Baryt einen Niederschlag giebt, der sich nicht in Salzsäure löst. Beim Erhitzen auf einem Platinblech muß die stark aufgeblähte Kohle sich zwar schwierig, aber vollständig verbrennen lassen; bleibt ein Rückstand, so kann dieser durch die Gegenwart von weinsäurem oder schwefelsäurem Kalk oder von weinsäurem Kali bedingt sein; ist letzteres allein der Fall, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, war weinsäurem Kalk vorhanden, so ist dieser bei gehörig starker Erhitzung erst in kohlen-säuren und dann in ägenden Kalk übergeführt worden, braust beim Uebergießen mit Säuren und löst sich gar nicht oder nur wenig in Wasser; war schwefelsäurem Kalk vorhanden, so löst sich die Asche nach längerem Kochen in Wasser und giebt eine Flüssigkeit, die durch salzsauren Baryt und oxalsaures Ammoniak gefällt wird; diese drei Verunreinigungen der Weinsäure geben sich insgesamt dadurch noch kund, daß diese sich nicht vollständig in starkem Alkohol löst. Metallische Beimengungen der Weinsäure geben sich in der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser und Blutlaugensalz kund. Eine andere Verunreinigung der Weinsäure kann noch die mit Traubensäure sein, welche sich dadurch kund giebt, daß die wässrige Lösung derselben auf salzsauren oder schwefelsäuren Kalk fallend wirkt, was reine Weinsäure nicht thut.

Anwendung. Die Weinsäure wirkt der krampfhaft gesteigerten Thätigkeit in dem Pfortader- und Leber-system, und besonders der dadurch bedingten übermäßigen und stark gesättigten Gallenbildung entgegen und fördert gelinde die Darm-, Harn- und Hautabsonderung, stört indessen beim längeren Gebrauch das Verdauungsgeschäft und verursacht sogar in größeren Gaben schmerzhaftige Darmaffektion und wässrige Stühle; man giebt sie innerlich in Pulvern, Trochiscen, Morzellen, Auflösungen, Mixturen und Getränken gegen durch zu reichliche Gallenbildung bedingte Gelbsuchten, Gallenfieber, Unterleibsvollblütigkeit, Störungen im Pfortader-system und schmerzhaftige Hämorrhoiden, ferner bei entzündlichen Fiebern, selbst gegen stark erethistische Nerven-fieber bei starker Blutwallerung,

venösen Congestionen und Affectionen des Gallenlebersystems und erethistischen Faulfiebern. Man wendet sie ferner zur Darstellung von Limonaden an; das gewöhnliche Limonadenpulver wird aus 1 Theil Weinstein säure und 8 Theilen Zucker bereitet und eine schäumende Limonade stellt man auf die Weise dar, daß man 42 Gran zerriebenes doppeltkohlensaures Natron, mit 1—2 Loth Zucker vermengt, in eine ein halbes Maß Wasser enthaltende Flasche bringt, dann 75 Gran gröblich zerriebene Weinsäure zusetzt, die Flasche gut mit einem dicht schließenden Kork verschließt, das Ganze gut umschüttelt und zum Gebrauch an einem kühlen Ort aufbewahrt. Reibt man den Zucker zuvor auf Citronen-, Pomeranzen- oder Drangenschalen ab oder versetzt ihn mit einem ätherisch-aromatischen Oele, so kann man der Limonade einen beliebigen Geschmack mittheilen.— Die Weinsäure wird ferner zur Darstellung vieler pharmaceutischen Präparate, in der analytischen Chemie zur Entdeckung der Kalisalze, in der synthetischen Chemie zur Darstellung der Ameisensäuren und in der Zeugdruckerei gebraucht.

Acidum pyrotartaricum, brenzliche Weinsäure.

Pyroweinsäure. Chem. Bezeichn. *pT.*

Bei der trockenen Destillation des Weinsäure bildet sich außer den übrigen Verkohlungsproducten auch eine eigenthümliche Säure, wie Val. Rose zuerst dargethan hat, und Göbel, Gruner, Pelouze, Berzelius und Liebig durch Untersuchung über diesen Gegenstand bestätigt fanden; sie bildet sich auch, aber nur in geringer Menge, neben einer flüssigen Brenzweinsäure, bei der trockenen Destillation der Weinsäure. Im rohen Zustand ist sie officinell als:

Liquor pyrotartaricus, Liquor Tartari empyreumaticus, Spiritus Tartari; Brenzliche Weinsäureflüssigkeit, Weinsäuregeist; Pharm. würt., hass., boruss., slesv.-hols., hannov. et univ.

Darstellung. Man bereitet dieses Präparat nach den angegebenen Pharmacopöen auf die Weise, daß man eine gläserne, steingebene oder gußeiserne Retorte zur Hälfte mit trockenem, rohem Weinsäure anfüllt, an den Hals derselben eine tubulirte Vorlage luftdicht ansetzt und den Tubulus derselben mit einer gehörig weiten Gasleitungsröhre versehen, worauf man die Retorte mit ihrem Inhalt der Einwirkung des allmählig verstärkten Feuers eines Windofens so lange aussetzt, bis nichts Flüssiges mehr in die Vorlage übergeht, welche während der Zeit immer gut abgekühlt werden muß. Nach beendigter Operation wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit von dem zugleich mit übergegangenen empyreumatischen Oele durch wiederholte Filtriren durch genäßtes Fließpapier befreit, und entweder nun unter obigen Namen oder, nach Vorschrift der Pharm. würt. und hass., nochmals rectificirt als *Spiritus Tartari rectificatus* aufbewahrt. Der Rückstand in der Retorte, bekannt unter dem Namen Weinsäurekohle, *Carbo Tartari*, besteht aus kohlensaurem Kali und höchst fein zertheilter Kohle und kann entweder durch Ausziehen mit Wasser auf reines kohlensaures Kali oder durch starkes Glühen in gußeisernen Retorten auf Kalium benutzt werden.

Eigenschaften. Die brenzliche Weinsäureflüssigkeit hat eine gelbbraune Farbe, welche durch Rectifikation heller wird, besitzt einen brenzlichen Geruch und Geschmack und hinterläßt beim vorsichtigen Verdampfen kristallinische Blättchen, welche sich bei stärkerer Erhitzung vollständig verflüchtigen; sie unterscheidet sich hierdurch hinreichend vom Holzessig,

welcher mitunter statt ihrer in den Offizinen gefunden wird. Dampft man sie im Wasserbad bis zur Krystallisation ab, zerstört das in der Mutterlauge enthaltene brenzliche Del durch etwas rauchende Salpetersäure und reinigt die erhaltene Krystallmasse durch neue Krystallisationen, so stellt die reine feste Brenzweinsteinsäure weiße, krystallinische, aus schiefen rhombischen Säulen bestehende Krystallmassen dar, welche sauer, der Bernsteinsäure ähnlich, schmecken, bei $+ 107$ bis 110°C . schmelzen, bei $+ 140$ bis 150° sieden und sich verflüchtigen, an der trockenen Destillation etwas Kohle hinterlassen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. — Die feste Pyroweinsäure ist der Formel $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{O}_3$, die flüssige Pyroweinsäure der Formel $\text{C}_6 \text{H}_3 \text{O}_3$ entsprechend zusammengesetzt; beide enthalten im Hydratzustand noch 1 Misch.-Gew. Wasser.

Anwendung. Die brenzliche Weinsäureflüssigkeit dient vorzüglich zur Bereitung der *Mixtura pyrotartarica s. simplex*, *Mixtura de Tribus s. Diatrion*, *Spiritus de Tribus s. Diatrion*, brenzlich weinsäure Mirtur, weiße Mirtur, welche nach der Pharm. Hass., boruss. slev-hols., hannov. saxon. durch vorsichtiges Vermischen eines Gemenges von 12 Theilen zusammengesetztem Angelikaspiritus und 4 Theilen brenzlicher Weinsäureflüssigkeit mit 1 Theil concentrirter Schwefelsäure, nach der Pharm. würt. aber durch Vermischen von 5 Theilen campherhaltigen Theriakgeist, 3 Theilen Weinsäuregeist und 1 Theil Vitriolspiritus bereitet und vorzüglich als Volksmittel zum Schwitzen benutzt wird. Als *Mixtura simplex* wird von der letzteren Pharmacopöe noch ein Präparat aufgeführt, welches auf die Weise bereitet wird, daß 12 Theile Weinsäuregeist und 3 Theile Vitriolspiritus mit einander defillirt und dem Destillat 20 Theile campherhaltiger Theriakgeist zugesetzt werden und als *Mixtura simplex Ludovici* ein Gemische von 5 Unzen *Tinctura bezoardica Ludovici*, 4 Unzen Weinsäuregeist und 1 Unze Vitriolspiritus, in welchem 2 Skrupel Campher gelöst werden.

Acidum uvicum, *Acidum paratartaricum s. racimosum*, Traubensäure, Paraweinsteinsäure, Vogesen Säure: Chem. Bezeichnung *Uv*.

Diese Säure, welche von Kestner in Thann entdeckt, von John als eigenthümlich erkannt und von Gay-Lussac und Berzelius genauer untersucht wurde, ist in so fern für den Pharmaceuten von Interesse, als sie ein Bestandtheil mancher Weinsäurearten ist und bei der Bereitung der Weinsäure aus denselben auf die Weise gewonnen werden kann, daß man die durch Zersetzung des weinsäurehaltigen Kalkes durch Schwefelsäure erhaltene und eingedampfte Flüssigkeit der Winterkälte aussetzt, wo die Traubensäure lange vor der Weinsäure in krystallinischen Krusten sich ausscheidet, die durch Umkrystallisation gereinigt werden. Auf die Mutterlauge mancher Weinsäurelösungen gibt bei starker Abkühlung Traubensäure. Sie bildet wasserklare, schiefe rhombische Prismen, welche an trockner Luft verwittern, stark sauer schmecken und sich in $5\frac{1}{4}$ Theilen, nach Fr. Döbereiner in 7 Theilen kaltem Wasser lösen; in erhöhter Temperatur gibt die Traubensäure dieselben Producte wie die Weinsäure, ist wie diese im krystallisirten Zustand zusammengesetzt, aber im ungebundenen Zustand noch 1 Misch.-Gew. Wasser enthält und unterscheidet sich von dieser dadurch, daß sie Kalksalze fällt.

Acidum tannicum.

Chemische Bezeichnung $\overline{\text{Q}}$.

Acidum tannicum s. quercitannicum s. scytodephicum s. tanninum, Principium scytodephicum; Gerbsäure, Eichengerbsäure, Eichengerbstoff, Tannin, Gerbstoff im Besonderen, Eisenschwarzblaufällender Gerbstoff. Pharm. badens. et univ.

Allgemeines. Unter dem Namen zusammenziehendes Pflanzenprincip, Principium adstringens, vereinigte man sonst eine Gruppe von Pflanzenkörpern, welche im Allgemeinen die Eigenschaften haben, sauer zu reagiren, mit thierischem Leim Leder zu bilden und Eisenorydsalze dunkel zu fällen; später unterschied man sie genauer dadurch, daß man sie nach der Farbe des in Eisenorydsalzen bewirkenden Niederschlages eisenblaufällenden, eisengrünfällenden und eisengraufällenden Gerbstoff nannte und in neuester Zeit ermittelte man, daß sie eigenthümliche Säuren seien, die durch mancherlei Agentien in ähnliche Körper übergeführt werden. Der Gerbstoff wurde zuerst von Deyeur 1793 und genauer von Seguin 1797 erkannt, von Proust, Davy und Trommsdorf untersucht und von Berzelius rein dargestellt. Besonders aber wurden genau die Verhältnisse der wirklichen Gerbsäure und der Gallussäure von Pelouze, Liebig und Robiquet ermittelt und nachgewiesen, daß letztere Säure nicht, wie man früher glaubte, in den Pflanzenstoffen präexistire, sondern durch die Einwirkung von Sauerstoff auf Gerbsäure gebildet werde. Erst mit den gemachten Entdeckungen wurde es möglich, diese Stoffe, von denen mehrere unten angeführte für den pharmaceutischen Chemiker von Wichtigkeit sind, da sie nicht allein Bestandtheile vieler officineller Pflanzenkörper ausmachen, sondern auch rein in neuerer Zeit als Arzneimittel benutzt werden, rein darzustellen.

Darstellung der Gerbsäure. Unter den vielen hiezu angegebenen Methoden liefert nur die von Pelouze bekannt gemachte ein reines Präparat. Man füllt einen langen, unten mit etwas Baumwolle versehenen und oben durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschließbaren Trichter mit feinem Galläpfelpulver, welches schwach zusammengedrückt wird, und übergießt dann das Pulver mit rohem wasserhaltigem Aether so weit, daß dieses ganz davon durchdrungen wird und eine Schicht Aether auf der Oberfläche bleibt. Der so vorgerichtete Trichter wird luftdicht auf eine doppelhalbige Flasche gesetzt, die andere Oeffnung durch einen Kork geschlossen und der ganze Apparat gegen 24 Stunden der Ruhe überlassen. In der Zwischenzeit nimmt das im Aether enthaltene Wasser den Gerbstoff, welcher darin sehr löslich ist und sich sogar desselben mit einer gewissen Begierde bemächtigt, auf, während die übrigen in Wasser löslichen Stoffe der Galläpfel wegen Mangel an Lösungsmittel in denselben zurückbleiben, und der Aether nur eine sehr geringe Menge von Gerbsäure und Gallussäure aufnimmt. Nach gehöriger Maceration an einem kühlen Orte wird der Kork der Flasche geöffnet, damit die in derselben enthaltenen Aetherdämpfe und atmosphärische Dämpfe entweichen können und die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit allmählig abfließen kann. Diese bildet in der Flasche zwei verschiedene Schichten, nämlich eine schwere syrupartige und gelbliche Flüssigkeit, welche die gesättigte Lösung der Gerbsäure in Wasser ist, und eine leichte, grünlich gefärbte Flüssigkeit,

welche außer wenig Gerbsäure und Gallussäure die in Aether löslichen Stoffe der Galläpfel enthält. Man gießt so lange frischen wasserhaltigen Aether auf das Galläpfelpulver, als noch zwei unterscheidbare Flüssigkeiten aus dem Trichter abfließen, trennt dann die schwereren Flüssigkeiten von den leichteren mittels eines Stiehhebers, schüttelt die vereinigte wässrige Flüssigkeit 2- bis 3mal mit Aether und dampft sie dann im Wasserbad ein, wo die Gerbsäure mit etwas Aether verbunden als eine äußerst poröse, schwammartige, gelblich gefärbte und aufgelöste Masse zurückbleibt. Zur Entfernung des Aethers wird sie in Wasser gelöst und im luftleeren Raum über Schwefelsäure zum zweitenmale eingedampft. Der Aether kann aus den leichteren Waschflüssigkeiten durch Destillation wieder gewonnen werden, weshalb diese Methode nicht kostspielig ist. Hat man keinen rohen Aether, so schüttelt man den zur Extraktion der Galläpfel dienenden reinen Aether anhaltend mit Wasser, bis er sich damit gesättigt hat. Auch kann das Galläpfelpulver vor dem Aufgießen des Aether mit Wasserdämpfen in Berührung gebracht werden; dieses Befeuhten mit Wasser liefert aber nachher eine sehr gefärbte Gerbsäure.

Eigenschaften. Die Gerbsäure stellt eine farblose oder schwachgelbliche, nicht krystallinische, dem eingetrockneten Gummi ähnliche Masse dar, ist leicht zerreiblich, an trockner Luft beständig, an feuchter Luft aber dunkler werdend, hat keinen Geruch und einen rein zusammenziehenden, nicht bitteren Geschmack und löst sich rein und leicht in Wasser, in wässrigem und absoluten Alkohol und etwas in Aether. Die wässrige Lösung röthet die blauen Pflanzenfarben, zerlegt die kohlen-sauren Alkalien unter Aufbrausen und wird durch viele alkalische Salze, Chlorkalium und Chlornatrium, alkalische Erden, Erzmetalloxyde, Pflanzenalkalien und Säuren niedergeschlagen; in verschlossenen Gefäßen erhält sie sich unzerlegt, an der Luft aber und besonders in erhöhter Temperatur wird die aufgelöste Gerbsäure unter Aufnahme von Sauerstoffgas und Entwicklung von Kohlen-säuregas in Gallussäure und Ellagsäure verwandelt; in der trockenen Destillation bei +210 bis 215°C. verwandelt sich die Gerbsäure in Pyrogallussäure und Kohlen-säure und bei 250° in Melangallussäure, Wasser und Kohlen-säure. — Die Gerbsäure ist nach den Untersuchungen von Berzelius und Pelouze der Formel $C_{18}H_8O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt, womit auch eine frühere Untersuchung Liebig's stimmt, der aber nach späteren Beobachtungen die Ansicht aufstellt, daß sie eine dreibasische Säure und dann der Formel $C_{18}H_8O + 3HO$ entsprechend zusammengesetzt sei, wo man sie dann auch als Gallussäure = $C_{14}H_4O_6 +$ Essigsäure = $C_4H_4O_3$ betrachten könnte.

Anwendung. Die Gerbsäure ist in der neuesten Zeit als ein adstringirendes und tonisches Mittel gegen Gebärmutterfluß, weißen Fluß und Diarrhöe angewendet worden; man hat dann darauf zu sehen, daß sie nicht schwarzbraun ist, keine krystallinischen und überhaupt keine einzelnen Theile enthält, welche in ihrer wässrigen Lösung nicht durch Leimlösung gefällt werden. Im rohen d. h. noch mit anderen Pflanzenstoffen verbundenen Zustand dient sie als leberbildendes Mittel in der Gerberei und zur Darstellung der gewöhnlichen Dinte, Atramentum, welche ein flüssiges Gemenge von gerbsaurem und gallussaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Eisenoxyd, Eisenoxydgummi und Gummiwasser ist und am besten nach Lewis auf folgende Weise bereitet wird. 9 Theile gröblich gepulverte gute Galläpfel und 3 Theile klein geraspeltes Blauholz werden mit 110 Theilen Regen- oder Schneewasser beinahe zur Hälfte eingekocht und der

Abfud, welcher nun außer andern extraktiven Theilen aus den Galläpfeln hauptsächlich Gerbsäure und Gallussäure und aus dem Blauholz Hämatin enthält, durchgegossen und der Abkühlung überlassen; dann werden 3 Theile reiner, säurefreier Eisenvitriol und 3 bis 4 Theile gepulvertes arabisches Gummi in der kleinsten Menge Wasser gelöst zu dem Auszug gesetzt, wobei sich die Gerbsäure und Gallussäure mit dem Eisenorydul des Eisenvitriols zu gerbsaurem und gallussaurem Eisenorydul, die aber sehr schnell durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffgases in Drydsalze übergehen, und das Hämatin mit einem andern Theil Eisenorydul verbinden; das gallussaure und gerbsaure Eisenoryd ist schwarzblau und wird durch das Hämatin-Eisen noch intensiver, während das Gummi die Suspension dieser unlöslichen Verbindungen bedingt; die noch mit etwas Eisenorydul verbundene Schwefelsäure verbindet sich theilweis mit Gerbsäure, theils als saures schwefelsaures Eisenoryd mit dem Gummi und wird dadurch so gebunden, daß sie nicht auf die Farbe der Dinte zerstörend wirkt. Bei der Bereitung der Dinte ist besonders darauf zu sehen, daß der Eisenvitriol möglichst frei von Dryd sei und es ist gut, ihn vor der Verwendung durch Umkrystallisiren davon zu reinigen, denn obgleich es in dem Dintebereitungsproceß auf Bildung von gallussaurem und gerbsaurem Eisenoryd ankommt, so hat man doch gefunden, daß ein oxydhaltiger Eisenvitriol und noch mehr schwefelsaures Eisenoryd zur Bereitung einer guten Dinte untauglich sind, diese vielmehr dadurch leicht auf dem Papiere bleicht und gelb wird und daß das durch Einwirkung von Sauerstoff auf gerbsaures und gallussaures Eisenorydul gebildete Drydsalz ein viel intensiveres Blau gibt, eine Erscheinung, die sich auch bei der Bereitung des Berlinerblaus darstellt. Vorschriften zur Bereitung von Dinte sind noch angegeben worden von Walzl, dem zu Folge $\frac{1}{2}$ Pfund Galläpfelpulver mit 5 Maasß Wasser so lange gekocht werden soll, bis der erzeugte Schaum auf der Oberfläche verschwunden und die Abkochung ziemlich klar geworden ist, wozu ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunden hinreichen; nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit vorsichtig von dem Bodensatz ab und setzt nun zu derselben $\frac{2}{3}$ Eisenvitriol von den in Arbeit genommenen Galläpfeln hinzu, welcher sich ziemlich rasch auflöst und in gerbsaures und gallussaures Eisen verwandelt wird; ersteres setzt sich bald ab, während letzteres in der Flüssigkeit suspendirt bleibt; einen Zusatz von Gummi fand er unnöthig, da das Galläpfeldekot an und für sich schleimig genug sei, während einer bloßen Infusion von Galläpfeln ein Zusatz von Gummi und Essig gegeben werden müsse. Ferner von Westrumb, dem zu Folge man 16 Loth gestoßene Galläpfel und 8 Loth Campecheholz mit 12 Pfund Wasser bis zur Hälfte einkochen und in der durch eine Haarsieb gegossenen Abkochung 10 Loth Eisenvitriol, 6 Loth arabisches Gummi und 2 Loth Zucker lösen soll. Ferner von Ayequin, welcher 8 Loth Mangosamenpulver und eben so viel Campecheholz mit 3 Pfund Wasser bei $+50^{\circ}\text{C}$. digeriren, den Auszug durch Leinwand seihen, den Rückstand auspressen und in der abgeseihten Flüssigkeit 3 Loth Eisenvitriol und eben so viel arabisches Gummi lösen läßt. Endlich von Wolf, welcher 16 Loth getrocknete und gepulverte Rinde von jungen Eichenbäumen (die rissige Rinde älterer Bäume ist nicht so tauglich) mit 64 Loth Regenwasser bis zur Hälfte einkochen und in der durchgeseihten Abkochung erst 4 Loth arabisches Gummi, dann 6 Loth Eisenvitriol, $\frac{1}{2}$ Loth Kupfervitriol und $\frac{1}{2}$ Loth Salmiac lösen läßt.

Eine gute Dinte muß eine tief dunkelblaue Farbe haben und darf

sich weder verwischen oder auslöschen lassen, noch mit der Zeit verändern oder gelblich werden; sie muß ferner bald trocknen, sich auf dem Papier festsetzen und nicht zu tief in dasselbe eindringen und darf nicht zu leicht beim Aufbewahren schimmelig werden, was man dadurch verhindern kann, daß man in die zur Aufbewahrung derselben dienenden Flaschen einige ganze Gewürznelken wirft. Die Dinte mag übrigens sonst ganz fehlerfrei sein, so widersteht sie aber nicht der Einwirkung von Chlor und vielen Säuren, welche auch wohl betrügerischer Weise angewendet werden, um Dokumente zu verfälschen. Durch diese Agentien werden die getrockneten und farbigen Bestandtheile der Dinte entweder gänzlich zerstört oder zum Theil gelöst, aber ohne weitere Behandlung nicht gänzlich von dem Papier entfernt, indem das Eisenoryd gleichsam chemisch von dem Faserstoff des Papiers angezogen wird; bringt man auf Papier, dem die Schriftzeichen der Dinte durch Chlor oder Säuren entzogen, die Eisentheile aber nicht vollkommen entfernt worden sind, erst etwas verdünnte Säure und dann Gallusauszug, so treten sene mehr oder minder deutlich wieder hervor, was aber nicht der Fall ist, wenn das Eisen durch Behandlung des Papiers mit Säure und nachheriges Waschen mit Wasser entfernt worden ist. Um nun der Vernichtung der Schrift vorzubeugen, sind viele Vorschriften z. B. von Lewis, Braconnot, Wessstrumb, Basse, Wetterstedt u. A. zur Darstellung sog. unauslöschbaren Dinten gegeben worden, die jedoch nicht ganz dem Zweck entsprechen; die beste Vorschrift, der zu Folge eine Einwirkung der Luft, dem kochenden Wasser, Chlor, der concentrirten Salpetersäure, der verdünnten Schwefelsäure, der Kleesäure und dem Kali widerstehende Dinte erhalten wird, scheint die von Dumoulin zu sein; man löst 2 Loth kohlen-saures Natron in 10 Pfund kochendem Wasser auf, setzt 8 Loth Harz und 8 Pfund geschnittenes Wachs hinzu und rührt um, bis Alles gelöst ist; 60 Loth dieser seifenartigen Masse löst man in 30 Pfund kochendem desillirtem Wasser und fügt 2 Pfund Gummilack, 3 Loth Hausenblasen und 2 Loth Kochsalz hinzu; der Gummilack löst sich leicht in dieser Flüssigkeit, dem nöthigen Falles einige Drachmen kohlen-saures Natron zugesetzt werden. Man reibt dann 1 Pfund Weinrebenschwarz, 6 Loth Wollen- oder Leimkohle und 3 Loth Zuckerkohle mit ein wenig Indig höchst fein zusammen und rührt dieses Gemenge in die Flüssigkeit, welche, wenn sie hinreichend gesättigt ist, abgegossen wird.

Acidum gallicum s. Gallarum, Sal essentielle Gallarum
Gallus-säure, Galläpfel-säure, Pharm. univ. Chem. Bezeich. **G.**

Allgemeines. Diese zuerst von Scheele beobachtete Säure ist nach neueren Untersuchungen kein präexistirender Pflanzenkörper, wie dieser Chemiker und seine Nachfolger annahmen, sondern nach Pelouze ein Product der Einwirkung des Sauerstoffes auf Gerbesäure; es läßt sich jedoch auch dieses noch nicht mit Gewißheit behaupten, da viele Erfahrungen und besonders die neuesten Untersuchungen Robiquet's so wie auch einige Erfahrungen Liebig's dieses mehr als in Zweifel stellen; auch soll sie in den Mangosamen fertig gebildet vorkommen. Man erhält die Gallus-säure am reichlichsten durch die allmähliche Zersetzung (?) der Gerbesäure an der Luft; nach Scheele läßt man mit Wasser befeuchtetes Galläpfelpulver einen Monat lang bei + 20 bis 25°C. stehen und ersetzt in der Zwischenzeit das verdunstende Wasser; die Masse quillt auf und schimmelt; sie wird ausgepreßt, mit Wasser ausgekocht, wieder gepreßt und die heiße Flüssigkeit

filtrirt; die beim Erkalten sich auscheidenden Krystalle werden durch Lösen im Wasser und Behandeln mit thierischer Kohle gereinigt. Oder eine Auflösung von Gerbsäure (auch ein concentrirter wässeriger Auszug der Galläpfel, in der Realschen Presse erhalten) wird in der Kälte mit Schwefelsäure gefällt, der erhaltene Brei mit etwas verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, feucht ausgepreßt, in diesem Zustand in eine kochende Mischung aus 1 Theil Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser getragen, so lange sich noch etwas darin löst, dann das Ganze noch einige Minuten gekocht, der ruhigen Abkühlung überlassen, die dabei krystallisirende Gallussäure durch wiederholtes Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure befreit, hierauf in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag in kochendem Wasser vertheilt und durch die Mischung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, wobei das gebildete Schwefelblei auf die zuvor schwarz gefärbte Gallussäure entfärbend wirkt und diese aus der filtrirten und erkaltenden Flüssigkeit in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Bei dem freiwilligen Uebergang der Gerbsäure in Gallussäure krystallisirt diese in großen, dicken zusammengehäuften Nadeln; sie ist weiß oder gewöhnlich schwach gelblich, krystallisirt mit $9\frac{1}{4}\%$ Wasser, welches sie bei $+100^{\circ}\text{C}$. verliert, hat keinen Geruch und einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack und löst sich erst in 100 Theilen kaltem und in 3 Theilen siedendem Wasser, auch leicht in Alkohol, aber schwierig in Aether; die Gallussäure ist nach Pelouze und Liebig im wasserfreien Zustand der Formel $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4$ entsprechend zusammengesetzt und nach Otto eine zweibasische Säure; ihre Bildung aus Gerbsäure = $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{12}$ läßt sich durch Aufnahme von 8 Aequiv. Sauerstoff erklären, indem 2 $(\text{C}_7\text{HO}_3 + \frac{1}{2}\text{HO})$, 4 CO_2 und 2 HO entstehen; die wässerige Lösung wirkt nicht auf Leimlösung fälegend und bleibt bei Abschluß der Luft unverändert, verwandelt sich aber bei Zutritt von Sauerstoffgas unter Schimmelbildung und Entwicklung von Kohlensäure in Ellagsäure, Acidum ellagicum, welche ein schwach gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt und zu Essigsäure = $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ betrachtet werden könnte. Bei Behandlung der Gallussäure mit Schwefelsäure in einer $+140^{\circ}\text{C}$. nicht übersteigenden Temperatur bildet sich eine andere Säure, Paraellagsäure, Acidum paraellagicum, welche bei Verdünnung mit Wasser in glänzenden, rothbraunen, fast scharlachrothen Krystallen sich abscheidet, und ist im wasserfreien Zustand nach Pelouze wie die wasserfreie Ellagsäure nämlich der Formel $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4$ entsprechend zusammengesetzt; beide Säuren sind im ungebundenen Zustand $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4 + \text{HO}$. — Bei $+210^{\circ}$ in verschlossenen Gefäßen erhitzt, verwandelt sich die Gallussäure, wie die Gerbsäure, in Kohlensäure und Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure, welche die eigentliche Scheele'sche Gallussäure ist, und bei $+250^{\circ}\text{C}$. in Kohlensäure, Wasser und eine andere Säure, die Melangallussäure. Die Brenzgallussäure, Acidum pyrogallicum, bildet weiße, glänzende Krystallblättchen, welche kühlend und bitter schmecken, sich in $2\frac{1}{4}$ Theil kaltem Wasser und in Alkohol und Aether lösen, bei $+150^{\circ}$ schmelzen, bei 210° kochen und sich in wenig stehenden farblosen Dämpfen verflüchtigen; sie verwandelt sich, rasch auf $+250^{\circ}$ erhitzt, in Wasser und Melangallussäure oder Metagallussäure, Acidum melangallicum s. metagallicum, welche der Kohle ähnlich schwarz, geruch- und geschmacklos und sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether, aber leicht in den fixen Alkalien löst, und in noch höherer Temperatur in Essigsäure

und empyreumatische Stoffe zerfällt. — Die wasserfreie Pyrogallussäure ist nach Pelouze der Formel $C_6H_3O_3$ und die wasserfreie Melangallussäure der Formel $C_6H_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt; es ist jedoch noch unentschieden, ob erstere nicht vielmehr der Formel $C_6H_4O_4$ entsprechend zusammengesetzt und für letztere die rationelle Formel $C_{12}H_3O_5 + HO$ sei.

Die Gallussäure, besonders aber die Pyrogallussäure ist in der neueren Zeit gegen intermittirende Fieber angewendet worden.

Acidum tanningicum s. catechucicum; Tanningensäure, Catechusäure, Catmhin. Pharm. univ. Chem. Bezeichnung Ct.

Darstellung. Diese von Büchner in dem in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Catechu (s. Bd. 1) aufgefundenen Säure wird auf die Weise rein dargestellt, daß man das mit kaltem Wasser extrahirte Catechu mit heißem Wasser oder warmen Weingeist behandelt, den stets gefärbten Auszug nach dem Filtriren kochend heiß so lange mit einer Bleizuckerlösung vermischt, bis die Flüssigkeit fast wasserhell erscheint, dann durch Zusatz von schwefelsaurem Natron das überschüssige Blei abscheidet und nach Absonderung des schwefelsauren Bleis die Flüssigkeit entweder erkalten läßt, wo nach mehreren Stunden die Catechusäure krystallisirt oder besser sogleich durch basisches essigsaures Blei diese Säure vollständig fällt und den ausgewaschenen Niederschlag nach der Vertheilung in kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wobei die Lösung der abgeschiedenen Säuren durch das gebildete Schwefelblei vollständig entfärbt wird und die Säure nach dem Filtriren durch — mittels Salzsäure von Kalk, Eisen oder irgend einer anderen Base, welche die Säure beim Zutritt der Luft färben würde, befreites — Filtrirpapier und Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften. Die Catechusäure stellt ein äußerst feines, aus kleinen seidenglänzenden Nadeln bestehendes weißes Pulver dar, welches sich erst in 16000 Theilen kaltem, aber sehr leicht in heißem Wasser, in 2 Thl. heißem und 6 Thl. kaltem Alkohol und in 7 — 8 Thl. kochendem und 120 Theilen kaltem Aether löst und sehr leicht bei gelinder Erwärmung schmilzt und bei höherer Temperatur leicht braun gefärbt und zerlegt wird; die heiße wässertige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, reagirt schwach sauer und färbt Eisenorydsalze intensiv grün. Durch Behandlung der Catechusäure, unter gleichzeitigem Zutritt der Luft, mit reinen Alkalien wird sie schwarz gelöst und in Japonsäure, verwandelt, und unter gleichen Umständen durch kohlensaure Alkalien rasch gelöst und in Rubinsäure verwandelt; erstere ist schwarz und löst sich, wenn sie noch feucht ist, ziemlich in heißem Wasser, aber nicht in Weingeist, letztere ist im reinen Zustand noch unbekannt, da sie bei der Zerlegung ihrer Alkalisalze in Japonsäure verwandelt wird. — Das Catechin ist nach Swanberg der Formel $C_{15}H_6O_6$ die Japonsäure der Formel $C_{12}H_4O_4$ als Hydrat $+ HO$ und die Rubinsäure im Silbersalz der Formel $C_{15}H_6O_6$ entsprechend zusammengesetzt — Die Catechusäure ist als Bestandtheil des officinellen Catechu für den Pharmaceuten von Interesse und verdient medicinisch untersucht zu werden.

Anhang zur Gerbsäure. Viele officinelle Pflanzenstoffe enthalten mit der Gerbsäure verwandte Substanzen, indem sie nicht allein einen zusammenziehenden Geschmack, sondern auch die Eigenschaft besitzen, sich

mit der thierischen Haut zu verbinden und Leimlösung in dicken Flocken zu fällen, unterscheiden sich aber von der wirklichen Gerbsäure durch die größere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Mineralsäuren und dadurch, daß sie Eisenoxydsalze nicht violett-schwarz, sondern tief dunkelgrün oder eisen-graufärbenden Gerbestoff bezeichnet hat. Eisengrünfärbender Gerbestoff findet sich in dem wässrigen Auszug von *Salvia*, *Veronica*, *Succissa pratensis*, *Asperula odorata*, *Alchemilla*, *Pulmonaria*, *Symphitum officinale*, *Anagallis*, *Vinca minor*, *Cortices Chinae verae*, *Kino*, *Fabae Coffeae*, *Ulmus campestris*, *Sanicula europaea*, *Drosera rotundifolia*, *Rumex*, *Aesculus Hippocastanum*, *Vaccinium Vitis idaea*, *Cinnamomum*, *Radices Rhei*, *Rhododendron*, *Ledum palustre*, *Pyrola*, *Cortex Alcornoque*, *Agrimonia Eupatoria*, *Spiraea Aruncus* und *Ulmaria*, *Pyrus Malus* (*Cortex*), *Tormentilla*, *Flores Tiliae*, *Flores Delphinii* *Consolidae*, *Aconitum*, *Pulsatilla* und vieler Labiataen, wie *Ocimum*, *Prunella*, *Melissa*, *Thymus*, *Scutellaria*, *Ajuga*, *Tenarium*, *Origanum*; *Hyssopus*, *Mentha*, *Lamium*, *Glechoma*, *Stachys*, *Ballota*, *Betonica*, *Marrubium* u. s. w., ferner *Euphrasia*, *Barbarea*, *Sisymbrium*, *Geranium robertianum*, *Althaea officinalis*, *Cortex adstringens brasiliensis*, *Catechu* (s. oben), *Ononis*, *Genista*, *Colutea*; ferner *Hypericum perforatum*, *Serratula tectoria*, *Eupatorium cannabinum*, *Tussilago*, *Tanacetum*, *Artemisia*, *Erigeron*, *Conyza squarrosa*, *Inula*, *Solidago Virgaurea*, *Arnica*, *Achillea*, *Hieracium*, *Lactuca*, *Lapsana*, *Betula alba*, *Populus* etc. und mehrerer Farrenkräuter, wie *Polypodium*, *Aspidium* und *Adiantum*, und Eisengraufärbender Gerbestoff in *Verbena officinalis*, *Ratanhia*, *Artemisia vulgaris* und *Absinthium*, *Bellis*, *Matricaria*, *Calendula*, *Urtica divica*, während Eisenviolett-schwarzfärbender Gerbestoff in nachstehenden officinellen Pflanzen vorkommt: *Iris Pseud-Acorus*, *Sanguisorba officinalis*, *Vitis vinifera* (Traubenferne), *Rhus*, *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva Ursi*, *Saxifraga crassifolia*, *Spiraea Filipendula*, *Lythrum Salicaria*, *Punica Granatum*, *Geum*, *Potentilla*, *Fragaria*, *Rosa*, *Thea*, *Nymphaea*, *Paeonia*, *Geranium sanguineum*, *Ervum Lens*, *Cynomorium coccineum*, *Alnus glutinosa*, *Quercus* und *Poterium Sanguisorba* und in den Myrobatalanen.

Ob jedoch alle die Pflanzenstoffe, die auf die angegebene Weise reagiren, wirklichen Gerbestoff enthalten, ist noch durch weitere Versuche zu ermitteln, so wie auch die Natur des sogenannten künstlichen Gerbestoffs, welcher sich zuweilen bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salpetersäure auf organische Substanzen bildet und die Eigenschaft hat, Leimlösung zu fällen, noch bei weitem nicht gehörig erforscht ist. Man erhält diesen Körper auf die Weise, daß man die Pflanzensubstanz mit Schwefelsäure so lange macerirt, bis keine schwefelige Säure mehr entwickelt wird, den Rückstand durch Wasser von Schwefelsäure befreit und dann mit Alkohol auszieht, wo beim Verdampfen eine schwarzbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Masse zurückbleibt, deren Lösung die des Leims fällt und die mehrerer Metallsalze braun niederschlägt.

Acida pinguia.

Fettsäuren, fette Säuren.

Vorbemerkung. Alle diejenigen Körper, welche im Allgemeinen Talge, fette oder Fett-Öle genannt werden, sie mögen aus dem Pflanzen- oder Thierreich abstammen, haben die Eigenschaft, beim Zusammenbringen mit Alkalien, zuweilen auch mit alkalischen Erden und einigen Metalloryden, sog. Seifen oder Pflaster zu bilden. Diese neuen Producte sind keine Verbindungen der Basen mit dem Fette unmittelbar, sondern mit gewissen Säuren, von denen man früher annahm, daß sie bei dem Seifen- oder Pflasterbildungsproceß erst unter Abscheidung eines eigenthümlichen süßen, von Scheele entdeckten Stoffes, des Scheele'schen Süßes, Delzuckers, oder Glycerins, Principium dulce Oleorum, gebildet würden, durch spätere Untersuchungen es fast gewiß worden ist, daß sie in den Fetten fertig gebildet und hier mit diesem Glycerin Gemisch verbunden seien. Durch die Untersuchungen Chevreul's wurde ferner dargethan, daß die Fette an und für sich keine einfache Verbindungen seien, sondern dieselben, wenigstens die meisten, aus drei solchen Verbindungen, von Fettsäure mit Glycerin, bestehen, die nach der Art ihrer Beschaffenheit mit Stearin (von *στέαρ*, Talg), Margarin (von *μαργαρίν*, die Perle d. h. wegen dem perlglänzenden Aussehen) und Elain (von *ελαίν*, Del) bezeichnet worden und von denen Jedes bei der Verseifung oder Pflasterbildung in eine eigenthümliche Säure nämlich Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure und Glycerin zerfällt. Einige andere Fette geben noch eigenthümliche Säuren, von denen unten in einem Anhang gehandelt werden soll.

Acidum stearicum, Stearinsäure, Talgsäure, Chem.

Bezeichnung St.

Allgemeines. Diese im Jahr 1811 von Chevreul entdeckte Säure macht mit Glycerin verbunden als Stearin den Hauptbestandtheil der sog. Talge aus, findet sich aber auch in den gewöhnlichen Fetten und selbst in geringer Menge in den dünnflüssigsten fetten Ölen. Man stellt sie aus der gewöhnlichen Talgseife auf die Weise dar, daß man dieselbe in der hinreichenden Menge heißem Wasser löst, die noch heiße Lösung durch hinreichende Menge Salzsäure zerlegt, den abgetrennten fettigen Körper zu wiederholten Malen mit heißem Wasser wäscht und ihn dann so oft in heißem Alkohol löst und krystallisiren läßt, bis er constant bei $+75^{\circ}\text{C}$. schmilzt oder Talg wird mit der Hälfte seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure sorgfältig gemischt und nachher mit heißem Wasser ausgeschmolzen, wobei sich Talgsäure in Verbindung mit Delsäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet; diese wird zu wiederholten Malen mit heißem Wasser ausgewaschen, dann durch vorläufiges Pressen zwischen vielfach zusammengelegten Fliesspapier und erwärmten Platten von dem größten Theil der Delsäure getrennt und hierauf zu wiederholten Malen in heißem Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen, bis sie vollkommen gereinigt ist. Auch die im Handel in Form von Kerzen vorkommende, mit Margarin- und Delsäure verunreinigte Stearinsäure, die sog. Stearinkerzen, kann zur Darstellung reiner Stearinsäure benutzt werden, indem man sie zu wiederholten Malen in Alkohol löst, bis der Schmelzpunkt der austrystallisirenden Säure constant bei $+75^{\circ}\text{C}$. ist.

Die Talgsäure bildet nach dem Schmelzen und Erkalten eine aus glänzenden weißen Nadeln bestehende Masse, welche sich fettig anfühlt, pulverisierbar ist; aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättern und Nadeln; sie hat im krystallisirten Zustand ein spec. Gewicht von 0,854, im geschmolzenen von 1,01, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber in ihrem gleichen Gewicht Aether und Weingeist von 0,727 spec. Gewicht und in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol und röthet sowohl im geschmolzenen als in dem in Weingeist gelösten Zustand Lackmuspapier. Sie verbrennt an der Luft erhitzt wie Wachs, schmilzt bei $+75^{\circ}\text{C}$. und erstarrt wieder bei 70° , ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersezt sublimirbar, giebt aber nach Redtenbacher und Barrentrapp bei der trocknen Destillation in bis zu $\frac{2}{3}$ davon angefüllten Retorten nur zur Hälfte eine blendend weiße Masse von Margarinsäure und einem nicht sauren, krystallinischen Produkt, während die letzte Hälfte von brennbaren Gasen begleitet und weicher ist und einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. Bei der trocknen Destillation mit Kalk zerfällt die Stearinsäure und wird in Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verbindet, und in Stearon verwandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Stearinsäure bei gelinder Wärme unzersezt auf und wird durch Wasser in weißen Flocken wieder abgeschieden; bei höherer Erwärmung scheidet sich auf der Oberfläche eine bei $+44^{\circ}$ fest werdende Verbindung aus und die untere Schicht scheidet bei gewöhnlicher Temperatur Talgsäure in concentrisch gruppirten Nadeln ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird die Stearinsäure in der Wärme bei der ersten Einwirkung in Margarinsäure und bei fortgesetztem Kochen bis zur Lösung in Korksäure und Bernsteinsäure verwandelt. Die Stearinsäure ist im wasserfreien Zustand nach den Untersuchungen von Barrentrapp, Redtenbacher, Bromeis und Stenhouse der Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{O}_2$, im freien Zustand $+2\text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt. Das Stearon, welches weiß und perlmutterglänzend ist, bei $+86^{\circ}\text{C}$. schmilzt, mit Flamme brennt und in höherer Temperatur fast vollständig flüchtig ist, hat nach Buffy eine der Formel $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{O}$ entsprechende Zusammensetzung.

Die Stearinsäure macht einen Bestandtheil der Seifen und Bleiorxyd-pflaster aus.

Acidum margaricum. Margarinsäure. Chem. Bezeichn. $\overline{\text{Mrg}}$.

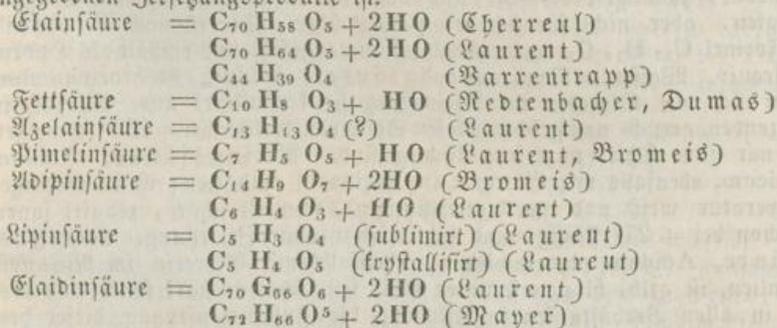
Allgemeines. Diese ebenfalls von Chevreul entdeckte Säure der Fettarten bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Talgs und der Talgsäure und bei der Erwärmung der letzteren mit Salpetersäure und wird am besten auf die Weise dargestellt, daß man Talgsäure mit seinem gleichen Gewicht Salpetersäure von 32°B . einige Minuten im Sieden erhält, dann mit Wasser auswäscht und erkalten läßt, die auf der Oberfläche schwimmende feste Masse zwischen trockenem Papier preßt und sie so oft in heißem Alkohol löst, bis der Schmelzpunkt der austkrystallisirenden Säure bei $+60^{\circ}\text{C}$. liegt. Oder Olivenöl- oder Menschenfettseife wird in heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Bleizuckerlösung gefällt, den trocknen Niederschlag mit warmem Aether so lange behandelt, als dieser etwas löst und aus dem zurückbleibenden margarinsauren Bleiorxyd die Säure in der Wärme durch eine verdünnte Mineralsäure abgeschieden. Die Margarinsäure unterscheidet sich von der Stearinsäure nur durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt (bei $+60^{\circ}\text{C}$) und ihre Zusammensetzung, denn

sie ist nach den Untersuchungen Barrentrapp's, Redtenbacher's, Bromeis und Stenhouses im gebundenen wasserfreien Zustand der Formel $C_{24}H_{32}O_2$, im freien Zustand $+HO$ entsprechend zusammengesetzt. Wird die Margarinsäure oder auch die Stearinsäure für sich der Destillation unterworfen, so geht außer unzerlegter oder erst gebildeter Margarinsäure ein flüchtiger Kohlenwasserstoff und eine feste Materie, das Margaron über, welches letztere weiß, perlmutterglänzend, leicht pulverisirbar, schmelzbar und flüchtig ist, aus heißem Alkohol krystallisirt, durch Alkalien nicht verändert, durch erwärmte Schwefelsäure zerlegt wird, und nach Buffy's, Redtenbacher's und Barrentrapp's Untersuchungen der Formel $C_{23}H_{32}O$ entsprechend zusammengesetzt ist. — Die Margarinsäure macht ebenfalls einen Bestandtheil der Seifen und Bleiorydplaster aus.

Acidum oleaceum s. oleosum, Oelsäure, Elain-Delsäure. Chemische Bezeichnung El.

Allgemeines. Diese Säure findet sich vorzüglich in den flüssigen, fetten, nicht trocknenden Oelen und wird am besten auf die Weise dargestellt, daß man die durch Verseifung von Mandelöl erhaltene Seife in ihrem in heißem Wasser gelösten Zustand durch Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene und ausgewaschene fette Säure mit ihrem halben Gewicht feinzerriebenem Bleioryd in einem Wasserbad mehrere Stunden lang digerirt und das Gemenge nach dem Erkalten mit seinem doppelten Gewicht Aether gemischt 24 Stunden lang in der Kälte stehen läßt, wobei saures ölsaures Bleioryd gelöst wird und margarinsaures Bleioryd ungelöst bleibt; die ätherische Auflösung wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt, wobei sich die Oelsäure abscheidet und mit dem Aether gemischt als klare ölige Schicht auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt; diese leichte Flüssigkeit wird von der schwereren mittels eines Scheidetrichters getrennt und der Aether durch Verdampfen getrennt, die Säure wiederum mit einem Alkali verbunden und der erhaltene Seifenleim unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron mit Kochsalz vermischt, wodurch sich das ölsäure Natron auf der Oberfläche abscheidet; dieses wird durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausscheiden durch Kochsalz gereinigt und dann die farblose Natronseife in Wasser gelöst durch Weinsäure in der Wärme zerlegt, wobei sich nur wenig gefärbte Oelsäure abscheidet, die zuerst durch Waschen mit Wasser von Weinsäure und weinsäurem Kali und durch Erwärmung im Wasserbad von anhängendem Wasser befreit wird. Ganz auf dieselbe Weise verfährt man mit der rohen Oelsäure, wie man sie bei der Bereitung der Stearinsäure im Großen oder der Darstellung von Stearinsäure und Margarinsäure aus den verschiedenen Seifen als Nebenprodukt in Alkohol gelöst erhält. — Sie stellt im reinen Zustand eine farblose oder schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit dar, welche einen schwachen Geruch und scharfen Geschmack hat, leichter als Wasser ist, bei einigen Graden unter dem Gefrierpunkt zu einer aus Nadeln bestehende Masse erstarrt, Lackmus stark röthet, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst und sich mit Stearinsäure, Margarinsäure, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischen läßt. Bei der trocknen Destillation geht sie zum Theil unzerlegt über, zum Theil verwandelt sie sich aber in Kohlenäure, Kohlenwasserstoffgas, mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe und in Fettsäure, *Acidum sebaceum*, welche von Thenard entdeckt wurde und im reinen Zustand weiß,

perlmutterglänzende, nadelförmige und schmalblättrige, äußerst lockere, der Benzoesäure ähnliche Krystalle darstellt, schwach sauer schmeckt und reagirt, erst bei $+127^{\circ}\text{C}$. zu einer farblosen öligen Flüssigkeit schmilzt, flüchtig ist und sich wenig in kaltem, aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löst. Bei der Destillation der Delsäure mit Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und Oleon; mit Schwefelsäure läßt sich die Delsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung vermischen, in erhöhter Temperatur tritt aber Zersetzung ein; durch Salpetersäure wird sie hauptsächlich in Korksäure und eine Reihe anderer, von Laurent entdeckter Stoffe, namentlich in Azelainsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure Lipinsäure und ein in Salpetersäure lösliches Del verwandelt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Delsäure in niedriger Temperatur bildet sich Elaidinsäure, Acidum elaidicum, welche im reinen Zustand silberglänzende, weiche, der sublimirten Benzoesäure ähnliche Krystallblätter bildet, schon bei $+44$ bis 45°C . schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol löst, stark sauer reagirt und ohne Zersetzung flüchtig zu sein scheint. — Die Zusammensetzung der Elainsäure und der angegebenen Zersetzungsprodukte ist.



Die Delsäure ist ebenfalls ein Bestandtheil der Seifen und Bleipflaster.

Nach Gussow wird die gewöhnliche Seife zur Darstellung von Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure auf folgende Weise benutzt. Man löst die Seife in heißem Wasser auf, filtrirt nöthigen Falles und zerlegt die Lösung in der Wärme mit Salzsäure, wodurch die drei Säuren gemeinschaftlich ausgeschieden werden. Man bringt die ausgeschiedene fette Masse nach dem Auswaschen mit warmem Wasser und Auspressen zwischen erwärmten Platten mit dem sechsfachen Volumen Alkohol von 0,835 spec. Gewicht in einer weithalsigen Flasche zusammen, vereinigt das Ganze durch Umschütteln möglichst gleichförmig und überläßt es einer Temperatur von $+15$ bis 20°C . mehrere Tage unter öfterem Umrühren sich selbst; nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit, welche hauptsächlich margarinsäurehaltige Elainsäure enthält, abfiltrirt und die auf dem Filter zurückbleibende Masse, welche hauptsächlich aus margarinsäurehaltiger Stearinsäure nebst etwas Elainsäure besteht, nochmals mit dem vierfachen Volumen Alkohol von der angegebenen Stärke eben so behandelt und die nun wieder auf einem Filter gesammelte Masse durch schwaches Pressen zwischen Löschpapier möglichst von Alkohol befreit; man löst sie dann in dem 10- bis 12fachen Volumen kochendem Alkohol und setzt die Lösung einer Temperatur von -10 bis 12°C . aus, wo dann fast reine Stearinsäure auf dem Filter krystallisirt; dann gibt man das halb erkaltete Filtrat auf ein neues Filter und das von diesem Ablaufende schnell auf ein drittes und

viertes Filter; wird nun die auf dem ersten und vierten Filter befindliche krystallinische Masse, jede für sich, noch einmal in Alkohol aufgelöst und krystallisirt, so erhält man von ersterem Stearinsäure, von letzterem Margarinsäure; die auf dem zweiten und dritten Filter befindliche Masse ist ein Gemenge beider Säuren und muß auf die angegebene Weise weiter behandelt werden. — Die durch kalte Digestion mit Alkohol erhaltene Lösung wird etwas abgedampft und an einem kühlen Orte der Abkühlung überlassen, wobei der größte Theil der in ihr enthaltenen Margarinsäure auskrystallisirt und auf die angegebene Weise weiter gereinigt werden kann; der flüssige, von der Margarinsäure getrennte Theil wird hierauf mit Wasser vermischt, wobei sich die Glainsäure abscheidet, welche durch nach und nach erniedrigte Temperatur von der noch vorhandenen Margarinsäure getrennt wird.

Unter den anderen Fettsäuren sind hier noch zu erwähnen: Cocinsäure, *Acidum cocicum*, welche in dem festen Theil des Cocosnußöles an Glycerin gebunden ist; sie stellt im reinen Zustand, aus Alkohol sich abscheidend, prismatische Krystalle dar, ist bei -10°C hart und pulverisirbar, schmilzt bei $+35^{\circ}$ und destillirt in Verbindung mit Wasserdämpfen, aber nicht für sich bei $+104^{\circ}$ über. Sie ist nach Bromeis der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und enthält als Hydrat 1 Aequiv. Wasser. Ricinusstalgsäure, *Acidum stearoricum*, findet sich mit Glycerin im Ricinusöl; sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, geruch- und geschmacklosen Schuppen, welche bei $+130^{\circ}$ schmelzen und nur zum Theil unzerlegt flüchtig sind. Ricinusäure, *Acidum ricinicum*, ebenfalls mit Glycerin im Ricinusöl enthalten; ist in niedriger Temperatur weiß und perlmutterglänzend, schmeckt scharf, reagirt sauer, ist schon bei $+27^{\circ}$ flüchtig und sublimirbar ohne Zerlegung. Ricinusölsäure, *Acidum oleoricum*, ebenfalls mit Glycerin im Ricinusöl enthalten, ist gelb, ölig, erst unter 0°C fest, schmeckt stark sauer und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol; die Zusammensetzung dieser drei Säuren ist noch nicht gehörig oder gar nicht ermittelt. Delsphinsäure, Phocensäure, *Acidum delphinicum* s. *phocenicum*, findet sich neben Delsäure im Fischthran und in den Beeren von *Viburnum Opulus*; sie ist farblos, leichter als Wasser, bei -9° noch flüchtig, über 100° unverändert flüchtig, hat einen starken Geruch und einen brennend sauren, gewürzhaften Geschmack, reagirt stark sauer, löst sich in 18 Theilen Wasser und läßt sich ohne Zerlegung mit kalter Schwefelsäure und Salpetersäure mischen; sie ist nach Chevreul der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ entsprechend zusammengesetzt und enthält als Hydrat 1 Aequiv. Wasser. Crotonsäure, Jatrophasäure, *Acidum crotonicum* s. *jatrophicum*, im Crotonöl enthalten; ist bei gewöhnlicher Temperatur ölarzig, verdampft schon wenige Grade über 0° mit durchdringendem Geruch, schmeckt sehr scharf und reizt die Haut. Sabadillsäure, *Acidum sabadillicum*, im Sabadillsamen als Del enthalten; weiße, glänzende Nadeln, welche bei $+20^{\circ}$ schmelzen und in höherer Temperatur flüchtig sind, wie ranzige Butter riechen und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Buttersäure, *Acidum butyricum*, in der Milch der Kühe und Ziegen mit Glycerin als Butter enthalten; eine wasserklare, ölarzige, nach ranziger Butter riechende und beißend sauer ätherisch schmeckende Flüssigkeit, welche bei 0°C noch nicht fest wird, über 100° siedet, entzündlich ist und mit ruhender Flamme verbrennt, in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen in jedem Verhältniß löslich ist und sich mit concentrirter

Schwefelsäure und Salpetersäure vermischen läßt; Capronsäure, Acidum capronicum, ebenfalls in der Butter der Kühe und Ziegen enthalten; eine wasserklare, ölige, nach Schweiß riechende und beißend, hintennach süßlich schmeckende Flüssigkeit, welche bei -9°C . noch nicht fest wird, an der Luft verdampft, über dem Siedepunkt des Wassers kocht, für sich destillirt zerfällt wird, in 96 Theilen Wasser von 7° löslich ist und sich mit Alkohol, Aether und Oelen mischen läßt; ist entzündlich und brennt mit ruhender Flamme; Caprinsäure, Acidum caprinicum, ebenfalls in der Butter der Ziegen und Kühe enthalten, ist bei $+18^{\circ}$ der vorigen ähnlich, erstarrt aber bei $+11,5^{\circ}$ zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse, riecht wie die Capronsäure mit einem Veigeruch nach Ziegenböcken und löst sich in 6 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Alkohol; Hircinsäure, Acidum hircinicum, ist nach Chevreul im Bockstalg enthalten, ölig, bei 0°C . noch flüchtig, leichter als Wasser, von saurem Bockgeruch und wenig in Wasser löslich; Caprylsäure, Acidum caprylicum, von Lerch in der Butter aufgefunden, ist bei gewöhnlicher Temperatur schmierig, krystallisirt bei $+10^{\circ}$ in Nadeln, riecht nach Schweiß, schmeckt sauer und scharf und löst sich schwierig in Wasser; Vaccinsäure, Acidum vaccinicum, ebenfalls von Lerch in der Butter aufgefunden, aber für sich nicht darstellbar, sondern dabei in Capronsäure und Buttersäure zerfallend; Lerch fand die in der Butter vorkommenden Säuren nach einer sehr einfachen Relation zusammengesetzt, nämlich

	im Barytsalz	frei
Buttersäure	= $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$	und $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$
Capronsäure	= $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3$	" $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$
Caprylsäure	= $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3$	" $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$
Caprinsäure	= $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3$	" $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$

Pelouze und Gélis fanden für die Buttersäure dieselbe Zusammensetzung, wie Lerch; die Angaben Chevreul's über die Zusammensetzung der von ihm entdeckten Säuren sind von den gegebenen abweichend und Löwig gibt für die Buttersäure die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ an; bei der trockenen Säure soll letztere Säure nach Kraus einen indifferenten Körper, das Butyron geben, welches nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ zusammengesetzt sei. Myristinsäure, Acidum myristicum, findet sich mit Glycerin im festen Theile der Muskatbutter; stellt, aus Alkohol krystallisirt, glänzend weiße Blättchen von Seidenglanz dar, schmilzt bei $+48$ bis 49°C . und erstarrt beim Erkalten zu einer deutlich krystallinischen Masse, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird bei der trocknen Destillation zerlegt und von Salpetersäure heftig angegriffen; sie ist nach Playfair der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3$, krystallisirt $+ \text{HO}$ entsprechend zusammengesetzt. Palmitinsäure, Acidum palmiticum, in der Palmutter des Handels enthalten; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, der Margarinsäure ähnlichen Blättern, schmilzt ebenfalls bei $+60^{\circ}$ und soll nach Fremy bei 300° unzerlegt sublimirbar sein; sie ist nach Fremy und Stenhouse nach der Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3$, als Hydrat $+ \text{HO}$ zusammengesetzt.

Sapo acidus vitriolatus, Unguentum Acidi sulphurici s. sulphuricum, schwefelsaure Seife oder Salbe. Pharm. univ.

Man erhält dieses früherhin mehr gebräuchliche Mittel, wenn 8 Theile Baumöl bei niedrig erhaltener Temperatur nach und nach in einem gläsernen Mörtel mit 5 Theilen Schwefelsäure zusammengerieben werden, so daß keine Erwärmung stattfindet, dann das Gemenge unter

öfterem Umrühren 2—3 Tage stehen läßt und hierauf mit Wasser auswäscht (nach Vorschrift der Universalpharmacopöe unterbleibt das Auswaschen). Nard gibt das Verhältniß zwischen Baumöl und Schwefelsäure auf 3:2 an. Die ausgewaschene Mischung stellt eine weißgraue, butterartige Masse dar, welche sich in Weingeist und Aether löst und mit Wasser eine Emulsion bildet. Es bilden sich nach Fremy bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Baumöl (oder Mandelöl) neben Glycerinschwefelsäure noch zwei unrichtige Verbindungen von Margarinsäure und Elainsäure mit Schwefelsäure, die Margarinschwefelsäure und Elainschwefelsäure, die jedoch noch nicht isolirt dargestellt worden sind, aber sich aus den Erscheinungen schließen lassen. Wird nämlich das mit Schwefelsäure gemengte Del durch Wasser von der überschüssigen Schwefelsäure und der Glycerinschwefelsäure befreit, so löst sich endlich die syrupartige Substanz nach Entfernung aller Schwefelsäure in Wasser auf, und diese Lösung scheidet beim sofortigen Erhitzen eine feste und eine flüssige Säure, die Hydroelainsäure, Acidum hydrooleosum, und eine feste Säure, die Hydromargarinsäure, Acidum hydromargariticum, ab und die Schwefelsäure bleibt in dem Wasser; beide Säuren lassen sich durch Auspressen und Behandeln mit kaltem Weingeist, welcher nur die erstere löst, trennen. Die Hydroelainsäure ist im reinen Zustand ölig flüssig, gewöhnlich etwas gefärbt und von ätherischem Geruch und löst sich leicht in Alkohol; bei der trocknen Destillation giebt sie zwei Kohlenwasserstoffe, das Oleen und Elaen; die Hydromargarinsäure hingegen bildet weiße, nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche bei 60° schmelzen, und für sich erhitzt in Wasser und Metamargarinsäure zerfallen. — Wird die wässrige Lösung des Gemisches von Margarin- und Elainschwefelsäure einige Zeit sich selbst überlassen, so scheiden sich zwei andere Säuren, die Metaelainsäure, Acidum metaoleosum, und die Metamargarinsäure, Acidum metamargariticum, ab und in der stark sauren Flüssigkeit findet sich noch eine fünfte Säure, die Hydromargaritinsäure oder Ueberzitalgsäure, Acidum hydromargariticum s. hydrostearicum. Die Metaelainsäure ist selbst bei 0° noch flüssig, löst sich gar nicht in Wasser, wenig in Weingeist, aber leicht in Aether und giebt bei der trocknen Destillation, wie die Hydroelainsäure, Oleen und Elaen; die Metamargarinsäure setzt sich aus der heißen geistigen Lösung beim Erkalten in durchscheinenden Blättern und Warzen ab, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether, schmilzt bei +50° und ist unzersezt destillirbar; die Hydromargaritinsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, welche bei +68° C. schmelzen und bei der trocknen Destillation in Wasser und Metamargarinsäure zerfallen.

Die Zusammensetzung dieser fünf Säuren ist nach Fremy folgende

Hydroelainsäure	=	$C_{70} H_{64} O_9 + HO$	(als Hydrat)
Hydromargarinsäure	=	$C_{70} H_{70} O_9 + HO$	(krystallisirt)
Metaelainsäure	=	$C_{70} H_{63} O_8 + HO$	(als Hydrat)
Hydromargaritinsäure	=	$C_{70} H_{71} O_{10} + 2HO$	(krystallisirt)
Metamargarinsäure	=	$C_{70} H_{67} O_8 + 3HO$	(krystallisirt).

Das Oleen und Elaen sind gleichartig zusammengesetzte Körper, ersteres wahrscheinlich = $C_3 H_2$, letzteres = $C_9 H_6$; sie sind farblos, ölig, leichter als Wasser brennbar, von edelhaftem, durchdringendem Geruch, lösen sich leicht in Alkohol und Aether und verbinden sich mit Chlor zu ätherartigen Körpern.

Unguentum oxygenatum (s. oben bei Salpetersäure Bd. 3. S. 168.) enthält wohl auch Claidinsäure und Claidin neben den durch Einwirkung von Salpetersäure auf Clainsäure sich bildenden anderweitigen Stoffen.

Acidum aethalicum s. *cetylicum*, Aethalsäure, Cetyl säure.

Wird Aethyl, der bei der Verseifung mit dem Alkali in Verbindung tretende Stoff des Wallrathes, mit einem gegläubten Gemenge von gleichen Theilen Kali und Kalk einer Temperatur von +210 bis 220°C. ausgesetzt, so bildet sich nach Dumas und Staß unter Wasserstoffentwicklung Aethalsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet; die Verbindung löst sich in Wasser und wird in der gesättigten Lösung mit Kochsalz ausgeschieden und durch wiederholtes Lösen und Ausfällen gereinigt, dann in reinem Wasser gelöst, mit Barytsalz zerlegt, der erhaltene Niederschlag von aethalsaurem Baryt durch kochenden Alkohol von vorhandenem Aethyl befreit, dann der Rückstand durch Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure durch Lösen in Aether gereinigt. Sie ist fest, farb- und geruchlos, schmilzt über 55°, geseht bei dieser Temperatur zu einer aus glänzenden, strahlig vereinigten Nadeln bestehenden Masse, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in heißem Alkohol und Aether und destillirt ohne Rückstand über. Die Cetylsäure ist wie die Palamitinsäure, nämlich nach der Formel $C_{32}H_{34}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Ueber Glycerin, Stearin, Margarin, Clain s. salzartige organische Verbindungen in diesem Band.

Als ätherisch-fettige Säuren sind für den Pharmaceuten nachstehende von Interesse, da sie Bestandtheile von Heilmitteln ausmachen.

Acidum caryophyllicum, Nelkensäure von Bonastre im Nelkenöl entdeckt und von Eitling, welcher sie auch elementarisch zerlegte, zuerst rein dargestellt auf die Weise, daß er das Nelkenöl mit concentrirter Kalilauge mächte, die butterartige Masse mit Wasser vermischte, das abgeschiedene Del entfernte, die alkalische Lösung vorsichtig eindampfte und den Rückstand mit Schwefelsäure destillirte. — Eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 1,079 spec. Gewicht, welche Lachmus röthet, einen gewürzhaften Nelkengeruch und einen scharf gewürzhaften, brennenden Geschmack hat, bei +243° siedet und die Alkalien vollkommen neutralisirt; die Nelkensäure ist nach Eitling und Wäkman nach der Formel $C_{20}H_{14}O_2 + HO$, nach Dumas aber der Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt.

Acidum cuminicum, Cuminsäure, von Gerhardt und Cahours durch Einröyfen von Römisch-Kümmelöl auf schmelzendes Kalihydrat, Lösen in Wasser und Zerlegen der alkalischen Lösung durch eine Mineralsäure dargestellt und abgeschieden, auch von beiden Chemikern analysirt, bildet feste, farblose, lange, prismatische Nadeln, von säuerlich brennendem Geschmack, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und ohne Zerlegung flüchtig; sie ist nach der Formel $C_{20}H_{14}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Acidum oenanthicum, Oenanthsäure, von Liebig im Wein, von Mulder im Getreidefuselöl aufgefunden und von Pelouze und Liebig analysirt und wahrscheinlich in allen gegohrnen Flüssigkeiten mit Aether verbunden vorkommend, und bildet sich auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Delsäure, wird aus dem Weinfuselöl durch Sättigen desselben mit Aethylalkali und Verseifung des gebildeten Kalifalzes mit Schwefelsäure dargestellt und bildet als Hydrat bei +12,5° eine butterartig weiche, blendend weiße, geruch- und geschmacklose Masse, welche in höherer

Wärme zu einem farblosen Del fließt, Radmus röthet und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Oelen löst; bei 260° entläßt sie Wasser, bei 294° wasserfreie Denanthsäure, die erst bei +31°C. schmilzt; sie ist nach der Formel $C_{14}H_{13}O_2 + HO$ zusammengesetzt.

Acidum roccellium, Roccellsäure, von Heeren in *Rocella tinctoria* aufgefunden, von Liebig analysirt, wird aus der Flechte durch Ammoniak gezogen, der Auszug mit salzsaurem Kalk gefällt und der roccellsaure Kalk durch Salzsäure zerlegt; sie bildet farblose, seidenglänzende, feine Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und äußerst leicht in Alkohol und schmilzt bei +130°; sie ist nach Liebig im krystallisirten Zustand nach der Formel $C_{17}H_{16}O_4$ zusammengesetzt.

Acidum valerianicum, Baldriansäure, von Penz entdeckt und für Essigsäure gehalten, von Grote weiter untersucht, von Trommsdorff als eigenthümlich erkannt und von Ettling u. Dumas elementarisch untersucht, wird wie die Nelfensäure dargestellt (auch durch Sättigen des Baldrianwassers mit Magnesia zu gewinnen) und aus Kartoffelsuselöl durch Einwirkung ägender Alkalien in der Wärme gebildet, stellt eine farblose, blartige, leichtflüssige, durchdringend eigenthümlich, etwas sauer riechende und scharf, sauer, stechend, hintennach süßlich schmeckende, auf Wasser schwimmende, sauer reagirende, in Wasser, noch mehr in Alkohol, Aether und Eiseßig lösliche Flüssigkeit, die durch Schwefelsäure braun, durch Kochen mit Salpetersäure anscheinend nicht verändert und durch Chlor in zwei neue chlorenthaltende Säuren verwandelt wird. — Die Baldriansäure ist von Ettling und Dumas nach der Formel $C_{10}H_9O_3 + HO$ zusammengesetzt gefunden worden. Die im Dunkeln bei Einwirkung von Chlorgas sich bildende Chlorvaleriansäure ist $C_{10}H_7Cl_3O_4$, also Baldriansäurehydrat, in welcher 3 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind, und die im Sonnenlicht sich bildende Chlorvalerosinsäure $C_{10}H_5Cl_4O_3$, also wasserfreie Baldriansäure, in welcher 4 Aequiv. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

2) Animalische Säuren.

a) Stickstofffreie animalische Säuren.

Acidum formicicum.

Chemische Bezeichnung \overline{Fo} .

Acidum Formicarum s. *formylicum*; Ameisensäure, Formylsäure, Amylonsäure, Pyrogensäure. Pharm. univ.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Ameisensäure findet sich fertig gebildet in den Ameisen und entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure, Ueberjodsäure, Jodsäure, Uebermangansäure, Chromsäure und Schwefelsäure auf alle vegetabilischen Stoffe entweder als Zerlegungs- oder Drydationsprodukt, ferner bei der Zerlegung des Chlorsäure durch Alkalien, bei der Zerlegung von Cyanmetallen oder Blausäure mit starken Säuren oder Alkalien, bei der trocknen Destillation der Oxalsäure u. s. w. Sie wurde zuerst von Samuel Fischer im Jahr 1669 dargestellt und später von vielen Chemikern untersucht, aber lange als eine verlarvte Essigsäure betrachtet; erst im Anfange unseres Jahrhunderts wurde sie

von Sürsen, Gehlen und Berzelius genauer erforscht und als eine eigenthümliche Säure erkannt und im Jahr 1822 machte J. W. Döbereiner die Entdeckung, sie künstlich zu erzeugen.

Darstellung. Man bereitet die Ameisensäure aus den Ameisen gewöhnlich auf die Weise, daß man eine beliebige Quantität derselben mit der doppelten Menge Wasser in einem kupfernen Destillirapparat mit zinnernem Helm und Kühlrohre so weit abdestillirt, bis das Destillat brenzlich wird, das Destillat von dem zuweilen aufschwimmenden ätherischen Oele befreit, dann beinahe bis zum Sieden erhitzt und nun mit einem kohlen-sauren Alkali oder noch besser mit kohlen-saurem Bleioryd sättigt; die Lösung wird zur Trockne verdunstet, und der salzige Rückstand in einer Retorte mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, die aber zuvor mit $1\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden ist, worauf das Ganze der Destillation bis zur Trockne unterworfen und die Vorlage dabei abgekühlt wird. In diesem Zustand enthält aber die Ameisensäure eine größere Menge von Wasser, als zur Bildung des Hydrates, in welcher Form sie nur isolirt bestehen kann, nothwendig ist; um dieses darzustellen, vermischt man eine farblose, nicht zu verdünnte Ameisensäure mit einer concentrirten Auflösung von Bleizucker, wobei sich augenblicklich, oder nach einigen Minuten, ameisen-saures Bleioryd in feinen Nadeln abscheidet und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird; der krystallinische Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser abgewaschen, oder durch Auflösen in kochendem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen zerrieben; man gießt ihn nach dem vollständigen Austrocknen in eine lange, an der einen Seite abwärts gebogene, gehörig weite Röhre, bringt den niedergebogenen Theil in eine lange und enge Flasche (Cölnisch-Wasserflasche), und setzt an die andere Oeffnung des Gefäßes luftdicht einen Apparat, in welchem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dieses vor dem Eintreten in die Röhre über entwässertes Chlorcalcium streicht. So wie die Schwefelwasserstoffgasentwicklung eingeleitet und die Vorlage künstlich abgekühlt worden ist, wird der Theil der Röhre, in welchem sich das ameisen-saure Bleioryd befindet, gelinde und am besten im Wasserbad erhitzt, wo dann das Ameisensäurehydrat übergeht. Die Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases und die Erwärmung des Inhaltes der Röhre wird so lange fortgesetzt, als sich in der Vorlage noch etwas verdichtet, dann aber der Inhalt derselben durch Aufkochen von dem aufgenommenen Schwefelwasserstoffgas befreit. — Durch die Destillation der Ameisen wird nicht alle Ameisensäure in das Destillat mit übergeführt, vielmehr bleibt eine große Menge derselben mit Aepfelsäure und thierischen Stoffen vermengt in der Blase zurück. Um sie zu gewinnen, wird der Rückstand ausgepreßt, die Flüssigkeit filtrirt, und bis zum Sieden erhitzt so lange mit feinerzeriebenem kohlen-saurem Bleioryd vermischt, als noch ein Aufbrausen entsteht, dann nach dem Erkalten abermals filtrirt, zur Trockne verdunstet und in einer Retorte mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Schwefelsäure, die mehr oder minder mit Wasser vermischt wird, destillirt, das Destillat aber, wenn es brenzlich oder nach schwefeliger Säure riechen sollte, mit etwas Kohlenpulver und Braunstein in Berührung gesetzt und rectificirt. — Gehlen schrieb, um alle Ameisensäure auf einmal zu gewinnen, vor, die Ameisen zu zerquetschen und auszupressen, die Flüssigkeit mit etwas überschüssigem kohlen-saurem Kali oder Natron zu sättigen, dann mit einer Auflösung von schwefel-saurem Eisenoryd so lange zu vermischen, als noch ein

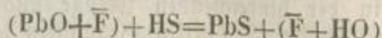
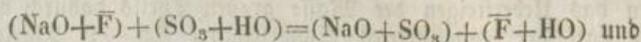
Niederschlag entsteht, welcher aus organischen Stoffen, mit Eisenoryd verbunden, besteht, dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Alkali zu sättigen, zu filtriren und bis zur dünnen Syrupsdicke oder bis zur Trockne abzudampfen, den Rückstand aber mit etwas überschüssiger Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen.

J. W. Döbereiner's erste Vorschrift zur künstlichen Bereitung der Ameisensäure besteht darin, daß man 2 Theile gepulverte Weinsteinensäure und 5 Theile Braunsteinpulver in einer sehr geräumigen Retorte mit 5 Theilen Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit der 2- bis 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, übergießt und innigst vermengt, dann das Gemische so lange nur gelinde erwärmt, als noch lebhafteste Kohlensäuregasentwicklung bemerkbar ist, und, nach Beendigung dieser, der Destillation in erhöhter Temperatur unterwirft. Das Destillat ist wässrige Ameisensäure, aber noch so concentrirt, daß es beim Vermischen mit Bleizuckerlösung zu einer krystallinischen Masse von ameisen-saurem Bleioryd erstarrt. Man zersetzt es daher entweder mit der hinreichenden Menge Bleizuckerlösung oder sättigt es mit kohlensaurem Kali oder Natron, und zersetzt die erhaltenen Salzverbindungen entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelsäure. Eine wohlfeilere Methode zur Bildung und Darstellung von Ameisensäure im Großen ist folgende ebenfalls von J. W. Döbereiner angegebene: man bringt in ein sehr geräumiges Faß 1 Theil Zucker und $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile Braunsteinpulver und übergießt diese mit 2 Theilen Wasser, welches so weit erwärmt worden ist, daß das zucker- und braunsteinhaltige Gemische ungefähr eine Temperatur von $+60^{\circ}\text{C}$. erhält; dann setzt man zu dem Gemische 3 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, nach und nach und unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel; gleich anfangs beim Eintragen des ersten Drittheils der verdünnten Schwefelsäure entsteht ein so heftiges Ausschäumen der Masse, daß man ein Uebersteigen derselben befürchten muß, wenn das Faß nicht wenigstens 15 mal größer ist, als der Raum des Gemisches beträgt, und zugleich entwickeln sich mit der austretenden Kohlensäure höchst stechend riechende Dämpfe von Ameisensäure, welche man dadurch verdichtet, daß man auf die Oeffnung des Fasses einen gut passenden kupfernen Kessel setzt, in welchem sich möglichst kaltes Wasser befindet; die Ameisensäuredämpfe schlagen sich an der äußeren kalten Wand des Kessels nieder und fallen in Tropfen in das Gemische zurück. So wie der Inhalt des Fasses wieder zusammengefallen ist, werden die beiden letzten Drittheile der verdünnten Schwefelsäure zugegossen und wie zuvor verfahren. Ist alle Reaction beendigt, so giebt man das Gemische gänzlich in eine Destillirblase und setzt einen zinnernen Helm mit dergleichen Kühlrohr auf, worauf der Inhalt der Blase gelinde erhitzt und fast bis zur Trockne abdestillirt wird. Bei der äußeren Einwirkung der Wärme findet sehr leicht wieder ein neues Ausschäumen des Gemisches statt, weshalb die Destillirblase wenigstens einen zehnmal größern Rauminhalt als dieses haben muß; außerdem ist es noch zweckmäßig, einen tubulirten Helm aufzusetzen und das Destillat von Zeit zu Zeit zu entfernen, damit bei etwaigem Uebersteigen der Masse die ersten Theile des Destillates nicht unbrauchbar gemacht werden und das Uebergestiegene selbst, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, in die Blase zurückgegossen werden kann. — Nach Fr. Döbereiner

kann man das Uebersteigen der Masse großen Theils dadurch beseitigen, daß man statt der concentrirten Schwefelsäure 8,5—9 Theile saures schwefelsaures Kali in der hinreichenden Menge Wasser gelöst auf das Gemische von 1 Theil Zucker, 3 Theilen Braunstein und 2 Theilen Wasser wirken läßt. — Das Destillat besteht aus Wasser, Ameisensäure und einer ätherartigen Materie; es wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne verdunstet; auf 10 Theile des staubig trockenen ameisen-sauren Natrons werden in einer Retorte 7 Theile concentrirte Schwefel-säure, die zuvor mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden ist, gegossen und das Ganze der Destillation unterworfen. Die übergehende Ameisensäure enthält aber nach Göbel noch eine Quantität Essigsäure; um diese gleich von vorn herein zu beseitigen, sättigt man das rohe Destillat der Ameisen-säure mit kohlensaurem Bleioryd, dampft so weit ein, daß der Rückstand beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt und entfernt das leicht lösliche essigsaure Bleioryd von dem schwer löslichen Ameisensalz durch Umkrystallisiren. Das reine ameisen-saure Bleioryd wird dann durch Schwefel-säure und Destillation zerlegt und die übergegangene Ameisensäure, wenn sie etwas Schwefelsäure enthalten sollte, erst mit ein wenig kohlensaurem Baryt geschüttelt, dann filtrirt und unter Zusatz von etwas reiner Phosphor-säure der Rectifikation unterworfen.

Statt des Zuckers kann man auch die Stärke zur Darstellung der Ameisensäure verwenden und nimmt dann auf 1 Theil Stärke 4 Theile feingepulverten Braunstein, 4 Theile Wasser und 4 Theile concentrirte Schwefelsäure, worauf man auf die angegebene Weise verfährt. Em met schlägt aus unten bei der Erklärung zu entwickelnden Gründen vor, die Ameisensäure durch die bloße Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefel-säure auf die angeführten Stoffe darzustellen und schreibt vor, in einem Destillirgefäß gleiche Maasse Schwefelsäure, Wasser und Roken- oder Mais-mehl bis zum Sieden zu erhitzen und, sobald die Masse durch und durch schwarz geworden ist, unter Zusatz von einem Maas Wasser 1 Maas abzudestilliren, die erhaltene unreine Ameisensäure, die gewöhnlich mit schwefeliger Säure verunreinigt ist, auf die oben angegebene Weise zu concentriren und zu reinigen.

Erklärung. Die Ameisensäure ist flüchtiger Natur und ist in den Ameisen im freien Zustand enthalten; werden daher diese mit Wasser destil- lirt, so geht ein großer Theil derselben mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich mit diesen in dem Kühlapparat; sie kann demnach nicht durch Verdampfen concentrirt werden; wird sie aber an eine feuerständige Basis gebunden, wie das Kali, Natron, der Kalk und das Bleioryd ist, so kann alles Wasser durch die Thätigkeit der Wärme entfernt und aus dem zurück- bleibenden Ameisensalz die Ameisensäure durch die Einwirkung einer mäch- tigen Säure abgedrängt und durch die Thätigkeit der Wärme isolirt wer- den. Wird daher 1 Mischungsgewicht ameisen-saures Natron mit 1 Misch.- Gew. Schwefelsäurehydrat oder 1 Misch.-Gew. ameisen-saures Bleioryd mit 1 Misch.-Gew. Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht, so wird 1 Misch.- Gew. Ameisensäure in Freiheit gesetzt, welche, da sie nicht ohne Hydrat- wasser bestehen kann, entweder das Hydratwasser der Schwefelsäure oder das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleioryd gebildete Wasser chemisch bindet; die Proceffe lassen sich durch die Formeln



versinnlichen; wird aber die Schwefelsäure vor der Einwirkung auf das Ameisensalz mit mehr oder weniger Wasser vermischt, so geht dieses bei der Destillation mit dem Ameisensäurehydrat über und es wird eine mehr oder weniger verdünnte Ameisensäure erhalten. — Bei der Entstehung der Ameisensäure durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf organische Substanzen kann man dieselbe aus der Zusammensetzung derselben erklären. Zucker und Stärke lassen sich betrachten als Verbindung von Kohlenstoff mit Wasser, die Ameisensäure aber als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser; durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Braunstein wird Sauerstoff abgeschieden (s. Bd. 3. S. 5), welcher sich im Moment seines Freiwerdens mit dem Kohlenstoff theils zu Kohlenäure, theils zu Kohlenoxyd verbindet, welches wieder im Bildungsmoment Wasser aufnimmt und sich in Ameisensäure verwandelt. Hieraus geht hervor, daß alle organische, stickstofffreie Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniß enthalten, daß sie Wasser bilden können, unter diesen Umständen überwiegende Ameisensäure und Kohlenäure, aber keine Essigsäure liefern dürfen, solche aber, die mehr Wasserstoff enthalten, als zur Wasserbildung nothwendig ist, gleichzeitig Essigsäure und nur Spuren von Kohlenäure liefern und endlich solche organische Stoffe, welche überwiegende Sauerstoff enthalten, wie z. B. die Weinsteinäure, eine überwiegende Menge Kohlenäure, keine Essigsäure und nur wenig Ameisensäure geben. Gm met hingegen nimmt an, daß die Ameisensäurebildung nicht durch Abgabe von Sauerstoff aus dem Braunstein bedingt und der Proceß vielmehr demjenigen analog sei, in welchem Holzsubstanz in Gummi, Gummi oder Stärkmehl in Zucker und Alkohol in Aether oder ölbildendes Gas verwandelt und daher den organischen Substanzen Wasser entzogen werde; auch sei die Gegenwart des Braunstein nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, indem durch den aus demselben freiwerdenden Sauerstoff die Ameisensäure zersetzt und in Kohlenäure verwandelt werde.

Eigenschaften. Die concentrirteste Ameisensäure d. h. das Ameisensäurehydrat, in welcher Form sie nur uns bekannt ist, stellt eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit dar, welche aus der Luft Wasser anzieht, ein spec. Gewicht von 1,2353 hat, unter dem Gefrierpunkt des Wassers in breiten Blättern krystallisirt, bei $+100^\circ$ siedet und dabei entzündbare und mit blauer Flamme brennende Dämpfe entläßt. Sie läßt sich in allen Verhältnissen mit Wasser vermischen und stellt mit 20% Wasser vermischt das zweite Hydrat dar, welches bei $+106^\circ$ siedet, aber noch nicht bei -15°C . fest wird und bei $+15^\circ$ ein spec. Gewicht von 1,1104 hat. Beide Hydrate gehören zu der äzendsten Materie, da schon ein Tropfen derselben, auf eine weiche Stelle der Haut gebracht, unerträgliche Schmerzen verursacht, die Stelle weiß wird und zu einer Blase anschwillt oder sich zu einem Schorf zusammenzieht, als wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre, und eine eiternde, schwierig heilende, schmerzhaftige Wunde hinterläßt. Die concentrirte, wie die mit Wasser verdünnte Ameisensäure wird durch überschüssiges Quecksilberoxyd

oder Silberoryd vollständig in Kohlensäure und Wasser verwandelt, ohne daß sich ein Salz bildet; bloß bei Verunreinigung mit Essigsäure wird das Quecksilberoryd in essigsaures Quecksilberorydul verwandelt. Bei Berührung mit Schwefelsäure wird die concentrirte Ameisensäure in Kohlenorydgas, welches entweicht, und in Wasser, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, zerlegt. — Die Prüfung der concentrirten wie der verdünnten Ameisensäure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silberoryd, indem sie dieses bei gelinder Erwärmung unter Aufbrausen zersetzen und metallisches Silber abscheiden muß; auf ihren Gehalt an absoluter Säure prüft man sie im verdünnten Zustand durch die Menge von kohlensaurem Natron, Kalk oder Bleioryd, die sie zur vollständigen Neutralisation bedarf. Die wasserfreie Ameisensäure ist nach der Formel $C_2H_2O_3$ zusammengesetzt und kann entweder als eine Verbindung von $CO + HO$ oder als das Dryd eines Kohlenwasserstoffrodikales, Formyl benannt, betrachtet werden; das Hydrat besteht aus $C_2H_2O_3 + HO$.

Anwendung. Die reine Ameisensäure ist nicht officinell, sondern dient nur zu wissenschaftlichen chemischen Untersuchungen. Nur der mit Weingeist verdünnte Ameisenäther oder vielmehr die Auflösung der natürlichen Ameisensäure und des ätherischen Ameisenöles in Weingeist ist unter dem Namen Ameisenspiritus, Spiritus Formicarum, officinell und wird nach der Pharm. würt. durch Destillation mit 1 Theil lebendigen, im Monat Juni und Juli gesammelten, großen Waldameisen mit 2 Theilen Weingeist bis zur Trockne, nach der Pharm. bavar. durch Abdestilliren eines Theiles von 1 Theil lebendigen Ameisen, 1 Theil Weingeist und 1 Theil Wasser, nach der Pharm. hass. durch Abdestilliren zweier Theile von 1 Theil lebendigen Ameisen, 2 Theilen Weingeist und $\frac{1}{2}$ Theil (nach der Pharm. boruss., hannov. und saxon. 2 Theilen) Wasser dargestellt und muß eine wasserhelle, eigenthümlich, aber nicht brenzlich riechende Flüssigkeit bilden, welche nach dem Neutralisiren mit Natron salpetersaures Silberoryd brausend zersetzt. Von der Pharm. slesv.-hols. ist statt des Ameisenspiritus eine Ameisentinktur, Tinctura Formicarum, aufgenommen worden, welche man durch mehrtägige Digestion von 1 Theil lebendigen Ameisen und 3 Theilen Weingeist bei $+20$ bis 25° und nachheriges Filtriren darstellt und eine bräunliche Farbe hat. Man wendet beide Präparate äußerlich zu stärkenden Waschungen und Einreibungen besonders gegen gichtische Krankheiten und chronische Rheumatismen an; auch innerlich wird der Ameisenspiritus mitunter angewendet, zu welchem Zweck aber wohl besser der von S. W. Döbereiner vorgeschlagene Ameisenäther (s. d. Art.) dienen möchte. — Als Acidum formicarum erudum hat die Pharm. univ. aus dem Dispens. suldens. ein Präparat aufgenommen, welches auf die Weise dargestellt wird, daß man 1 Pfund Ameisen, in einen leinenen Sack gebunden, in einem steinernen Gefäß mit 1 Pfund kochendem Regenwasser übergießt, nach einigen Stunden die wässerige Flüssigkeit abgießt und wieder 1 Pfund kochendes Wasser übergießt und dieses so oft wiederholt, als noch das aufgegoßene Wasser sauer reagirt, was nach dem vierten Aufguß gewöhnlich aufhört; sämmtliche wässerige Auszüge werden vermischt, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit in einer gläsernen Retorte bis zu $\frac{1}{4}$ Theil abdestillirt, so erhält man als Rückstand das Acidum formicarum depuratum derselben Pharmacopöe, indem sie annimmt, daß die animalischen Theile mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehen und die Säure zurückbleibe (!).

Acidum lacticum.

Chemische Bezeichnung Lct.

Acidum Lactis; Milchsäure, Mancyssäure, Reissäure.

Vorkommen und Bildung, Geschichte. Die Milchsäure macht einen Bestandtheil vieler thierischen Flüssigkeiten und namentlich, verbunden mit Harnstoff, des Urins aus und findet sich in den sauren Molken, wo sie wahrscheinlich aber zum Theil schon Produkt ist, indem sie sich in süßen Molken in geringerer Menge findet. Die Säure des gegohrnen Runkel-saftes, der gegohrnen weißen Rüben, des Sauerkrautes, der gegohrnen Abkochungen von Reis und Brechnüssen, der sauren Gerberlohe, des sauer-gewordenen Haferschleims, Mandelemulsion und des Stärkewassers ist fast reine Milchsäure, so wie sie überhaupt ein Produkt der schleimigen Gährung zu sein scheint. Sie wurde im Jahr 1780 von Scheele in den sauren Molken entdeckt, jedoch noch nicht rein dargestellt, Bouillon Lagrange suchte jedoch darzuthun, daß sie aus Essigsäure und thierischer Materie bestehe, wogegen aber Berzelius durch genaue Untersuchungen darthat, daß sie eine eigenthümliche Säure sei; Braconnot entdeckte dieselbe Säure in dem gegohrnen Reisswasser, hielt sie aber für eine eigenthümliche und benannte sie Reissäure. Pelouze und Gay-Lussac ermittelten viele ihrer chemischen Eigenschaften und Raspail suchte in der neueren Zeit ihre Eigenthümlichkeit zu bezweifeln und ging auf die Ansicht von Lagrange zurück, unterließ aber, den Hauptversuch Berzelius', dem zu Folge dieser keine Essigsäure finden konnte, anzustellen.

Darstellung. Man erhält die Milchsäure nach Mitscherlich auf die Weise, daß man die auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens abgedampften und filtrirten Molken durch Fällen mit Kalkerde von der Phosphorsäure befreit, die überflüssig zugelegte Kalkerde aus der von dem phosphorsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch Dralsäure abscheidet, dann nochmals filtrirt, das Filtrat zur Syrupsdicke abdunstet und mit Alkohol auszieht, wobei der Milchzucker ungelöst bleibt. Aus der abgegossenen geistigen Lösung wird der Alkohol durch Abdampfen entfernt, dann die rückständige Säure in Wasser gelöst und durch Digestion mit kohlensaurem Bleioryd an Bleioryd gebunden, die Lösung des milchsauren Bleiorydes wird filtrirt und so lange mit schwefelsaurem Zinkoryd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher schwefelsaures Bleioryd ist und durch Waschen mit heißem Wasser von dem anhängenden milchsauren Zinkoryd getrennt wird; sämmtliche Lösungen des letzteren Salzes werden dann bis zum Salzhäutchen verdampft, der Krystallisation überlassen und die erhaltenen Krystalle durch Auflösen in heißem Wasser gereinigt; das gereinigte milchsaure Zinkoryd wird hierauf wiederum im Wasser gelöst und die Auflösung so lange mit Barytwasser vermischt, als ein Niederschlag entsteht, welcher reines Zinkoryd ist, während milchsaures Baryt in Auflösung bleibt; die Flüssigkeit wird von dem Niederschlag abfiltrirt und durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde daraus niedergeschlagen, worauf sie wieder filtrirt und anfangs in gelinder Wärme, dann aber im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Consistenz eines Syrupes abgedampft, der nochmals durch Lösen in Aether und Verdampfen gereinigt wird. — In der größten Menge erhält man die Milch-

säure nach Pelouze und Gay-Lussac aus dem ausgepressten Runkelrübensaft, welchen man etwa 2 Monate lang bei +25 bis 30°C. gähren und vollkommen sauer werden läßt, dann bis zur Syrupconsistenz verdunstet, wo in der Ruhe Mannazucker und Traubenzucker und zuweilen auch Salpeter auskrystallisiren, digerirt dann den von den Krystallen abgegossenen Syrup mit Alkohol, filtrirt und dampft die geistige Lösung mit etwas Wasser vermischet im Wasserbad ab; die rückständige wässerige Flüssigkeit, welche nun hauptsächlich Milchsäure enthält, sättigt man dann mit kohlensaurem Zinkoxyd, wobei sich noch viele fremde Stoffe abscheiden, bringt die filtrirte Lösung zur Krystallisation, löst die gebildeten Krystalle in kochendem Wasser, kocht die Lösung mit thierischer Kohle, filtrirt und bringt sie wieder zur Krystallisation, worauf man das reine milchsaure Zinkoxyd mit Barytwasser und den gebildeten milchsauren Baryt mit Schwefelsäure behandelt und sonst wie zuvor verfährt.

Eigenschaften. Die Milchsäure, wie sie durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhalten wird, ist ein Hydrat und stellt eine syrupähnliche, farblose Flüssigkeit dar, welche bei +20° ein spec. Gewicht von 1,215 hat, nicht riecht, aber sehr sauer schmeckt, durch Verdünnen mit Wasser auffallend an saurem Geschmack verliert, an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich mit Alkohol und Aether mischen läßt; die wässerige Lösung nimmt in großer Menge phosphorfauren Kalk auf, was Essigsäure nicht thut, bringt Eiweiß zum Coaguliren und läßt sich mit kalter Milch vermischen, ohne daß diese gerinnt, was jedoch in der Siedhitze statufindet. Wird das Milchsäurehydrat bei +250° in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so bildet sich größtentheils ein weißer krystallinischer Sublimat, welcher im gereinigten Zustand farblose, glänzende, rhomboidale Blätter bildet, bei +107° schmilzt, bei +256° unzersezt flüchtig ist, in Dampfform sich an der Luft entzündet läßt, schwach sauer schmeckt und sich nur langsam in kaltem, aber leicht in heißem Wasser auflöst und schon aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; durch Verdampfen der Lösungen erhält man aber wieder gewöhnliches Milchsäurehydrat, keine Krystalle; man betrachtet diesen Körper als wasserfreie Milchsäure, welche 2 Misch.-Gew. Wasser weniger als das Hydrat hat, wofür auch seine Umänderung in dieses spricht, wogegen aber dieses zu bemerken ist, daß die Milchsäure bei ihrer Verbindung mit Basen nur 1 Misch.-Gew. Wasser abgibt. Die Zusammensetzung der Milchsäure ist nach Pelouze und Gay-Lussac

$C_6H_4O_4$ im sublimirten Zustand,

$C_6H_5O_5$ mit Zinkoxyd verbunden,

$C_6H_5O_5 + HO$ als Hydrat.

Die Milchsäure ist zwar nicht officinell, aber wegen ihres Vorkommens in der Milch und ihr anderweites verbreitetes Vorkommen für den Pharmaceuten wichtig.

b) Stickstoffhaltige animalische Säuren.

Acidum hippuricum.

Chemische Bezeichnung Hp.

Acidum urobenczoicum; Hippursäure, Pferdeharnsäure, Harnbenzoesäure. Pharm. univ.

Allgemeines. In dem Urin grasfressender Thiere findet sich an Natron gebunden eine Säure, die man zwar schon lange kennt, aber für Benzoësäure hielt, bis Liebig nachwies, daß dieselbe eine eigenthümliche sei; sie wurde in der neuesten Zeit von Liebig auch im menschlichen Harn aufgefunden. Man erhält dieselbe aus dem frischen Urin der Pferde oder Kühe (längere Zeit sich selbst überlassener oder kochend eingedampfter Harn dieser Thiere gibt keine Hippursäure, sondern lediglich Benzoësäure, woher auch die Verwechslung mit dieser Säure herrühren mag), welcher bei gelinder, aber nie bis zum Kochen gesteigerter Temperatur bis auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens eingedampft und sodann mit Salzsäure versetzt wird, bis deutliche saure Reaction eintritt; man überläßt die Flüssigkeit der Ruhe, wo unreine Hippursäure auskrystallisirt; man reinigt die gefärbten Krystalle entweder durch Behandlung mit thierischer Kohle, wobei jedoch viele Säure verloren geht, da diese mit so großer Kraft von der Kohle angezogen wird, daß sie sich nur schwierig wieder durch heißes Wasser ausziehen läßt, oder durch Einleiten von Chlorgas in die kochend heiße Lösung oder durch Vermischen mit etwas Salzsäure und Zusatz einer Chlorkalklösung, bis Farbe und Geruch verschwunden ist. — Die Hippursäure stellt lange, durchsichtige oder milchweiße, vierseitige und mit zwei Flächen zugespitzte Prismen dar, hat einen schwach bitterlichen Geschmack und röthet stark Lakmus, schmilzt in der Wärme zu einer öartigen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, wird in höherer Temperatur zersezt und unter Abscheidung von Kohle in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, einem tonfoähnlich riechenden, festen krystallinischen Körper und in Blausäure verwandelt. Sie löst sich in 400 Theilen kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, auch in Alkohol, aber schwierig in Aether und bei gelinder Wärme ohne Färbung in Schwefelsäure; in erhöhter Temperatur entwickeln sich aus der schwefelsauren Lösung Benzoësäure und schwefelige Säure; durch Salpetersäure wird sie rasch in Benzoësäure, durch Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure und durch Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser in Kohlensäure und Benzoësäure verwandelt, in Salzsäure ist sie aber ohne Zersezung löslich. Die Hippursäure ist nach Liebig der Formel $C_{12}H_8NO_2HO + HO$ zusammengesetzt und kann demnach als Benzamid = $C_{12}H_7NO_2$ mit Fumarsäure oder Quisquetsäure = C_4HO_3 oder auch als eine Verbindung von Benzoylwasserstoff = $C_{14}H_6O_2$ mit Blausäure = C_2NH und Ameisensäure = C_2HO_3 betrachtet werden. Die Hippursäure ist nicht officinell, verdient aber medicinisch geprüft zu werden; man kann sie zur Darstellung von Benzoësäure benutzen und sie soll auch an und für sich statt dieser Säure oder mit ihr vermengt im Handel vorkommen.

Acidum uricum.

Chemische Bezeichnung Ur.

Harnsäure, Urinsäure, Blasensteinsäure.

Allgemeines. In dem Harn der fleischfressenden Thiere findet sich eine eigenthümliche Säure, die sich z. B. aus dem menschlichen Harn nach dem Erkalten desselben als ein bräunlich oder gelblich gefärbtes Pulver,

gewöhnlich mit Ammoniak verbunden, niederschlägt; sie macht ferner den Hauptbestandtheil des Harns der niedrigen Thierklassen aus und wurde von Bauquelin in den Schlangenerkrementen, von Brugnatelli in den Erkrementen der Seidenwürmer und von Robiquet in den Santhariden aufgefunden. Auch die steinartigen Concretionen in den Gelenken Sichelkranker enthalten Harnsäure an Natron oder Ammoniak gebunden; sie bildet auch die meisten steinartigen Abfälle in der Harnblase der Menschen; der breiförmige Urin der Schlangen und Vögel besteht größtentheils aus harnsaurem Ammoniak, woraus auch der als Düngungsmittel dienende Guano größtentheils besteht. — Man gewinnt die Harnsäure am besten durch Lösen der freidenartigen Schlangenerkremte oder feingepulverte Harnsteine in siedender Aetzalkalauge, Versetzen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure, $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen des Niederschlags mit der Flüssigkeit und Auswaschen; durch nochmaliges Lösen des Niederschlags in siedender Aetzlauge und Zerlegung der siedend gesättigten Lösung durch Salzsäure erhält man die Harnsäure, welche sich erst in 10000 Theilen Wasser löst, rein. Der Guano muß, wenn aus ihm die Harnsäure gewonnen werden soll, erst mit Alkohol ausgekocht und dann mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden, ehe man ihn auf die angegebene Weise behandelt. Aus dem menschlichen Harn kann man nach Henry die Harnsäure auf die Weise darstellen, daß man ihn im frisch gelassenen Zustand mit Bleisüß fällt, den Niederschlag gut auswäscht, diesen dann nach und nach mit kohlensaurem Kali in der Wärme behandelt und aus der Flüssigkeit die Harnsäure durch Salzsäure abscheidet. — Die Harnsäure stellt im frisch gefällten Zustand ein gallertartiges Magma dar, welches schnell in weiße, feine, seidenglänzende, harte Schuppen oder Blättchen übergeht, ist schwerer als Wasser, ohne Geruch und Geschmack und schwer löslich in kaltem und wenig löslich in heißem Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether; ein geringer Zusatz von Borax zum Wasser vermehrt ihre Löslichkeit ungemein und Rud. Böttcher hat hierauf eine Gewinnungsweise derselben basirt, welche darin besteht, 1 Gran Borax in 120 Gran Wasser zu lösen und mit dieser Lösung die harnsäurehaltigen Substanzen kochend zu behandeln, die Lösung aber in kalte Salzsäure zu filtriren, wo sich die Harnsäure wieder abscheidet; ein größerer Zusatz von Borax zum Wasser vermindert wieder die Löslichkeit. Die Harnsäure löst sich ohne Zerlegung in kalter Schwefelsäure, und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden, welches Verhalten ebenfalls zur Darstellung reiner Harnsäure benützt werden kann; in concentrirter Salzsäure ist sie etwas mehr löslich als in Wasser; in verdünnter Salpetersäure löst sie sich unter Zerlegung, indem sich gleiche Volumina Kohlenäuregas und Stickstoffgas entwickeln und in der Lösung einige neue, von Wöhler und Liebig entdeckte Stoffe, nämlich neben Ammoniak auch Alloran, Alloranthin, Harnstoff und Parabansäure befinden; wird diese Lösung eingedampft und mit Ammoniak übersättigt, so bildet sich eine purpurrothe Masse, welche von dem Entdecker Prout für eine eigenthümliche Säure gehalten wurde, die er Purpursäure nannte, nach Wöhler und Liebig aber Mureran ist (s. B. 2). (Dieses Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure und Ammoniak dient als Erkennungsmittel der Harnsäure, indem man einige Grane des zu prüfenden Körpers mit verdünnter Salpetersäure auf einem Uhrglase verdampft und dann den Rückstand mit einigen Tropfen Ammoniak übergießt). Bei der trocknen Destillation bildet sich Harnstoff, Cyansäure,

unlösliche Cyanursäure, Blausäure, etwas kohlenstoffsaures Ammoniak und als Rückstand eine stickstoffreiche, braune, kohlige Materie; mit Kalihydrat zusammengeschnitten bildet sich kohlenstoffsaures und cyansaures Kali, welches zuletzt in Cyanfalsium übergeht; beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser bildet sich Harnstoff, Allantoin und Kohlenensäure. Die Harnsäure ist nach Liebig der Formel $C_{10}H_4N_4O_6$ entsprechend zusammengesetzt. Die Zersetzungserzeugnisse derselben sind nach Wöhler und Liebig:

Allantoin = $C_4H_2N_2O_3$ oder $4CN(Cy) + 3HO$, bildet sich beim Kochen der Harnsäure mit Bleihyperoxyd und wurde fertig gebildet von Boucquelin und Buniva in der Allantoinischen Flüssigkeit als Allantoinisäure aufgefunden; es bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose, prismatische Krystalle rhomboëdrischer Krystallform, ist geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, wenig in kaltem, mehr in heißem Wasser löslich, wird von erhitzter Salpetersäure zersetzt, zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak, bei der Berührung mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Kohlenensäure und Ammoniak und löst sich ohne Zersetzung in erwärmtem kohlenstoffsaurem Ammoniak.

Alloran = $C_8H_4N_2O_{10}$, wurde schon von Brugnatelli als Erythrische Säure entdeckt; bildet sich beim vorsichtigen Eintragen von trockner Harnsäure in Salpetersäure von 1,4—1,5 spec. Gewicht und bildet große, farblose, durchsichtige, diamantglänzende Krystalle rhombenoktaëdrischer Form, verliert an der Luft 25% oder 6 Aequiv. Wasser, löst sich leicht in Wasser, hat einen edelhaften Geruch und einen schwach zusammenziehenden salzigen Geschmack.

Alloransäure = C_4HNO_4 , entsteht bei der Einwirkung ätzender Alkalien auf Alloran und krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, löst Zink unter Wasserstoffentwicklung, wirkt für sich nicht fällend auf Silber-, Baryt- und Kalksalze, und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Mesoralsäure = C_5O_4 , bildet sich neben Harnstoff und Kohlenensäure beim Kochen der gesättigten Lösung von alloransaurer Baryterde oder Strontiaerde; eine sehr saure, krystallisirbare Flüssigkeit, welche Baryt- und Kalksalze fällt, durch Kochen und Abdampfen nicht zersetzt wird und, mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbersalzen Niederschläge gibt, die bei gelinder Erwärmung unter heftigem Ausbrausen reducirt werden.

Mykomelinsäure = $C_5H_5N_4O_5$, wird erhalten, wenn Alloranslösung mit überschüssigem Ammoniak bis zum Kochen erhitzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und noch einige Minuten gekocht wird; bildet frisch einen gelben gallertartigen Niederschlag, welcher zu einem porösen Pulver eintrocknet, sich wenig in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst, die kohlenstoffsauren Alkalien zersetzt und mit Silberoxyd eine gelbe unlösliche Verbindung bildet; sie löst sich in ätzenden Alkalien und wird beim Kochen hiermit unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Parabansäure = $C_6N_2O_4 + 2HO$, bildet sich bei der Einwirkung mäßig concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure oder Alloran und stellt farblose, dünne, sechsseitige Säulen von sehr saurem Geschmack dar, löst sich leicht in Wasser, schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich, zum Theil unverändert, zum Theil unter Bildung von Blausäure.

Oxalursäure = $C_6H_3N_2O_7 + HO$, bildet sich beim Erwärmen einer Lösung der Parabansäure in Ammoniak und wird aus dieser Lösung

durch Vermischen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und rasches Abkühlen niedergeschlagen; sie stellt ein blendend weißes, krystallinisches, lockeres Pulver dar, reagirt und schmeckt sauer, fällt mit Ammoniak, neutralisirt Silbersalze weiß und zerfällt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung vollständig in Drähsäure und oralsäuren Harnstoff.

Thionursäure = $C_8H_7N_3S_2O_{14}$, bildet sich beim Zusammenreiben des Allorans mit schwefeliger Säure und stellt eine weiße, krystallinische, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche, sauer schmeckende und reagirende Masse dar.

Uramil = $C_8H_5N_3O_6$, bildet sich beim Erhitzen der kalt gesättigten wässerigen Lösung der Thionursäure und stellt federförmig vereinigte, dünne, harte Nadeln oder ein feines, aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, leichtes, lockeres Pulver dar, wird an der Luft und in der Wärme rosenroth, löst sich wenig in heißem Wasser, leicht in Ammoniak und ätzenden Alkalien zu einer an der Luft purpurroth werdenden und metallisch glänzende grüne Krystallnadeln absetzenden Flüssigkeit, und wird von Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt.

Uramilsäure = $C_{16}H_{10}N_5O_{15}$, bildet sich beim Erhitzen der Lösung des Uramils in Kalilauge und stellt farblose, vierseitige Prismen oder feine seidenglänzende Nadeln dar, löst sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden, beim Erhitzen schwach rosenroth werdenden Flüssigkeit und wird ohne Färbung und Gasentwicklung von concentrirter Schwefelsäure in eine weiße, krystallinische, in Alkalien lösliche Substanz verwandelt.

Allorantin = $C_8H_2N_5O_{10}$, wurde von Prout zuerst als ein Zersetzungsprodukt der Harnsäure durch Salpetersäure beobachtet und bildet sich auch bei der Einwirkung des Chlors auf Harnsäure und reducirend wirkender Materien auf Alloran; es stellt farblose oder schwach gelbliche, harte, schiefe, vierseitige, kurze Säulen dar, wird an ammoniakalischer Luft roth und metallisch grün schimmernd, giebt mit heißem Wasser eine sauer reagirende Lösung, geht beim Erhitzen mit Chlorwasser in Alloran über, gibt mit Silbersalzen einen schwarzen, metallischen Niederschlag, wird in der kochenden Lösung durch einströmendes Schwefelwasserstoffgas in Dialursäure verwandelt und stellt noch mannichfaltige andere Zersetzungserscheinungen dar.

Murerid = $C_{12}H_8N_5O_8$, ist ein Zersetzungsprodukt einer Menge von Processen, wo Harnsäure oder deren Zersetzungsprodukte mit Salpetersäure und Ammoniak in Berührung kommen; es bildet bei durchfallendem Licht granatrothe, bei reflectirtem Licht grün metallisch glänzende, kurze, vierseitige Prismen, löst sich nicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, mit indigblauer Farbe in kalter Kalilauge und wird durch alle Mineralsäuren zersetzt.

Mureran = $C_6H_4N_2O_5$, Prout's Purpursäure, bildet sich beim Lösen des Murerides in erwärmter Kalilauge und Zersetzen der entfärbten Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure; es stellt seidenglänzende Schuppen dar, löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Ammoniak und Kali und ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, und wird in der ammoniakalischen Lösung an der Luft purpurroth.

Ueber die sauren Bestandtheile der Galle s. Fel Tauri inspissatum.