

Unter diesen Umständen nimmt das Natron 2 Atome Schwefelwasserstoff auf, und bildet demnach zweifach hydrothionsaures Natron; um dieses im krystallisirten Zustande zu erhalten, muß die Natronlauge genug concentrirt und keinen Ueberschuß von (beigemengter) Hydrothionsäure enthalten, daher wenn die besagte Flüssigkeit keine Krystalle liefert, man sie bei abgehaltenem Luftzutritt einige Zeit erhitzen muß, um den Ueberschuß an besagtem Gase zu entfernen, dann wieder dem Erkalten überlassen.

Sonst läßt sich diese Verbindung darstellen, wenn man über feuchtes Natronhydrat in einer Glasröhre befindlich, auf die S. 429 angegebene Art Schwefelwasserstoffgas leitet, das unter Temperaturerhöhung rasch absorbirt wird; die gebildete rothe Verbindung in wenig heißem Wasser auflöst, und wie angegeben, dem Anschließen der Krystalle überläßt; oder man löset das durch Glühen des Glaubersalzes (S. 563) gebildete Natriumsulfurid in wenig heißem Wasser auf, imprägnirt die Solution noch mit Schwefelwasserstoffgas und läßt krystallisiren.

Dieses Salz krystallisirt in ungefärbten zugespitzten vierseitigen Pyramiden, hat einen scharf unangenehm bitteren Geschmack, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, welche Solution der Luft ausgesetzt, wie S. 579 angegeben, unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefeligsaures Natron übergeht.

Selbe wird fast nur zur Darstellung künstlicher Schwefelwasser gebraucht.

D. Ametallische Verbindungen.

I. Säuren.

1. Acidum aceticum.

Essigsäure, Acetylsäure. Diese in mehreren Pflanzentheilen, besonders in den sehr sauer schmeckenden Früchten von *Rhus typhinum*, so wie anderen Beeren, in dem Saft mehrerer Bäume und krautartigen Vegetabilien, dann in einigen animalischen Secretionen, theils frei, theils an Basen ge-

bunden vorkommende Säure, bildet sich auch durch eine eigenthümliche Veränderung des Weingeistes unter Gegenwart des Platinschwarzes, dann durch die sogenannte saure Gährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten bei entsprechendem Wärmegrade und gleichzeitigem Luftzutritt, nicht minder durch trockene Destillation azotfreier organischer Substanzen, endlich wenn auf letztere unter bestimmten Umständen Salpetersäure, Vitriolöl oder Aeskali einwirken.

Das durch die saure Gährung gebildete, aus Essigsäure, Wasser, und nach Beschaffenheit des, der besagten Metamorphose ausgesetzten Fluidums mehr oder weniger auch andere Stoffe enthaltende Produkt heißt im Allgemeinen roher Essig (*Acetum crudum*), insbesondere aber wieder Wein-, Bier-, Getreide-, Zucker- und Branntwein- (Kunst-) Essig unterschieden, wird in den sogenannten Essigsiedereien dargestellt und macht einen Handelsartikel aus, von welchem das Nähere in der ersten Abtheilung des Commentars (wie auch im 2. Bande der populären Chemie, S. 694) näher erörtert worden, da solcher zu mehreren pharmaceutischen Präparaten, so wie anderen auf spezielle Anordnung zu bereitlebenden Arzneimitteln verwendet wird; außerdem dient er nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zur Darstellung von:

Acidum aceticum dilutum,

Acetum destillatum, verdünnte Essigsäure, destillirter Essig, wozu dieselbe nachstehende Vorschrift gibt:

Guter Essig 12 Pfund, werde mit zubereiteter Kohle 1 Pfund aus einer Glasretorte im Sandbade bis fast zur Trockenheit destillirt, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit abgenommen und in Glasflaschen aufbewahrt; deren spec. Gewicht sey: 1,005.

Zu bemerken ist: Man kann füglich die Menge des gröblichen Kohlenpulvers auf die Hälfte vermindern, sohin auf 24 Theile gemeinen Essigs 1 Theil desselben, aus kurz zuvor durchgeglühten Kohlen bereitet, nehmen; da weiters das Kohlenpulver, bis es mit dem Fluidum imprägnirt ist, obenauf schwimmt, beim Eintragen staubt, und den Retortenhals verunreiniget, so verfährt man zweckgemäß derart, daß man Essig und Kohle in

eine Flasche zusammenbringt, durch längeres Schütteln beide untereinander mengt, dann das schwarze Fluidum mittelst eines Trichters mit der Vorsicht in die Retorte bringt, daß nicht der obere Theil und der Hals derselben durch Herumspritzen jener verunreiniget werde, wornach man die Retorte in ein Sandbad stellt, mit solcher eine Vorlage und zwar am besten ein Spizballon in Verbindung setzt, und nachdem die Fugen zwischen beiden durch Papierstreifen und Windsaden vermacht worden, die Destillation zwar rasch, aber doch nicht bei so starkem Feuer vornimmt, daß ein heftiges Ausstoßen des Inhaltes Statt findet — während man die Vorlage durch aufgelegte nasse Lächer zur bessern Condensation der Dämpfe abkühlen muß, oder bei Anwendung des Spizballons selben in eine Vorrichtung, öfters zu wechselndes kaltes Wasser enthaltend, befestiget — die man so lange unterhält, als noch ein farbenloses, nicht brenzliches Destillat übergeht, das in Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Auf den Retorteninhalt kann man, falls nicht die ganze Quantität des mit Kohle versetzten Essigs auf einmal der Destillation unterworfen, den rückständigen Antheil, oder eine neue Menge Essig, jedoch in erwärmtem Zustande nachgießen und die Operation beliebig wiederholen.

Zweckgemäß wird der erste Antheil des Destillates, etwa der achte Theil des angewendeten Essigs, von dem später übergehenden separirt, da solcher nicht allein sehr schwach, sondern meist auch Aldehyd- (S. 458), ja selbst zuweilen Alkohol- oder Essigäther-hältig ist, daher gelegentlich zur Darstellung des essigsauren Kalis (S. 458) verwendet werden kann.

Der Zweck der Destillation ist, die Essigsäure in Verbindung mit Wasser von den noch im rohen Essig vorhandenen, nicht flüchtigen Bestandtheilen zu trennen; da jedoch wasserhaltige Essigsäure minder flüchtig ist als Wasser, so geht anfangs fast nur letzteres, demnach sehr schwach sauer, aber die im rohen Essig vorhandenen flüchtigen Stoffe enthaltend, über; damit also nicht der größte Theil der Säure im Rückstande bleibe, ist es nothwendig, die Temperatur entsprechend zu steigern, aber den in die Vorlage übergehenden heißen Dämpfen wieder durch Abkühlen wie früher gesagt Gelegenheit zu geben, sich zu verdichten, da solche sonst die Vorlage sehr erhizen und durch die Fugen

entweichen; der Zusatz von gröblich gepulverter Kohle dient dazu, damit die im Essig vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen nicht durch Ablagerung an den Boden und Wänden der Retorte anbrennen, und so sich brenzliche Produkte bilden, die das Destillat verunreinigen würden; da aber selbe nur so lange vor der Zersetzung gesichert sind, als noch Feuchtigkeit vorhanden, so darf nicht ganz zur Trockenheit destillirt werden, besonders da man die Hitze um so mehr steigern muß, je concentrirter der Retorteninhalt geworden, wo dann die an die Kohle abgesetzten festen Theile jedenfalls obgedachte Entmischung erleiden würden; um den von jener eingesaugten Antheil Essigsäure zu gewinnen, kann man zuletzt den Rückstand: Sapo aceti genannt, auf ein ausgespanntes Seihetuch bringen, und wenn nichts mehr abtropft, die auf solchem befindliche schwarze Masse mit in kleinen Portionen aufgegoßnenem Wasser oder dem ersten sehr schwachen Destillate auslaugen, als das ablaufende Fluidum noch bedeutend sauer schmeckt, und solches bei einer nächstfolgenden Destillation zusehen.

Die obbeschriebene Operation ist nothwendiger Weise aus einer gläsernen gut gebauten Retorte vorzunehmen, weil, wenn man auch nach mehreren Angaben eine verzinnte kupferne Vesike wählt und darauf einen rein zinnernen Helm sammt Kühlrohr setzt, das Destillat, wie sorgfältige Versuche bewiesen haben, immer mehr oder weniger, je nach Umständen zinnhaltig ausfällt, wie schon aus dem schwach opalisirten Ansehen desselben, vorzüglich wenn man solches mit Ammoniakflüssigkeit, aber nicht bis zur vollständigen Neutralisation versetzt, zu entnehmen; eine verzinnte Vesike ist demnach nur dann zu benützen, wenn man zur selben einen passenden Helm von Glas oder Porzellan und eben solches Kühlrohr besigt, nachdem vorzugsweise die Dämpfe auf das Metall auslösende Wirkung äußern.

Die übrigen Pharmacopöen geben ein verschiedenes Verhältniß der zu nehmenden Kohle: 1 auf 8 — 24 Theile Essig an, und lassen eine unbestimmte oder angegebene Menge des zuerst übergehenden Destillates beseitigen, dann die Operation aus einer gläsernen Retorte oder, wie gesagt, auch in metallenen Destillirgeräthschaften, einige derselben auch ohne Kohlenzusatz, bis anfängt ein brenzliches Fluidum überzugehen, vornehmen.

Die Pharm. saxon. läßt, um verdünnte Essigsäure zu erhalten: Concentrirte Essigsäure mit soviel

destillirtem Wasser vermischen, daß 24 Drachmen dieser Mischung 1 Drachme trockenes, aus dem Weinstein bereitetes kohlensaures Kali zu neutralisiren vermögen, welche dem officinellen destillirten Essig gleich kommt, was auf 1 Unze der concentrirten Säure bei 7 — 8 Unzen destillirtes Wasser erforderlich macht, und unter den späterhin angegebenen Rücksichten der vorbeschriebenen gewöhnlichen Bereitungsart vorzuziehen ist. — Die Pharm. hamb. läßt 1 Theil concentrirter Essigsäure mit 3, die Pharm. hass. mit 4 Theilen Wasser vermischen, auf welche Weise eine mehr saure Mischung, nämlich im ersten Falle von 1,010, im andern von 1,008 spec. Gew. erhalten wird.

Der destillirte Essig muß eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit von weinsaurem Geruch und Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,005 besitzen, darf demnach nicht brenzlich riechen und schmecken, sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen, mit Ammoniak fast neutralisirt sich nicht wegen Zinngehalt milchicht trüben; damit übersättiget eines Kupfergehaltes wegen nicht blau werden, eben so durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit nicht getrübt oder gefärbt werden; endlich mit Bleiessig versetzt, ganz klar bleiben. — Mit Aeskali in geringem Ueberschusse versetzt und erhitzt zeigt die entstehende braune Färbung Aldehyd an.

Der destillirte Essig wird selten für sich als Arzneimittel, sondern zur Darstellung anderer Präparate, insbesondere von:

Acidum aceticum concentratum,

Acetum destillatum concentratum, concentrirte Essigsäure, concentrirter destillirter Essig gebraucht.

Die Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe zu deren Darstellung lautet folgendermaßen:

Kohlensaures Kali 16 Unzen werden mit der hinlänglichen Menge

destillirtem Essig neutralisirt, die Flüssigkeit in einem silbernen oder zinnernen Gefäße bis auf 40 Unzen Rückstand abgedampft, welchen man in einer Glasretorte mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure,

destillirtem Wasser aa 12 Unzen übergießt,

dann aus dem Sandbade bei mäßigem Feuer bis zur Trockenheit destillirt. — Die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit werde in einer Glasflasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Im Handel bekommt man einen, aus stark verdünntem Weingeist durch die sogenannte Schnelleffig-Fabrikation bereiteten farbenlosen klaren (Kunst-) Essig, der nur etwas unveränderten Alkohol, dann eine geringe Menge des oben besprochenen Aldehyds enthält, daher ohne weiters zur Darstellung der concentrirten Essigsäure verwendet werden kann, nicht so der Malz- und andere Essige, weil die vorhandenen organischen Substanzen *), wenn das concentrirte braungewordene Fluidum mit Schwefelsäure destillirt wird, nicht allein selbst zersezt werden, sondern auch auf leztbenannte Säure entmischend einwirken, daher in der Regel ein schwefeliges und auch gelblich gefärbtes Edukt liefert; da weiters zur Neutralisation obangegebener Menge kohlenfauren Kalis mehrere Maße destillirten Essigs — besonders wenn man das bei der Destillation des Essigs zuerst übergehende schwache Destillat hierzu verwendet — benöthiget werden, folglich auch dann große Kessel hierzu braucht, um darin die Neutralisation mit Hilfe der Wärme vorzunehmen, so kann man zweckgemäß nachstehender Weise verfahren: Man bringe das kohlenfaure Kali in eine geräumige Flasche, setze anfangs 2 — 3 Pfund des schwachen essigsäurehaltigen Fluidums zu, um die Auflösung des Salzes zu bewirken; ist diese erfolgt, so gießt man weiters destillirten oder Kunstessig in abgetheilten Portionen unter gleichzeitigem Umschütteln nach, bis ein ziemlich starkes Aufbrausen erfolgt, daher weiter nicht ohne Gefahr des Uebersteigens die Neutralisation fortgesetzt werden kann. Nun wird eine entsprechende Quantität des Fluidums in einen zinnernen Kessel oder auch blanke eiserne Pfanne gebracht, und darin bei gelinder Hitze die Abdampfung, gleich-

*) Selbe lassen sich nur theilweise derart entfernen, daß man der mit solchem Essig bereiteten essigsäuren Kalilöslichkeit eine verhältnißmäßige Menge schwefelsaurer Eisenorydflüssigkeit zusetzt, dann bis zur Trockenheit abdampft, das Salz bei gelinder Hitze (S. 458) schmilzt, bis sich säuerliche Dämpfe zu entwickeln anfangen, solches dann wieder aufloßt, filtrirt, und die Solution mit concentrirter Essigsäure neutralisirt, neuerdings concentrirt etc.

zeitig aber auch die weitere Neutralisation vorgenommen, indem man sowohl verdünnte Essigsäure als auch die noch vorhandene Kalisolution unter häufigem Umrühren nach und nach zusetzt, bis eine neutrale Flüssigkeit erhalten, die dann weiter (gleichfalls bei mäßiger Hitze um die Zersetzung des Salzes zu vermeiden) concentrirt wird, und zwar soweit bis man bemerkt, daß an der Oberfläche derselben eine schwache Salzhaut entsteht, wo sie gewöhnlich das vorgeschriebene Gewicht zeigt; doch ist es gut, sie noch etwas weiter zu verdampfen, so daß der Rückstand 36 Unzen beträgt, um ein etwas concentrirteres Fluidum zu erhalten, das man dann erkalten läßt, während welchem es einen halbgeflochten salzigen Zustand annimmt.

Das so gebildete wasserhältige essigsaure Kali (S. 458) bringt man nun mittelst eines Glästrichters, der in eine weite ziemlich lange Röhre gesteckt wird, in eine geräumige Glasretorte, mit der Vorsicht, daß kein Verspritzen und Verunreinigen der obern Wände und des Halses derselben erfolge, die man auch bei dem nachfolgenden Eintragen der mittlerweile bereiteten, dann erkalteten Mischung von der vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure und Wasser beobachtet, und falls solches geschehen, den Inhalt mit dem Glasstabe unter einmengt; gut ist es auch, einige grobe Glasstücke zuvor in die Retorte zu bringen, um das heftige Aufstoßen während der Destillation zu mindern; an die in ein Sandbad gebrachte Retorte wird ein tubulirter — am besten ein Epig. — Ballon (in einer Kühlvorrichtung befestiget) angelegt, die Fugen zwischen beiden mittelst angeklebter Papierstreifen vermachet, die Tubulatur der Retorte aber durch einen genau passenden Glasstöpsel geschlossen, jene des Ballons aber mit Kork leicht verstopft, dann bei mäßig gesteigerter Hitze die Destillation so geleitet, daß die, durch sorgfältige Abkühlung des Ballons condensirten Dämpfe schnell auf einander folgende Tropfen bilden, aber doch kein heftiges polterndes Kochen des Retorteninhaltes erfolgt; besonders ist die Feuerung mit Aufmerksamkeit zu regieren, wenn solcher anfängt trocken zu werden, da meist ein plötzliches Aufstoßen und Entweichen sehr heißer Essigdämpfe Statt findet, welches letztere an die Wände des Ballons anprallen, und entweder durch die nicht fest geschlossene Tubulatur unter Saufen entweichen oder jenen zersprengen; geht end-

lich bei verstärktem Feuer nichts mehr Tropfbares über und erscheint der Rückstand ganz trocken, so wird die Operation unterbrochen, das Destillat abgenommen und untersucht, ob es auf zugetropfttes essigsaures Silberoxyd getrübt, schwefelig oder brenzlich riecht, in welchem Falle solches zuerst in eine Flasche gebracht, mit etwas essigsaurem Natron geschüttelt, dann mit Zusatz von $\frac{1}{2}$ — 1 Unze Manganhypoxernd und eben so viel zubereiteter Kohle einige Tage digerirt, dann aus einer Retorte mit angelegter Vorlage bei entsprechend regiertem Feuer rektificirt, endlich die so gereinigte Flüssigkeit in Glasflaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird.

Erklärung. Nachdem sich verdünnte Essigsäure durch mäßiges Erhitzen zwar, obgleich nicht ohne Verlust, concentriren läßt, aber doch keine stets gleichförmig saure Flüssigkeit liefert, so ist es nothwendig solche an eine Basis zu binden, die Flüssigkeit zu einem bestimmten Punkte abjudampfen und aus dieser die Säure wieder abzuschneiden, wo unter den gehörigen Vorsichten ein immer gleiches Edukt erhalten wird; diesem gemäß bildet sich beim Zusammenkommen des kohlen-sauren Kalis mit verdünnter Essigsäure, wie S. 457 beschrieben, essigsaures Kali, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, durch Abdampfen concentrirter, dann mit wasserhältiger Schwefelsäure destillirt, wieder so zerlegt wird, daß sich jetzt benannte Säure des Kalis bemächtigt, nicht flüchtiges schwefelsaures Kali bildet, die Essigsäure aber sammt dem vorhandenen Wasser übergeht und das verlangte Präparat liefert.

16 Unzen vollkommen trockenes kohlen-saures Kali brauchen soviel Essigsäure, daß hieraus 22.9 Unzen wasserfreies essigsaures Kali gebildet werden; wird demnach die selbes enthaltende Flüssigkeit, bis solche 40 Unzen beträgt, abgedampft, so enthält sie 17,1 Unzen Wasser; diese dann mit 12 Unzen Schwefelsäure und eben so viel Wasser destillirt, sollte 42.29 Unzen Präparat liefern, das 12 Unzen reine Essigsäure enthielte; da aber gewöhnlich nur bis zur Trockenheit abgedampftes, ungeglühtes kohlen-saures Kali genommen wird, und ein geringer Verlust nicht zu vermeiden, so erhält man gewöhnlich 40 Unzen Destillat, das ungefähr 22 pCt. Essigsäure enthält; wird aber die essigsaure Kaliflüssigkeit bis zu 36 Unzen Rückstand abgedampft, so be-

Präparatenfunde.

kommt man eine 30 — 33 pCt. reine Essigsäure enthaltende Flüssigkeit.

War das angewendete kohlen saure Kali nicht frei von salzsaurem Kali, so wird das Destillat natürlich auch Salzsäure enthalten, und war die Schwefelsäure nicht rein, oder enthielt der Essig oder das Kalicarbonat organische Substanzen, so bildet sich, wie früher gesagt, schwefelige Säure, dann wenn der Retorteninhalte nicht gut vor der Destillation unter einander gemengt worden, wegen ungleichförmiger Wirkung der zugefügten Säure, sohin theilweiser Entmischung der Essigsäure auch brenzliche Produkte, was die angegebene Reinigung nothwendig macht, ohne welche das Präparat auch nie angewendet werden sollte.

Die Pharm. boruss., saxon., hamb., hannov. etc. lassen gleichfalls 16 Unzen kohlen saures Kali mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, die Flüssigkeit auf 36 Unzen abdampfen, dann solche nebst 2 Unzen Manganhyperoxyd in eine Retorte gebracht, eine Mischung von 12 Unzen Vitriolöl und 6 Unzen Wasser nachgießen, den Retortenhals mit 2 bis 4 Unzen destillirtem Wasser ausspülen und bis zur Trockenheit destilliren, das Destillat über 1 Unze Manganoryd und eben so viel oder zur Abscheidung der schwefeligen Säure nöthigen Menge essigsauren Kali rectificiren. — Die Pharm. bavar., badens. und Sles. Hol. läßt dagegen Bleizucker 1 Pfund mit einer Mischung von
Vitriolöl 3½ Unzen,

Wasser 6 Unzen aus einer Glasretorte, besser aber in einem kurzhalfigen Kolben mit aufgesetztem Helm einer Destillation unterwerfen und das erhaltene Destillat über etwas Manganhyperoxyd rectificiren, gegen welche Vorschrift aber einzuwenden ist, daß beim Eintragen des gepulverten Bleizuckers ein Verstauben desselben, so wie während der Destillation ein Aufspritzen und Verunreinigung des Retortenhalses kaum zu vermeiden, daher das unrectificirte Präparat fast immer bleihaltig ist, und solches nur durch eine sorgfältig vorgenommene Rectification von dieser schädlichen Beimengung befreit wird; sonst kommt noch zu bemerken, daß wenn der Bleizucker nicht mit vollkommen gereinigtem Holzessig bereitet worden, das hieraus abgeschiedene Edukt auch brenzlich ausfällt. Der Bleizucker wird hauptsächlich wegen der größern Wohlfeilheit ge-

wählt und nach mehreren Angaben zu nehmen vorgeschrieben; doch bei pharmaceutischen Präparaten darf die minder kostspielige Bereitungsart nicht auf Kosten der entsprechenden Reinheit und Gleichförmigkeit gewählt werden, daher mit Recht die meisten Pharmacopöen die concentrirte Essigsäure nicht aus dem Bleizucker, sondern aus essigsaurem Kali abzuscheiden vorschreiben, um eine, von metallischer Beimengung freie concentrirte Essigsäure zu erhalten. — Nach einigen Angaben soll der Bleizucker durch kohlensaures Kali, wie S. 459 näher beschrieben, zerlegt, und das so gewonnene essigsaure Kali dann weiter wie gewöhnlich benützt werden, welches Verfahren nur bedingungsweise sich vortheilhaft erweist.

Will man das kohlensaure Kali bei Darstellung der concentrirten Essigsäure ersparen, so kann man statt dessen reinen kohlensauren Kalk, und zwar 19 Unzen desselben statt 16 Unzen des ersteren nehmen, solchen wie gewöhnlich mit verdünnter Essigsäure neutralisiren, die essigsaure kalkhaltige Flüssigkeit bis auf etwa 42 Unzen Rückstand abdampfen, selber dann 10 Unzen trockenes (wasserfreies S. 583) schwefelsaures Natron, darauf die Mischung von Vitriolöl und Wasser, wie angegeben, zusetzen, und wie gewöhnlich bis zur Trockenheit destilliren, wo die wasserhaltige Essigsäure ruhig, ohne Aufstoßen überdestillirt, was jedoch nicht der Fall, wenn essigsaurer Kalk allein, d. i. ohne besagten Zusatz mit oben angegebener schwefelsäurehaltigen Mischung destillirt wird. Daß auch das durch Glühen des schwefelsauren Kali (S. 470) erhaltene Kaliumsulfurid mit verdünnter Essigsäure zersetzt, dann die Flüssigkeit abgedampft u. s. w. unter den gehörigen Vorsichten auf das in Rede stehende Präparat benützt werden kann, ergibt sich aus der Natur der Sache.

Die concentrirte Essigsäure bildet gleichfalls eine farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und stark saurem Geschmacke, zeigt ein spec. Gewicht von 1,030 — 1,035, läßt sich ohne Rückstand verflüchtigen und mit Weingeist ohne Trübung mischen.

Fehlerhaft ist selbe, wenn sie schwefelig oder brenzlich riecht, nach der Verdünnung mit gleichen Theilen destillirtem Wasser essigsaures Silberoxyd: Salzsäure, essigsaurer Barit: Schwefelsäure und Schwefelwasserstoffflüssigkeit: Metalle oder

auch durch Abscheidung von Schwefel: schwefelige Säure anzeigt.

Dieselbe wird selten für sich als Arzneimittel, sondern zur Darstellung anderer Präparate verwendet.

Sonst ist noch officinell:

Acidum aceticum purum,

Acetum radicale, Acidum aceti, reine Essigsäure, Radikaleffig, Essigsäurehydrat.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Gepulvertes schwefelsaures Kali 1 Pfd.,
werde mit einer Mischung von

Vitriolöl $\frac{1}{2}$ Pfund,

Brunnenwasser $1\frac{1}{2}$ Pfund übergossen und alles in einem Porzellangefäße bis zur Trockenheit abgedampft, das zurückbleibende Salz zerrieben, in einem Glasmörser mit: bei gelinder Wärme getrocknetem

essigsauren Natron 9 Unzen vermischt, und aus einer Glasretorte im Sandbade bis zur vollständigen Trockenheit destillirt. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird abgenommen, und in einer gut zu verschließenden Glasflasche aufbewahrt.

Zu bemerken ist; falls man das bei Darstellung der concentrirten Salpetersäure nach dem neuen Verfahren und ähnlichen Fällen als Nebenprodukt gewonnene saure schwefelsaure Kali zur Abscheidung der Essigsäure benützen will, so ist zuvor auf dessen Reinheit, und wenn dessen Zusammensetzung nicht genau bekannt, auch auf den Gehalt der, über ein Verhältniß vorhandenen Schwefelsäure Rücksicht zu nehmen; in ersterer Beziehung darf es in einem Ziegel bis zum Glühen erhitzt keine salpetrige, brenzliche oder andere fremde Dämpfe entwickeln; letztere wird aus der Quantität kohlensaurem Natron gefolgert, die nöthig ist, um eine genau gewogene Menge des sauren Salzes zu neutralisiren, wornach entweder die nöthige Menge des zu nehmenden Salzes bestimmt, oder auch die noch erforderliche Menge Schwefelsäurehydrat auf die vorgeschriebene Weise hinzuzusetzen ist, daß auf 12 Unzen schwefelsauren Kali 5 Unzen be-

sagter Säure kommen, was durch stöchiometrische Rechnung näher zu bestimmen ist; insbesondere ist auch der Wassergehalt des Salzes zu berücksichtigen.

Nachdem das gehörig beschaffene saure schwefelsaure Kali möglichst fein zerrieben, und mit dem besonders gleichfalls fein zerriebenen, früherhin durch Austrocknen an einem warmen Orte oder Schmelzen von dem größten Antheile des Krystallwassers befreiten (Kochsalzfreiem) essigsauren Natron vermengt worden, bringt man dieses Gemenge in eine tubulirte oder auch mittelst eines Papiercylinders in eine untubulirte Retorte, setzt diese in ein Sandbad und verbindet solche mit einem recht trockenen Ballon, verschließt die Fugen mit Papierstreifen und nasser Blase, und beginnt dann die Destillation bei gelindem Feuer, das allmählig in dem Grade vermehrt wird, als die sich condensirende Essigsäure nur in großen Zwischenräumen abtropft, während welchem man die Vorlage sorgfältig abkühlt, oder besser gleich anfangs in eine Schüssel gelegt, mit Eis umgibt; wenn bei verstärktem Feuer nichts mehr übergeht, oder sich graue Dämpfe in der Retorte zeigen, wird die Operation unterbrochen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit, wie bei der concentrirten Essigsäure angegeben auf ihre Reinheit geprüft, nöthigenfalls über etwas Manganhypoxerhyd und zubereiteter Kohle digerirt, dann über eine geringe Quantität essigsauren Natrons rectificirt, endlich wie angegeben aufbewahrt.

Erklärung. Essigsaures Natron wird durch zweifach schwefelsaures Kali mit Hilfe der Wärme derart zersetzt, das letztbenanntes Salz an das Natron des ersteren einen Antheil Schwefelsäure abgibt, wodurch also schwefelsaures Kali entsteht und Essigsäure frei wird, die sich des vorhandenen Wassers bemächtigt, mit solchem verdampft und als Essigsäurehydrat sich condensirt; war das essigsaure Natron scharf getrocknet und auch das andere Salz wasserfrei, so erfolgt die Zersetzung des besagten Natronsalzes nicht auf die angegebene Weise, sondern es bildet sich einestheils wegen partieller Vereinigung der Essig- und Schwefelsäure eine Doppelsäure: Essigschwefelsäure, die durch weitere Erhitzung in Kohlenensäure, Wasser und schwefelige Säure zerfällt, andererseits auch wegen gleichzeitiger weiterer Zersetzung des essigsauren Natrons brenzliche Essigsäure

entsteht, mit welchen Produkten sohin, wenn nicht hinreichend Wasser vorhanden war, das sich nebstbei bildende Essigsäurehydrat verunreiniget seyn, nachdem Essigsäure nicht frei bestehen kann, woraus sich ergibt, daß die Zuthaten eine angemessene Menge Wasser enthalten müssen; war dagegen mehr von letzterem vorhanden, als zur Bildung eines Hydrates besagter Säure nöthig ist, so geht solche mit dem größern Wassergehalte zuerst, und später, nämlich bei gesteigerter Temperatur, jenes über.

Die Pharm. hamb. gibt dieselbe Vorschrift an, nur läßt sie dem Salzgemenge noch $\frac{1}{2}$ Unze schwarzes Manganoryd in der früher schon angedeuteten Absicht zumischen, sonst wie angegeben destilliren. — In vielen Pharmacopöen ist dieses Präparat gar nicht aufgenommen, während es andere, wie die Pharm. boruss., badens. etc., aus dem getrockneten oder kry- stallisirten Bleizucker mit Vitriolöl allein, oder unter gleichzeitigem Zusatz von $\frac{1}{3}$ Wasser abscheiden lassen, demnach solches je nach dem Verfahren auch mehr Wasser enthalten wird, als zur Bildung des Hydrates nothwendig. Sonst läßt sich zweckgemäß Radikaleessig nachstehender Weise bereiten.

In eine geräumige tabulirte, im Sandbade befindliche, mit dem kalt zu erhaltenden Ballon in Communication gesetzte Retorte bringe man 6 Theile durch Kochen in einem Porzellengefäße von salpetriger Säure und anderen flüchtigen Stoffen befreites Vitriolöl mit der Vorsicht, daß die Wände und der Hals derselben nicht verunreiniget werde; dann trägt man in abgetheilten Portionen in der Wärme oder durch Schmelzen getrocknetes reines essigsaures Natron 10 Theile ein, schließt aber jedesmal den Tubulus schnell und gut; wenn auf diese Weise alles Salz hinzugesetzt worden, gibt ganz gelindes, nur mäßig verstärktes Feuer und destillirt bis fast zur Trockenheit, welches Destillat über $\frac{1}{16}$ des Gewichtes schwarzes Manganoryd rektificirt wird, das nun sich als reines Essigsäurehydrat erweist, und bezüglich der Darstellungsweise vor der gewöhnlichen Vereitungsmethode den Vorzug hat, daß es nicht leicht brenzlich ausfällt und minder hohe Temperatur zur Abscheidung bedarf.

Was die chemische Constitution des sogenannten Radikaleessigs betrifft, so besteht er im wasserfreien Zustande aus 1 Atom Carbon, 3 Atomen Wasserstoff und 3 Atomen Sauerstoff, wozu noch

1 Atom Wasser im Hydratzustande hinzukommt; nach Liebig's theoretischer Ansicht bilden die 4 Atome Carbon und 3 Atome Wasserstoff ein besonderes Radical, Acetyl genannt, dieses gibt mit 3 Atomen Sauerstoff die Acetyl- d. i. Essigsäure, welche, wie gesagt, zu ihrem Bestehen 1 Atom Wasser von 14,8 pCt. oder eine Basis benöthiget.

Das Essigsäurehydrat bildet eine farblose klare Flüssigkeit, die einen durchdringend sauren Geruch und einen scharf sauren, fast äßenden Geschmack besitzt, indem es auf die Zunge oder an die Lippen, so wie auch auf die Haut gebracht, dieselben weiß macht, das spec. Gewicht ist 1,063; mit Wasser läßt sich solches mischen, und zwar bis zu jenem Punkte, wo die Mischung 3 Atome oder 22,8 pCt. desselben enthält, unter Verminderung des Volumens, und daraus folgender Vermehrung des spec. Gewichtes, welches demnach 1,079 beträgt; ein größerer Wasserzusatz vermindert dagegen wieder das spec. Gewicht, so daß es auch eine wasserhältige Säure von 1,063 gibt, die aber nur 43 pCt. wasserfreie Essigsäure oder 50 pCt. des Hydrates enthält, auch mit Weingeist und Aether ist sie in jedem Verhältnisse mischbar, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, gesteht bei niederer Temperatur zu einer, aus glänzenden durchsichtigen Blättchen bestehenden krystallinischen Masse, weshalb solches auch Eisessig (Acetum glaciale) genannt wird; siedet bei + 96° R., läßt sich unverändert überdestilliren, wie auch der Dampf entzündlich ist und mit bläulicher Flamme verbrennt; sonst hat diese Säure noch die merkwürdige Eigenschaft, ätherische Oele, Kampfer, Harze ic. aufzulösen.

Die gehörige Beschaffenheit dieses Präparates ergibt sich aus der klaren wasserhellen Beschaffenheit, dem entsprechenden spec. Gewichte, der Bildung von Krystallen unter 0° R.; ferner darf es nicht schwefelig oder brenzlich riechen, mit der doppelten Menge destillirten Wassers vermischt, durch Barit- und Silberacetat, dann durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit nicht getrübt werden, endlich ohne Rückstand sich verflüchtigen lassen. — Sollte solches aus der früher angegebenen Ursache Salpetersäure enthalten, so erkennt man dieses derart, daß man einige Tropfen schwefelsaure Indigoauflösung zusetzt und erhitzt, welche durch jene gelb gefärbt wird.

Man gebraucht das Essigsäurehydrat als Riechmittel bei Ohnmachten und Schwindel, nicht minder zur schnellern Wirkung der Sinapismen, wozu die Haut zuerst mit Essigsäure bestrichen wird, ferner zur Vertreibung von Warzen, Condylomen und Hühneraugen, als Narkotikum der Wunden von wuthverdächtigen Thieren, endlich um den Schmerz bei Hospitalbrand u. zu mäßigen.

Als Riechmittel wird das Essigsäurehydrat in Verbindung mit aromatischen Substanzen gebraucht, wozu die Pharm. bo-russ. und hamb. nachstehende Vorschrift gibt:

a) Acidum aceticum aromaticum (Roosii),

Acetum radicale aromaticum, aromatische Essigsäure.

Rp. Essigsäurehydrat 1 Unze,
Gewürznelkenöl 1 Drachme,
Lavendelöl,
Citronenöl aa 2 Scrupel,
Bergamottenöl,
Thymianöl aa 1 Scrupel,
Zimtkassienöl 10 Tropfen werden gemischt,

daß eine klare gelbbraunliche Flüssigkeit entsteht.

b) Acidum aceticum aromatico-camphoratum,

Acetum radicale aromaticum camphoratum, kampferhältige aromatische Essigsäure.

Rp. Kampfer $\frac{1}{2}$ Drachme,
Gewürznelkenöl 20 Tropfen,
Citronenöl 10 Tropfen werden in 4 Unzen
Essigsäure aufgelöst, die Solution sey gelblich

und klar.

Sonst wird noch unter besondern Namen angewendet:

c) Acidum aceticum concent. camphoratum,

kampferhältige concentrirte Essigsäure.

Rp. Kampfer 1 Theil, werde mit etwas Weingeist abgerieben, dann mit Hilfe der Wärme in 50 Theilen concentrirter Essigsäure aufgelöst.

d) Acidum aceticum odoratum,

Acetum odoriferum anglicum, englischer Riechessig.

Rp. Radikaleffig 1 Unze,

Kampfer 10 Gran,

Gewürznelkenöl 24 Tropfen,

Bergamottöl 16 Tropfen,

Citronen- und Lavendelöl aa 10 Tropfen

werden gemischt.

e) Sal Westendorffii,

Westendorfs Riechsalz.

Rp. Kryallisirtes essigsaures Natron q. v. werde zu einem gröblichen Pulver zerrieben in ein Fläschchen gebracht, einige Tropfen Vitriolöl zugesetzt und mit einem Glasstöpsel verschlossen, wo, wenn solcher entfernt, natürlich Essigdämpfe entweichen. — Von analoger Beschaffenheit und zu gleichem Gebrauch bestimmt, ist das

Sal essentielle acetici,

welches erhalten wird, wenn man

zerfallenes essigsaures Natron 2 Theile mit gepulvertem zweifach schwefelsaurem Kalis 3 Theile schnell mengt und in ein Glasfläschchen bringt, das dann wohl verstopft wird, aus welchem sich ganz langsam Essigdämpfe entwickeln, daher als Vapor aceticus gebraucht wird.

Früher hatte man essigsaures Kupferoxyd so wie Bleizucker für sich einer Destillation unterworfen, und die Essigsäure, dann Essiggeist (Aceton) enthaltende Flüssigkeit im ersteren Falle Spiritus aeruginis s. veneris, Kupferspiritus, im anderen aber Spiritus saturni, Bleigeist genannt, welche Produkte gegenwärtig nicht mehr arzneilich angewendet, daher hier nicht näher erörtert werden; dagegen kommt zu erläutern:

Acidum ligni pyro-oleosum,

Acidum pyro-lignicum s. pyro-xylicum, Acidum pyro-aceticum, Acetum lignorum empyreumaticum, Acetum lignicum; Holzeffig, brenzliche Holzsäure, empyreumatischer Holzgeist.

Dieses Produkt der trockenen Destillation des Holzes und anderer stickstofffreien — oder solchen nur in geringer Quantität enthaltender — organischer Substanzen wird vorschriftsmäßig nachstehender Weise dargestellt.

Eine beliebige Menge kleinzerschnittenes Holz werde aus einer beschlagenen gläsernen oder auch eisernen Retorte nach angelegter unverfitteter Vorlage bei einem bis zum Glühen verstärkten Feuer destillirt; die erhaltene Flüssigkeit von dem empyreumatischen Oele mittelst Filtriren durch naß gemachtes Papier getrennt und dann in Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Unter den verschiedenen Holzarten wendet man am besten Buchen, Ahorn, Linde oder Eiche an, die man in ganz kleine würfelige Stücke zerschneidet, oder auch Sägespäne derselben anwendet, die man zuvor auf einen heißen Ofen zc. ausgebreitet stark austrocknet, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, mit solchen füllt man noch warm, wie angegeben, eine geräumige gut beschlagene gläserne, steingutene, oder auch eiserne untubulirte Retorte, so weit möglich an, stellt diese auf einen eisernen, auf einen gut ziehenden Ofen passenden Ring, verstreicht die Fugen zwischen beiden mit Lehm, verlängert den Retortenhals mit einem Vorstoß, welchen man mit einem tubulirten Ballon, der leer bleibt, dann mit einer dreihalsigen und einer zweihalsigen Flasche in Verbindung setzt; und zwar den Ballon mit der ersten Flasche durch ein gleichschenkeliges, diese mit der zweiten Flasche durch ein ungleichschenkliches Rohr, dessen längerer Schenkel in letztere zu stehen kommt; in den dritten Hals der ersten Flasche befestiget man das Sicherheitsrohr, wie auch in selbe zu dessen Eintauchung etwas Wasser kommt; in die zweite Flasche kommt dagegen so viel Wasser, daß die Verbindungsröhre ziemlich tief darinnen eingetaucht sich befindet; die zweite Mündung derselben bleibt offen. Die Fugen zwischen der Retorte und dem Vorstoße werden mit einem, aus gebranntem Gips und Wasser bestehenden Brei, die übrigen aber mit einem aus gestiebter Asche, Leinsamenmehl und Wasser angestossenen Kitt sorgfältig vermacht, dann, wenn solcher getrocknet ist, die Destillation bei einem nach und nach bis zum Glühen des untern Theiles der Retorte verstärkten Feuer vorgenommen, die beendet ist, wenn das Wasser in der Sicherheitsröhre nicht mehr in

die Höhe steigt, und das Glucken in der letzten Flasche ganz aufhört, folglich nichts mehr dampf- und gasförmiges übergeht, wornach man auch gleich die Verkittung der letzten Flasche lockert und das Verbindungsrohr aus der Flüssigkeit herauszieht. Nachdem Alles erkaltet ist, wird der Apparat auseinander genommen, der Inhalt des Ballons und der ersten Flasche zusammengegossen, dann die Trennung der öligen von der wässerigen Schichte derart bewirkt, daß man solche auf ein, in einem Glastrichter befindliches, mit Wasser vollkommen benetztes Filtrum von Fließpapier gießt, die durchgegangene Flüssigkeit alsobald in mehrere kleine Flaschen vertheilt, diese wohl vermacht an einem kühlen dunklen Orte aufbewahrt. — Das auf dem Filtrum bleibende ölige Fluidum wird besonders aufbewahrt und gelegentlich auf Kreosot — von welchem späterhin das Nähere vorkommt — benützt.

Die Reinigung des Apparates muß mit Natriumkalilauge und Asche vorgenommen werden, um alle anhängenden übelriechenden Theile aufzulösen und zu entfernen.

Erklärung. Das Holz enthält als organisches Produkt und vorzüglichsten Bestandtheil vegetabilischen Faserstoff, außerdem gummige, harzige, extractive und andere Stoffe, worunter auch Salze, die theils unverändert, theils die Basen derselben zurückbleiben, wenn man solches dem vollständigen Verbrennungsprozesse unterwirft; die chemischen Elemente desselben bestehen hauptsächlich in Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und zum Theil auch Stickstoff; wird demnach solches einer trockenen Destillation unterworfen, so werden die bezeichneten Grundstoffe veranlaßt, sich in mehreren anderweitigen Verhältnissen zu vereinigen und so eine Reihe eigenthümlicher — zum Theil von dem Grade der angewendeten Hitze, zum Theil von der Beschaffenheit des Holzes quantitativ, so wie selbst qualitativ abweichender — Verbindungen zu bilden, die theils gasförmig entweichen, theils als ein wässeriges und öliges, gegen Ende der Operation dieser werdendes Fluidum in den Vorlagen sich condensiren, während in der Retorte, wenn nichts Flüchtigtes mehr entweicht, eine schwarze Substanz: Kohle genannt, im Rückstande bleibt.

Die sich entwickelnden gasförmigen Produkte bestehen in gekohltem Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche

jedoch einen Antheil der nachbenannten Stoffe mit sich führen, deswegen einen eigenthümlich brenzlichen Geruch besitzen und es nothwendig machen, daß die Operation in einem abgeforderten Lokale und nicht im gewöhnlichen Laboratorium vorgenommen werde, da sonst viele Gegenstände, mit welchen das Gas in Berührung kommt, solches gleichsam absorbiren, und dann nach demselben riechen *rc.* — Um das Gas mehr von den mitführenden Substanzen zu befreien, läßt man es, wie angegeben, durch Wasser streichen, woraus sich der Zweck der zweiten Flasche ergibt, wie auch daß deren Inhalt wegzugießen sey; die erste Flasche dient dagegen, um den im Ballon (welcher während der Operation gleichfalls kühl zu erhalten ist) nicht verdichteten Dämpfen Gelegenheit darzubieten, sich allhier zu condensiren.

Das ölig- mehr oder weniger harzige *) Destillationsprodukt (Brandöl und Brandharz) besteht den neuern Untersuchungen gemäß aus mehreren näheren, durch ein umständliches (im vierten Hefte des Neuesten der Pharmacie, S. 24, so wie im Handbuche der populären Chemie, 2. Bd., S. 765, beschriebenes) Verfahren isolirt darstellbaren Bestandtheile, die hier nur namentlich angeführt werden können; diese sind: Kreosot, Eupion, Kapnomor, Pikamar, Pittakal, Paraffin, eine besondere leicht oxydable Substanz: Cedriret genannt, einen färbenden (moderartigen) Stoff, Chrysen und Pyren — zuweilen auch etwas Naphthalin — Pyroxanthin und Brandharz, vielleicht auch noch andere unter besondern Umständen sich bildende, aber bisher noch nicht isolirt dargestellte oder unvollständig gekannte Produkte (man sehe obgedachtes vierte Hest, S. 40).

Der wässerige Antheil des Hauptdestillationsproduktes oder der sogenannte Holzessig dagegen besteht aus Essigsäure in Wasser aufgelöst, ferner eine flüchtige Substanz Holzgeiß oder Methylorydhydrat (4. Hest, S. 17) zum Theil frei, zum Theile an Essigsäure gebunden (essigsaures Methyloryd), dann einem zweiten mehr ätherischen Stoff: Mesit genannt, und mit diesen Brandöl, Brandharz, ein eigenthümlich extrak-

*) Von harzreichen Holzarten ist nämlich es mehr dickflüssig, wie überhaupt im spätern Verlaufe der Operation solches von zäher Beschaffenheit übergeht und den Theer darstellt.

tiver Stoff: Brandextrakt, von braungelber Farbe und sehr unangenehmen Geschmack, endlich wenn das Holz Stickstoff enthielt, auch essigsäures, zuweilen auch blausaures Ammoniak (welches jedoch im alten Holzessig nicht mehr angetroffen wird). dann die dem Thieröle eigenthümlichen Substanzen. 1 Pfund trockenes Holz liefert bei 14 Loth Holzessig und etwa 2 — 2½ Loth brenzlichen Oeles.

Der Holzessig bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die einen brenzlich-sauren Geruch und gleichen unangenehmen Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,030 bis 1,050 besitzt. sich mit Wasser und Weingeist mischen läßt, unter Einfluß der Luft (daher auch in halbvollen Gefäßen) sich trübt, dunkler wird, an der Oberfläche etwas Brandöl absondert, wie sich auch ein braunes Häutchen an die Wände der Gefäße absetzt; einer Destillation unterworfen, gehen zuerst die beiden flüchtigen Stoffe, dann wässerige Essigsäure in Verbindung mit einem Antheil des Brandöles, aber nur sehr wenig vom Brandharze über, daher solches an Essigsäure gebunden nebst Brandextrakt u. je nach dem Punkte, bis zu welchem die Destillation fortgesetzt worden, im Rückstande bleibt. — Unterbricht man demnach die Destillation, wenn die Hälfte des Fluidums übergegangen ist, so scheidet sich aus dem Rückstande eine ziemliche Menge Del ab.

Das erhaltene Destillat heißt nun rektificirter Holzessig (*Acidum pyro-lignicum rectificatum*), und wird nach Angabe mehrerer Pharmacopöen erhalten, wenn man den im Handel vorkommenden rohen Holzessig (*Acidum pyro-lignicum erudum*) aus einer Glasretorte mit angelegter Vorlage bei gelindem Feuer einer Destillation unterwirft, bis $\frac{3}{4}$ desselben übergegangen sind; selber bildet eine bräunlich gelbe, klare Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch des obbeschriebenen Präparates im mindern Grade, wie auch ein geringeres specifisches Gewicht, nämlich von 0,997 bis 1,010 besitzt, mit der Zeit an der Luft auch dunkler wird, und ein Häutchen absetzt, aber sich vollständiger überdestilliren läßt, jedoch durch Destillation allein keine reine wasserhältige Essigsäure liefert, die nur erhalten wird, wenn man gleichzeitig solche Substanzen anwendet, welche die übrigen Bestandtheile theils aufnehmen, theils zurückhalten oder wesentlich verändern, wie in der pharmaceutischen Chemie S. 1041 u. f. f. umständlich angegeben.

Nachdem der gereinigte Holzessig sich durch einen geringern Gehalt an Essigsäure (und essigsaurem Ammoniak) und vorzugsweise kreosothältigem Brandöle, dagegen durch einen größern Gehalt an den benannten flüchtigen Bestandtheilen, wenn für deren vollständige Condensation durch sorgfältiges Abkühlen der Vorlage und nicht übereilte Destillation Sorge getragen, unterscheidet; so ist es begreiflich, daß dessen medicinische Wirkung abweichend seyn muß, und daß, wenn nicht ausdrücklich rectificirter Holzessig verordnet wird, nur das officinelle (nicht gereinigte) Präparat zu verabsolgen ist, das, um von dessen entsprechender Beschaffenheit versichert zu seyn, selbst dargestellt und nicht ohne alle Rücksicht gekauft werden soll, da der käufliche Holzessig häufig bedeutend wasserhältig, unrein, durch Einfluß der Luft wesentlich verändert oder sonst mangelhaft, ja selbst ganz aus Essig und brenzlichem Thieröle nachgeahmt seyn kann.

1 Loth desselben soll wenigstens 30 Gran kohlen-saures Kali zu neutralisiren vermögen; ist er stark essigsäurehältig, so neutralisirt er bis 50 Gran des letzteren.

Wegen der heftigen Wirkung des Holzessigs auf den Organismus (man sehe *Verres*, die Holz-säure und ihren Werth, Wien 1823) wird sie nur in verdünntem Zustande in geringen Gaben — nach vielen Autoren nur im gereinigten Zustande — innerlich, dagegen häufiger gegen faulige und krebsartige Geschwüre in Form von Umschlägen, Charpie darin eingetaucht, als Pinselsaft, so wie gegen cariöse Zähne als Zusatz zu Mundwässern, beim Brand, Kopfgrind u. dgl. gebraucht, welche antiseptischen Wirkungen größtentheils dem Kreosotgehalte zuzuschreiben sind. Man sehe *Kieck*, die neuern Arzneimittel, S. 18.

2. Acidum benzoicum.

Acidum benzoës, Flores benzoës. Sal essentielle benzoës, Benzoesäure, Benzoeblumen, wesentliches Benzoesalz.

Diese in mehreren vegetabilischen Produkten, als des Peruw und Solubalsams, der Benzoe, Storax, Drachenblut u. dgl. schon gebildet vorkommende und durch Einwirkung der Luft auf Bittermandel- und andere blausäurehaltige Oele hervorgehende Säure wird nach Angabe der österreichischen Pharmacopöe vom Jahre 1794 nachstehender Weise bereitet.

Benzoë eine beliebige Menge, werde in einen irdenen glastirten Topf gebracht, darauf ein Papier- oder irdener Kegel gesetzt, dann bei gelinder Wärme, wobei das Harz schmilzt, sublimirt; die im Kegel abgesetzten weißen Bsumen öfters herausgenommen und die Operation unterbrochen, wenn solche bräunlich zu werden beginnen. Nach dem Erkalten wird der im Topfe befindliche Rückstand zu Pulver zerrieben, in eine Glasretorte gebracht und im Sandbade desillirt, bis kein Sublimat und kein Del sich mehr entwickelt, wornach man jenen in heißem Wasser auflöset, die Solution filtrirt, um das abgeschiedene Del abzufondern, und sie dem Erkalten überläßt; die gebildeten und so auch die auf erstem Wege erhaltenen Krystalle können mit Zusatz von etwas Kohlenpulver durch eine neuerliche Sublimation weißer erhalten, dann, und so auch das erhaltene Del besonders aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Die Benzoesäure bereitet man sich nach Mohr zweckgemäß nachstehender Weise: Gröblich gepulverte Benzoë wird in einem irdenen niedern Topfe oder in einer Schale von Eisenblech, deren Seitenwand nicht über 2 Zoll hoch, aber 8 — 9 Zoll weit ist, allein oder mit gleichen Theilen reinem Sand vermengt, ausgebreitet; auf die Mündung spannt man eine Scheibe lockeres Fließpapier, in das man mit einer Nadel eine Anzahl Stiche gemacht hat, und klebt es mit Kleister an den Rand fest an; dann nimmt man einen halben Bogen starkes Packpapier, formt solchen der Breite nach durch Zusammenpappen zu einem, auf den Rand obigen Topfes oder Schale genau passenden Zylinder, und klebt oben gleichfalls einen Deckel auf, so daß solcher dadurch geschlossen wird, stülpt solchen *) auf vorerwähnte Vorrichtung, daß er etwas über den Rand derselben herabreicht, und bindet ihn an solche mittelst Bindfaden fest; nun stellt man den Topf oder Schale auf ein Blech, das über einem Windofen oder über einem Dreifuß angebracht ist, umgibt solche mit einer Schichte Sand und gibt, nachdem man noch einen zweiten etwas weitem Papierhut aufgestülpt und befestiget hat, schwaches, gehörig regulirtes, nur zuletzt verstärktes Kohlenfeuer, das man 3 — 4 Stunden lang gleichförmig unter-

*) Nach der Pharm. gallic. wird ein thönerner, nicht glastirter Tonischer Topf aufgekittet.

hält, dann Alles erkalten läßt; der (innere) Papierzylinder wird sodann, schief geneigt, abgeschnitten, die innerhalb desselben befindlichen Blumen mit einem Federbart zusammengekehrt und in Glasgefäßen wohl vermacht aufbewahrt.

Will man die Operation aus einer Retorte vornehmen, so darf diese keine birnförmige, sondern mehr kugelige Form, dann einen weiten kurzen Hals haben; nachdem in selbe das gepulverte Benzoeharz gebracht, wird solche in ein Sandbad gestellt, ein, während der Operation kühl zu erhaltender Ballon angelegt, und nun die Erhizung vorsichtig, bis zuletzt der Retorteninhalt schmilzt, vorgenommen; wird solche unterbrochen, wenn bei dieser Temperatur keine weißen Dämpfe mehr übergehen, die Vorlage gewechselt, nachdem man auch die in der Retorte befindlichen Nadeln mit einer Feder herausgekehrt hat, und die Hitze gesteigert, bis keine Dämpfe mehr übergehen. so bekommt man noch eine Quantität braungelbe, mehr zusammengebackene Säure, Del und saures Wasser, das, und so auch jenes, welches sich in der früheren Vorlage angesammelt hat, durch Filtriren und Abdampfen eine Quantität Benzoesäure liefert, die, nicht minder jene, welche durch Eingießen von heißem Wasser im Ballon, bis sich aller Sublimat aufgelöst hat, darauf folgendes Filtriren der Flüssigkeit und Ueberlassen der Ablagerung von Krystallen erhalten wird, durch Umkrystallisiren oder auch durch Sublimation in einem weiten und hohen Medicinglase, wie angegeben, oder in einem Kolben mit kurzem und weitem Halse, auf welchen man einen ziemlich langen, oben geschlossenen Papierzylinder aufgestülpt und fest gebunden, wie auch mit Kleister bis auf eine kleine Oeffnung angefittet hat, gereinigt werden kann.

Erklärung. Die Benzoe enthält je nach ihrer Qualität einen abweichenden Gehalt an eigenthümlicher Säure, welcher in den mandelartigen Stücken bis 20 pCt. beträgt, außer dem ätherisches Del und Harz (man sehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 559); da die besagte Säure flüchtig, so wird solche je nach dem Grade der angewendeten Hitze verflüchtigt, bildet Dämpfe, die sich an kältere Körper in Krystallform condensiren, und zwar anfangs rein, später mit um so mehr angenehm riechendem Del, das weiterhin auch immer stärker empyreumatisch, je höher die Temperatur gesteigert wird, demnach die Operation

aus einer Retorte vorgenommen, sich Del, wie auch eine bräunliche aromatische säurehaltige Flüssigkeit in der Vorlage condensirt, während, wenn man, wie angegeben, auf den Topf oder die Schale, worin die Erhizung des Harzes vorgenommen, einen Papierhut aufsetzt, von selben das überschüssige Del und die Feuchtigkeit (jedoch mit letzterer ein Theil der Säure, die man, wenn man mit größern Quantitäten arbeitet, durch Auslaugen desselben gewinnen kann) eingesaugt wird; der zweite Zylinder verhindert die Entweichung der durch das Papier durchgedrungenen, den Arbeiter durch einen Reiz zum Husten belästigenden Dämpfe, daher in demselben dann auch ein Antheil Säure condensirt sich vorfindet. Insbesondere hat das über den Rand des Gefäßes gespannte durchgestochene Fließpapier den Zweck, den Dämpfen zwar Durchgang zu gestatten, aber das Zurückfallen der sublimirten Säure zu verhindern, die sonst auch reiner ausfällt, denn ohne solches wird die später sich verflüchtigende Säure aus der angegebenen Ursache immer bräuner, was nöthig macht, daß der Papierzylinder gewechselt werde, was nicht ohne einigen Verlust des Eduktes geschehen kann.

Wenn die Erhizung der Benzoe nicht weiter als zum Schmelzen geschieht, so wird auch nur 4 — 6 pCt. Säure gewonnen; nimmt man die Operation dann weiter in einer Retorte, wie angegeben vor, so bekommt man nebst den andern Pro- und Edukten 12 — 14 pCt. Säure, wenn anders das Harz von guter Beschaffenheit war, die aber wegen der stark brenzlichen und gefärbten Beschaffenheit auf die beschriebene Weise gereinigt werden muß; — der Rückstand von der mäßigen Erhizung der Benzoe wird noch zu Räucherkerzchen, nicht aber jener verwendet, wenn solcher einer stark gesteigerten Temperatur ausgesetzt worden. Mengt man die gepulverte Benzoe mit etwas Sand, so verhindert dieser das alsobaldige Zusammenbacken, und bewirkt dadurch eine mehr gleichförmige Erhizung so wie Entwicklung der Säure; jedoch kann der Rückstand nicht weiter benützt werden.

Von dieser Bereitungsart der Benzoesäure durch Sublimation, welche nach der Pharm. saxon., slesv. hols., würt. u. m. a. beibehalten worden, sind andere Pharmacopöen ganz abgegangen, indem sie solche auf nassem Wege darstellen lassen;

Präparatenkunde.

allein es ist außer Zweifel gestellt, daß das auf selbem erhaltene Präparat, wie sich der Verfasser schon im 2. Hefte, S. 10, des Neuesten aus dem Umfange der Pharmacie hierüber ausgesprochen, nicht dieselbe medicinische Wirkung hat, wie nach der zuerst angegebenen Methode, welche durch den Gehalt an eigenthümlichem Oele bedingt ist, denn die von solchem gänzlich befreite, folglich völlig geruchlose Säure haben Aerzte nicht übereinstimmend wirksam gefunden mit den Angaben älterer Werke, nach welchen sie in mehreren Fällen ausgezeichnete Dienste leisten soll, weßhalb auch die Darstellungsweise der Pharm. boruss.; havar., hass. etc. nicht weiter berücksichtigt, sondern auf das Lehrbuch der Pharmacie, 2. Band, S. 1015 verwiesen, und nur nachstehendes Verfahren noch beschrieben wird, nach welchem man die größte Ausbeute, nämlich 16 — 18 pCt. von entsprechender Beschaffenheit, obgleich mit größerer Umständlichkeit und Kosten erhält; diesem gemäß bereitet man sich aus 1 Theil Benzoeharz und 3 Theilen höchstrectificirtem Weingeist eine Tinktur, welche man vom ungelöst gebliebenen Antheile des erstern klar absondert, und solchen nochmal mit 1 Theil desselben Weingeistes extrahirt; zu der vereinigten Solution setzt man unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe nach und nach eine in 8 Theilen destillirtem Wasser bereitete und mit 2 Theilen Weingeist versetzte Auflösung des kohlensauren Natrons, bis das milchicht gewordene Fluidum schwach alkalisch reagirt, das man dann in eine Retorte oder Vesike bringt, und den Weingeist abdestillirt; im Rückstande befindet sich Harz und eine Auflösung des benzoesauren Natrons, diese wird abgegossen, jenes mit heißem Wasser abgewaschen, um das selben anhängende Salz zu gewinnen, welche Auslaugflüssigkeit jener zugemischt, dann nachdem sie filtrirt, und auch durch gelindes Abdampfen concentrirt worden, so viel verdünnte Schwefelsäure gleichfalls unter unausgesetztem Umrühren hinzugebracht, bis diese im geringen Ueberschusse vorhanden, welche sich mit dem Natron verbindet und die Benzoesäure, aber nicht im reinen Zustande, abscheidet, weßhalb solche auf ein Filtrum gesammelt, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und in einem weiten, kurzhalstigen Kolben mit aufgestülptem Papierhute, wie früher angegeben, sublimirt wird; das abgeschiedene

Harz kann zu Räucher-mischungen, der Weingeist zur Benzoe-tinktur oder gleichem Zwecke gebraucht werden.

Die Benzoesäure bildet weiße oder gelblich gefärbte leichte biegsame, glänzende Nadeln oder kleine sechsseitige Prismen, die einen angenehmen Geruch vom Benzoeöle, so wie einen stechend säuerlich, zugleich erwärmend-fragenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in beiläufig 200 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, wie auch in Weingeist löslich sind; in der Hitze schmelzen und sich dann in Form eines weißen, zum Husten und Niesen reizenden Dampfes, der auch entzündlich ist, verflüchtigen und sublimiren lassen.

Bezüglich ihrer chemischen Constitution, so besteht sie nach Liebig aus einem besondern Radikale, Benzoyl genannt, in Verbindung mit 1 Atom Sauerstoff, und nimmt im krystallisirten Zustande 1 Atom Wasser auf; man sehe hierüber im 1. Hefte des Neuesten der Pharmacie, S. 140, dann 4. Hefte, S. 98 nach.

Die Reinheit dieser Säure ergibt sich vorzugsweise aus der gänzlichen Löslichkeit in starkem Weingeist, der vollständigen Verflüchtigung, unter Absehung von nadel-förmigen Krystallen an kältere Körper, endlich daß die Auflösung mit salpetersaurem Barit keinen Niederschlag gibt.

Die Benzoesäure wird mit Zucker und anderen Zusätzen in Krankheiten der Respirationsorgane, daher bei mehreren Arten von Husten, stockender Expektoration, Verschleimung u. dgl. mit Erfolg angewendet. Man sehe Rust's praktische Arzneimittel-lehre.

3. Acidum boracium.

Acidum boracis s. boricum, Sal sedativum Hombergi, Sal vitrioli narcoticum, Borsäure, Boraxsäure, Homberg's Sedativsalz, narkotisches Vitriolsalz.

Diese nach mehreren Pharmacopöen officinelle, in den vulkanischen Wässern Oberitaliens vorkommende (m. f. 3. Hefte des Neuesten, S. 7) Säure wird nachstehender Weise bereitet:

Gereinigte krystallisirte Borax 4 Theile werde in destillirtem kochendem Wasser 12 Theilen aufgelöst, die alsogleich filtrirte Solution in ein geräumiges Cylin-

derglas gebracht, und selber unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe

gereinigtes Vitriolöl 1 Theil, früher mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, nach und nach zugefetzt, darauf das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, ruhig stehen gelassen; die Flüssigkeit werde darauf von den gebildeten Krystallen durch ein Filtrum getrennt, durch gelindes Abdampfen bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abgedampft und wie früher dem Erkalten überlassen, welche Operation weiter vorgenommen, als sich noch schuppige Krystalle ablagern, die wie oben angegeben, gesammelt mit etwas kaltem destillirten Wasser ab gespült, darauf in der hinreichenden Menge gleichen siedendheißem Wasser aufgelöst, dem neuerlichen Ablagern der Krystalle überlassen, eben so die von selbst abgegoßene Lauge durch weiteres Verdunsten auf solche benützt, die dann auf weißes Fließpapier ausgebreitet, getrocknet werden.

Nachdem, wie S. 559 angegeben, der Borax aus Vorsäure, Natron und Krystallwasser besteht, so wird, wenn man dessen heiß bewirkten wässerigen Auflösung Schwefelsäure zusetzt, sich diese des Natrons bemächtigen und die Vorsäure mit Wasser jedoch auch mit einem Antheile Schwefelsäure verbunden, abscheiden; um diese Zerfetzung vollständig zu bewirken, muß die besagte Säure heiß unter beständigem Umrühren zugemischt werden; weil aber nach dem Erkalten der Flüssigkeit sich nicht sämtliche Vorsäure ablagert, so muß selbe durch Abdampfen concentrirt werden, wo jedoch zuletzt wieder Glaubersalz mit krystallisiren, welcher Umstand das angegebene Ausfäßen und Umkrystallisiren der Vorsäure nothwendig macht.

Da selbe aber demungeachtet etwas schwefelsäurehaltig ist, so schreibt die Pharm. boruss. vor, die abgetrennten Krystalle zu trocknen, zu glühen und dann erst das Umkrystallisiren vorzunehmen; es fragt sich aber, hat der obgleich geringe Gehalt an Schwefelsäure *) Antheil an der medicinischen Wirkung, daher ohne solchen der Erfolg nicht in den von Homberg u.

*) Nimmt man Salz- oder Salpetersäure zur Zerfetzung, so ist die abgetrennte Vorsäure rein. Man sehe pharmaceutische Chemie, S. 500.

m. a. angegebenen Fällen wahrnehmbar? Die Pharm. hamb. läßt auf 12 Unzen Borax $3\frac{3}{4}$ Unzen concentrirte Schwefelsäure nehmen und die abgeschiedenen Krystalle bloß abwaschen und trocknen.

Die krystallisirte, 3 Atome Hydrat- und eben so viel Krystallwasser enthaltende Vorsäure krystallisirt mit etwas Schwefelsäure verbunden in ziemlich großen ungefärbten glänzenden, sonst in kleinen mehr matten Schuppen oder Blättchen, die geruchlos und einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack besitzen, luftbeständig, in 20 Theilen kalten und 4 Theilen heißen, und 15 Theilen Alkohol löslich sind, der angezündet mit schön grüner Flamme verbrennt; wird die wässerige Solution gekocht, so wird mit den Dämpfen auch Säure mit fortgeführt; in der Hitze schmilzt sie, verliert dabei 21,81 pCt. Wasser, die andere Hälfte, welche im Hydratzustande vorhanden ist, aber erst beim Glühen, wo sie dann zu einem wasserhellen Glase gesteht.

Die Reinheit ergibt sich aus der vollständigen Löslichkeit in 5 — 6 Theilen höchst rectificirtem Weingeist. — Die Anwesenheit von Schwefelsäure erkennt man durch, der wässerigen Solution zugesetzten salpetersauren Barit.

Anwendung. Man hat die Vorsäure als beruhigendes Mittel bei krampfhaften Affectionen, Epilepsie, Delirien etc. gerühmt. Man sehe Bischoff's Heilmittellehre, 3. Bd., S. 40.

4. Acidum carbonicum.

Acidum aëreum, Aër fixus, Kohlenensäure, Carbonsäure, fixe Luft, mephitische Luft.

Diese Säure, welche einen Bestandtheil vieler Mineralwässer, insbesondere der Säuerlinge ausmacht, an mehrere Basen, wie an Kalk, Natron, Bittererde, Bleioxyd etc. gebunden vorkommt, und bei der Gährung, Verwesung, trockener Destillation, Verbrennen und sonstiger Zersetzung organischer Substanzen sich bildet, kommt in pharmaceutischer Beziehung behufs der Darstellung des doppelt kohlensauren Kali- und Natrons (S. 476 und S. 565) so wie anderer solche (S. 152, 481 und 551) enthaltender Flüssigkeiten, nicht minder der Bereitung sogenannter künstlicher Mineralwässer und anderer dergleichen Mischungen, so wie als unmittelbares Arzneimittel in Berücksichti-

gung, weshalb schon mehrseitig auf die nähere Erörterung derselben zu verweisen Veranlassung genommen wurde.

Kohlensäure kann bei Darstellung mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie der concentrirten Essigsäure (S. 590), des essigsauren Kali, Natrons (S. 457 und 555) und Ammoniak, des Natronphosphats (S. 575), des salzsauren Kalkes (S. 436), der Weinsäure u. m. a. als Nebenprodukt gewonnen werden, daher vorkommenden Falles auf die nachfolgend beschriebene Weise unter den erforderlichen Berücksichtigungen mit Vortheil zwei Operationen unter einem vorgenommen werden können.

Soll die Kohlensäure absichtlich entwickelt werden, so geschieht dieses am wohlfeilsten aus der gepulverten reinen Kreide, Marmor oder auch geschlemmten Kalkspath mittelst reiner verdünnter Salzsäure, und zwar derart:

In den einen Hals einer geräumigen zweihalsigen Flasche befestiget man mittelst eines genau passenden Korkstöpsels einen *Welter'schen* Trichter, oder auch eine einfache, oben trichterförmig erweiterte (oder mit einem passenden Glastrichter zu versehen) Glasröhre, welche aber bis nahe am Boden jener hinabreichen, und zur Absperrung etwa fingerhoch Wasser in solcher befindlich seyn muß; in diese Flasche selbst wird außer dem Wasser eine verhältnißmäßige Quantität gepulverte Kreide oder sonstigen kohlen-sauren Kalkes gebracht; in den zweiten Hals derselben befestiget man, je nachdem die zu entwickelnde Kohlensäure alsogleich in eine Flüssigkeit geleitet werden soll, auf gleiche Weise den kürzern Schenkel einer ungleichschenkligen Glasröhre, deren anderes Ende in die besagte Flüssigkeit reichen muß; oder falls man die in Rede stehende Säure gasförmig aufzufangen hat, so wird in den besagten zweiten Hals der *Woulfe'schen* Flasche ein  gebogenes Glasrohr befestiget, dessen freies Ende in die Oeffnung der Brücke einer pneumatischen Wanne (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, Tafel III, Fig. 12) reicht — statt welcher im Nothfalle eine Schüssel Dienste leisten kann — auf welcher eine mit Wasser gefüllte Flasche umgekehrt, d. h. die Mündung über dem Rohre gestellt wird.

Um nun die Entwicklung der Kohlensäure zu bewirken, gießt man — nach sorgfältiger Verkittung der Fugen beider

Hälfe — in verhältnißmäßigen, durch das nachgelassene Aufbrausen bedingten Zwischenräumen mittelst des besagten Trichters oder der Röhre reine verdünnte Salzsäure in die Flasche, welche mit der Kreide *ic.* zusammenkommend, sich mit dem Kälte verbindet und die Kohlensäure entwickelt; da aber dieselbe zuerst die im Apparate befindliche Luft austreibt, so ist es nothwendig, die ersten Portionen Gas nicht aufzufangen, sondern frei entweichen zu lassen, welches dann, falls es in die, auf der Brücke des pneumatischen Apparates angebrachte Flasche tritt, das in selber befindliche Wasser herausdrückt und dessen Stelle einnimmt, womit dann weiter nach Bedarf verfahren wird. — Soll jedoch das Gas für sich angewendet werden, so wird, wenn noch eine kleine Quantität Wasser in der Flasche befindlich ist, selbe von der Brücke weggeschoben, unterm Wasser mit einem genau passenden Stöpsel verschlossen, in dieser Richtung, der Hals nämlich abwärts und solcher in einen Ziegel, Wasser enthaltend, gestellt, aber nicht zu lange vorrätzig gehalten.

Da die entwickelte Kohlensäure leicht etwas von der Salzsäure mitreißt, auch von der Kreide einen besondern Geruch annimmt, so wird es häufig nöthig, solche ehe man sie auffängt zu reinigen, was derart geschieht, daß man die Gasentwicklungs- mit einer zweiten zweihalsigen Flasche etwa die Hälfte Wasser enthaltend durch ein ungleichschenkliches Rohr in Verbindung setzt, so daß der längere Schenkel tief in das Wasser hinabreicht, durch welches das aus ersterer Flasche entwickelte Gas hindurch gehen muß, also gewaschen und gereinigt wird, ehe es durch das in den zweiten Hals dieser Flasche eingefittete Rohr entweichen kann.

Sonst läßt sich mit Vortheil Kohlensäure gewinnen, wenn man (S. 155) ordinären oder auch sogenannten Malz- (Stärke-) Zucker im achtfachen Gewichte Wasser von $+ 24^{\circ}$ R. auflöst, die Auflösung nebst einigen Löffeln guter Bierhefe in eine Glasflasche bringt, welche von solcher nur etwa $\frac{3}{4}$ voll werden darf, in die Mündung derselben die ungleichschenkliche Röhre oder das Gasentbindungrohr, wie früher angegeben, befestiget, so wie auch die Fugen gut verkittet, dann die Flasche an einen warmen Ort gestellt, der Gährung überläßt, während welcher reichlich Kohlensäure entwickelt, die um die mitgerissene Alko-

holtheile abzuscheiden gleichfalls, wie oben angegeben, durch Wasser in einer zweiten Flasche befindlich, hindurch geleitet, gereinigt, die gegohrene Flüssigkeit aber in offenen Gefäßen an einem warmen Orte stehen gelassen, auf guten, zu pharmaceutischen Zwecken geeigneten Essig benützt werden kann.

Die Kohlensäure im isolirten Zustande bildet ein farbloses Gas, das jedoch durch starke Compression in liquiden, und durch ein eigenes Verfahren (populäre Chemie, S. 411) in den festen Zustand übergeht, einen schwach stechenden Geruch und gleichen säuerlichen Geschmack besitzt; $1\frac{1}{2}$ Mal dichter, als die atmosphärische Luft, zum Athmen und Verbrennen untauglich, auch nicht selbst brennbar ist; vom Wasser wird, je nach dessen Temperatur, durch einfache Absorption ein gleiches Volumen, oder auch durch mehr Compression einige Raumtheile, so auch von anderen Flüssigkeiten aufgenommen, das mit mehreren Basen durch andere Säuren leicht zersehbare Verbindungen eingeht.

Die gasförmige Kohlensäure wird mit atmosphärischer Luft gemengt unter den gehörigen Vorsichten zum Einathmen in mehreren Arten Phthisis angewendet, zu welchem Zwecke man solche in die Zimmer, worinnen die Lungenkranken sich aufhalten, bis zu einem gewissen Grade ausströmen läßt, oder auch als Gasbad in den angegebenen, wie auch in Hautkrankheiten, rheumatischen Leiden &c. angewendet, wozu ein eigener Kasten nöthig, in welchen der Kranke sich stellt, aber der Kopf außer diesem sich befindet, wie auch sonst das unmittelbare Einathmen des Gases verhindert werden muß (man sehe Vogt, Pharmacodynamik, 2. Bd., S. 35), und zu diesem Zwecke besagte Säure unmittelbar aus Kreide &c. entwickelt, oder das früher in Flaschen (S. 615) gesammelte Gas ausströmen läßt, das man beschleuniget, wenn in solche Wasser gegossen, oder durch eine Vorrichtung eingeleitet wird, welches die in solcher befindliche gasförmige Kohlensäure austreibt.

Daß Kohlensäure im Momente des Freiwerdens aus salzigen Verbindungen medicinische Anwendung findet, ist schon S. 480, 521 und 569 bemerkt, insbesondere mehrere Magistralformeln unter der Rubrik: kohlensaures Eisenorydul, kohlensaures Kali, Natron und Bittererde angegeben worden, in

welcher Kohlensäure demnach den Hauptbestandtheil ausmacht; eine nur aus Kohlensäure und Wasser bestehende Flüssigkeit ist unter der Bezeichnung:

Aqua carbonica s. carbonata,

Aqua aërata, Aqua acidula simplex, Aqua acidi carbonici, ein faches Sauerwasser, Kohlensäurewasser, nach mehreren Pharmacopöen officinell, die entweder derart erhalten wird, daß man Kohlensäure in eine, auf die Brücke der pneumatischen Wanne umgekehrt gestellte, durch Auskochen von aller Luft befreites, dann wieder möglichst erkaltetes Wasser enthaltende Flasche ganz langsam *) eintreten läßt; von Zeit zu Zeit wird die Flasche abgenommen, die Mündung derselben mit der flachen

*) Um die Entwicklung der Kohlensäure der stattfindenden Absorbirung gemäß zu reguliren, wendet man nach Mohr eine Vorrichtung an, die nach dem Principe der Döbereiner'schen Zündmaschine eingerichtet ist, nämlich in ein weites Cylinderglas stellt man umgekehrt eine Porzellanschale oder einen angemessenen großen Glasmörser, auf welchen man ein Stück weißen Marmor, Kreide &c. legt, dann so viel verdünnte Salzsäure eingießt, daß diese durch Einwirkung auf das Kalkearbonat Kohlensäure entwickelt; in besagtes Glasgefäß senkt man ferner eine Priestley'sche Glasglocke — oder was dasselbe ist, eine Flasche, deren Boden abgesprengt, im Hals aber in einen Kork das (wo möglich mit einem Hahn in Verbindung stehende) Gasleitungsrohr befestiget enthält — jedoch so, daß zwischen beiden Vorrichtungen ein Zwischenraum von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll bleibt; wenn nun durch Einwirkung der verdünnten Salz- oder einer andern Säure Kohlensäuregas entwickelt wird, so sammelt sich dieses innerhalb der, den Gasbehälter bildenden Glocke oder Flasche an, und kann mittelst des Hahnes beliebig entwickelt werden; tritt nun solches in die mit Wasser gefüllte Flasche und wird nicht absorbirt, so findet ein Rückdruck des Gases auf die in der vorbeschriebenen Vorrichtung befindliche Säure Statt, diese steigt in den obgedachten Zwischenraum in die Höhe, und kommt so außer Berührung mit dem kohlensauren Kalke; wird jedoch solches allmählig absorbirt, so läßt auch der Druck nach, die Säure steigt wieder innerhalb des Gasbehälters auf, kommt sohin mit dem besagten Carbonate zusammen, die Einwirkung beginnt neuerlich und regulirt sich so, wie andererseits durch den Hahn die Entwicklung beliebig vor sich gehen kann.

Hand geschlossen und der Inhalt, nämlich Gas und Wasser, unter einander geschüttelt, was so oft wiederholt wird, bis man zuletzt beim Abnehmen der Hand von der Flasche nach dem Schütteln kein Zischen, wegen des durch Statt findende Absorption des Gases entstehenden leeren Raumes, mehr bemerkt; auch kann man auf die gewöhnliche Weise Kohlen säure gas in das, in einer Flasche befindliche luftleere kalte Wasser einströmen lassen und zeitweilig schütteln; oder man versteht die mit diesem Gas gefüllte Flasche mit einem Stöpsel, welcher der Länge nach durchbohrt ist, in welcher Oeffnung ein Faden befindlich, an dem ein Zinnblättchen befestiget, das den Durchmesser der schmälern Fläche des Stöpsels hat, und daher an dieser Seite angebracht wird, was ganz einfach derart bewirkt wird, daß man das Zinnblättchen eben nur so weit durchbohrt, daß der Faden durchgezogen werden kann, und dann am Ende desselben einen Knoten macht; die mit solchem versehene Flasche (oder mehrere derselben) taucht man mit der Mündung abwärts in kaltes Wasser, so daß sie etwa 2 Zoll tief unter solchem senkrecht eingetaucht sich befinden, zu welchem Zwecke man sie auf eine geeignete Weise befestigen oder beschweren muß, damit sie in dieser Stellung erhalten werden.

Vermöge des hierdurch bewirkten Druckes dringt Wasser in die Flasche, versperrt sich aber durch das am Ende des Stöpsels befindliche Zinnblättchen den Rücktritt, daher wegen der gleichzeitigen Compression des Gases solches nach und nach vom Wasser absorbiert wird, in dessen Folge letzteres auch immer mehr in die Flasche dringt (deßhalb von außen ersetzt werden muß) und endlich sie vollkommen ausfüllt, auf welche Weise solches ein gleiches Volumen Kohlen säure verschluckt enthält; ist dieses der Fall, so wird die Flasche mit einem andern genau passenden Stöpsel verschlossen, verpicht, und an einen kühlen Ort gebracht. — Um eine größere Quantität Kohlen säure mit Wasser und andern Flüssigkeiten zu imprägniren, gebraucht man besondere Compressionsvorrichtungen, die im 64. Bande, S. 353 und mehreren andern Bänden des polyt. Journals von Dingler, so wie auch in den Annalen der Pharm., 23. Bd., S. 343, im pharmaceutischen Centralblatt 1837, S. 647; 1844, S. 553, dann im technischen Wörterbuche von Karmarsch und See-

ren, Artikel: »Selterwasser künstliches«, beschrieben und abgebildet zu finden sind.

Das kohlenensäurehaltige Wasser ist ungefärbt, besitzt einen säuerlichen, sogenannten prickelnden, erfrischenden Geschmack, und verändert das blaue Lakmuspapier in Roth, welche Reaction mit Entweichen der Kohlenensäure wieder verschwindet; der atmosphärischen Luft ausgesetzt, wird Kohlenensäure in dem Verhältnisse entbunden, als das Wasser Luft absorbiert; schneller wird dieselbe abgeschieden, wenn man die Flüssigkeit erwärmt; war von jener ein mehrfaches Volumen vorhanden, so findet die Entwicklung derselben unter Aufschäumen (Moussiren) Statt.

Werden zuvor im Wasser mehrere Salze aufgelöst, ehe man solches mit Kohlenensäure imprägnirt, so erhält man die sogenannten künstlichen Mineralwässer, die ehemals häufiger wie gegenwärtig als Arzneimittel angewendet wurden, nachdem man jetzt mehr von der Ueberzeugung ausgeht, daß die künstlich bereiteten Mischungen in der Zusammensetzung und somit auch in der Wirkung keineswegs mit den natürlichen Produkten übereinkommen, weshalb nur in einigen Fällen noch, wo es nämlich darauf ankommt, gewisse Salze in bestimmter Menge in Anwendung zu bringen, der Apotheker veranlaßt wird, dergleichen Factitia darzustellen, wozu meist doppelt kohlenstoffsaures Kali oder Natron, eine Säure oder saures Salz nebst anderen Zusätzen angewendet werden. — Bringt man demnach in eine Flasche, die genau ein Pfund reines destillirtes Wasser enthält, dem 70 Gran verdünnte Salzsäure von 1,070 spec. Gewicht zugemischt worden, 25 Gr. trockenes doppelt kohlenstoffsaures Natron, verstopft solche sehr gut und läßt alles unter vorsichtigem Umschütteln ruhig stehen, so werden bei 13 Gran = 26,3 Wiener Kubitzoll Kohlenensäure frei, und bei 18 Gran Kochsalz gebildet, was ein sogenanntes künstliches Selterwasser (Aqua selterana artificialis) darstellt, wozu es jedoch mehrere Vorschriften gibt, die sowohl quantitativ als qualitativ von einander abweichen, so wird nach einigen derselben noch Magnesia allein, nach anderen auch kohlenstoffsaure Kalk dem Wasser zugesetzt, welche sich dann in der frei werdenden Kohlenensäure auflösen; ein Näheres ist aus Soubeiran's Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer zu entnehmen, wie auch in der Pharm. gallica Vorschriften zur Darstellung dersel-

ben enthalten sind, daher hierauf verwiesen wird, da dieser Gegenstand außer den Bereich der eigentlichen pharmaceutischen Präparate gehört.

5. Acidum citricum.

Acidum citri s. limonum, Citronensäure.

Diese nach mehreren Pharmacopöen officinelle und sowohl in den Citronen, Pomeranzen, Johannisbeeren so wie anderen sauren Früchten und Pflanzensäften vorkommende Säure wird nachstehender Weise bereitet:

Frisch ausgepresster Citronensaft wird in einem bedeckten Glasgefäße an einem kühlen Orte einige Tage stehen gelassen, damit er sich kläre, dann von dem gebildeten Bodensatz rein abgeseiht, in einem feinguternen oder porzellanenen Gefäße erwärmt, und unter fleißigem Umrühren so lange geschlemmt, als noch ein Aufbrausen erfolgt; die Flüssigkeit nun von dem gebildeten citronensauren Kalke mittelst eines Celatorium von weißer Leinwand abgetrennt, darauf solcher anfangs mit in kleinen Quantitäten aufgegoßnen heißen, zuletzt mit kaltem destillirten Wasser abgewaschen, endlich an einen warmen Ort gebracht, dem Austrocknen überlassen.

5 Theile des so erhaltenen und zu Pulver zerriebenen Salzes werden in einem Glas- oder Porzellangefäße mit einer Mischung von gereinigtem Schwefelsäurehydrat 4 Theilen, destillirtem Wasser 40 Theilen übergossen, und unter öfterem anhaltenden Umrühren 24 Stunden hindurch der Digestionswärme, darauf aber etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang einer Temperatur von $+ 60^{\circ}$ R. gleichfalls unter fleißigem Umrühren ausgesetzt; nun die Flüssigkeit vom Bodensatz durch ein leinenes Seihtuch abgetrennt, der auf solchem bleibende Rückstand einige Male mit destillirtem Wasser ausgelaugt, dann aber mittelst einer hölzernen Presse die von solchem noch zurückgehaltene saure Flüssigkeit abgeschieden, die vereinigte Fluida, wenn nöthig, filtrirt, sonst alsogleich in einer Glas- oder Porzellan- oder Schale bei gelinder Wärme bis zur schwachen Syrupconsistenz concentrirt, und nachdem man solche einige Stunden hindurch zur Ablagerung sich bildender Gipskrystalle stehen gelassen hat, die noch liquide Säure klar ab- und in ein anderes dergleichen Gefäß gießt, wor-

innen man solche der Bildung von Krystallen überläßt; die von solchen abgessene Lauge durch Abdampfen *ic.* weiters auf selbe benüßt, als noch Krystalle sich bilden, die man in der gerade nur hierzu nöthigen Menge warmen destillirten Wassers auflöset und sie neuerlich dem Krystallisiren überläßt; sollten solche aber gefärbt seyn, so muß man sie in einer größern Menge heißem Wasser auflösen, mit gut ausgekochtem gröblichen Kohlenpulver digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, jenes auslaugen, und die Fluida durch Abdampfen, Stehenlassen an einem kühlen Orte *ic.* wieder in regelmäßige Form bringen; jedoch erhält man schöne Krystalle nur dann, wenn wenigstens einige Pfunde Citronensaft auf die in Rede stehende Säure behandelt werden.

Erklärung. Der Citronensaft enthält vorzugsweise Citronensäure (etwa 2 pCt.) in Wasser aufgelöst, weiters Schleim, Bitterstoff und auch etwas Aepfelsäure; kommt hierzu kohlen-saurer Kalk, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure citronensaurer Kalk, und zwar wenn die Erhitzung der Flüssigkeit nicht bedeutend und kein Ueberschuß der Kreide zugesetzt worden, hauptsächlich im neutralen Zustande, sonst mehr oder weniger der basischen Verbindung, worauf demnach Rücksicht zu nehmen, da sonst ein Theil der Schwefelsäure gebunden, ohne Wirkung ist; setzt man andererseits die Kreide nicht in hinreichender Menge zu, so bildet sich wieder auflöslicher saurer citronensaurer Kalk; da das gebildete Kalceitrat einen Theil der schleimigen Substanz einschließt, so geschieht das nachfolgende Auswaschen desselben mit heißem Wasser in der Absicht, solche zu entfernen, da man sonst keine reine, sondern gefärbte und schwer krystallisirebare Säure erhält.

Kommt weiters citronensaurer Kalk mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zusammen, so bemächtigt sich letztere des Kalkes und macht die Citronensäure frei; die im vorhandenen Wasser sich auflöset, während der größte Theil des gebildeten Gipses ungelöst bleibt. Der von der Flüssigkeit aufgenommene Antheil des letztern sondert sich, wie gesagt, zuerst ab, und der letzte Rest wird durch Auflösen der Krystalle in der geringst möglichen Menge Wasser abgeschieden und die Säure selbst dadurch reiner; die nicht mehr krystallisirebare gefärbte Mutterlauge enthält meist einen geringen Gehalt an Schwefelsäure, daher solche

zu beseitigen; der Zweck, die gefärbte Lauge mit Kohle zu digeriren, ist, die färbenden Theile abzuscheiden und die Flüssigkeit leichter krystallisirbar darzustellen. Die wasserfreie Citronensäure aus 12 Atomen Carbon, 5 Atomen Hydrogen und 11 Atomen Sauerstoff bestehend, nimmt 3 Atome basisches, dann je nachdem sie aus einer mehr concentrirtern oder verdünnten Lauge herauskrystallisirt, noch 1 oder 2 Atome Krystallwasser auf.

Mit dem größern Wassergehalte bildet sie ziemlich große durchsichtige rhombische, schief zugespitzte Prismen, die geruchlos sind, einen stark aber angenehm sauren Geschmack besitzen, luftbeständig, in Wasser und Weingeist sich leicht auflösen; die verdünnte wässerige Solution wird leicht schimmelig und enthält dann Essigsäure; in der Hitze schmelzen sie, verlieren das Krystallwasser und weiter erhitzt erleidet die Citronensäure eigenthümliche Entmischungen, die in größern chemischen Werken näher angegeben sind. Man sehe Ehrman's populäre Chemie, 2. Band, S. 298.

Die Reinheit derselben ergibt sich aus der ungefärbten Beschaffenheit, aus der vollständigen Auflöslichkeit in höchstrectificirtem Weingeist, dann daß die wässerige Solution in Kalkwasser keinen Niederschlag hervorbringen darf, was sonst Weinsäure anzeigen würde, so wie salzsaurer Barit vorhandene Schwefelsäure zu erkennen gibt.

Die Citronensäure wird entweder in Form des aus den Früchten ausgepreßten Saftes oder auch im reinen krystallisirten Zustande angewendet, in welchem sie als officineller Artikel vorräthig zu halten deswegen sich ersprießlich erweist, weil der Arzt zuweilen Nachtszeit veranlaßt wird Limonade als Getränke zu verordnen, wo es nicht möglich ist, Citronen aufzutreiben, oder wenn es in der Behausung des Kranken an Personen mangelt, die mit deren Bereitung umzugehen wissen, wo das sogenannte Limonadepulver, Pulvis pro limonata s. Limonata sicca, wesentliche Dienste leistet, welches erhalten wird, wenn man zu Pulver zerriebene krystallisirte

Citronensäure 1 Theil,

pulverisirten weißen Zucker 12 Theile
allein, oder mit Citronenöl (auf jede Unze Zucker 1 Tropfen)
genau vermengt, und in Glasgefäßen aufbewahrt. — Soll sol-

ches minder sauer seyn, so kommt auf 1 Theil der krystallisirten Säure 16 Theile Zucker und nach Belieben besagtes Del oder auch mit Zucker das Gelbe einer halben bis ganzen Citrone abgerieben; sonst wird Citronensaft zur River'schen Potion:

Potio Riverii s. antiemetica,

Haustus antiemeticus, brechstillender Trank, benützt, wozu kohlenfaures Kali 24 Gran in

destillirtem Wasser $\frac{1}{2}$ Unze aufgelöst, dazu 1 Eßlöffel voll Citronensaft gegossen und die Mischung während dem Aufbrausen verschluckt wird, wo, wie S. 616 gesagt, die sich entwickelnde Kohlenensäure Antheil an der Wirkung dieses Mittels hat; jedoch gibt es zahlreiche Vorschriften zu solchem, nach welchen auch Citronensaftsyrop, Krausemünz- oder Pfeffermünzwasser, selbst auch Zimmt- oder Pomeranzenblüthenwasser zu nehmen ist.

Citronensaft wird noch zur Darstellung des citronensauren Kali und Kalks (S. 445 und 489), dann zum Citronensaftsyrop (Syr. acetatis citri) verwendet, wozu er, um ihn auf längere Zeit vorrätzig halten zu können, nach dem Absedimentiren durch Aufkochen in einer Porzellanschale nach Zusatz von etwas Eiweißschaum von den schleimigen Theilen befreit, dann von der coagulirten Substanz durch Filtriren befreit, weiters in trockene Glasflaschen eingefüllt und nach dem Verbinden mit einer Blase an einem kühlen Orte aufbewahrt wird.

6. Acidum formicum.

Acidum formicarum, Ameisensäure.

Die Ameisensäure macht einen Bestandtheil des sogenannten Ameisengeistes aus, der früherhin mehr als gegenwärtig beachtet, und in gichtischen Leiden, chronischer Lähmung u. dgl. mit Erfolg äußerlich, so wie innerlich in Anwendung gebracht, jetzt aber fast nur als Hausmittel benützt wird, an dessen gegenwärtiger Nichtbeachtung vielleicht die gegen die frühere Vorschrift abweichende Bereitungsart schuld ist, nämlich nach der Pharm. aust. v. 1778 sollen frische große Ameisen 1 Pfund mit 3 Pfund Weingeist bis zur Trockenheit, nach dem Dispensatorium von 1794 aber nur 2 Pfund Flüssigkeit abdestillirt

werden, wo nur ein kleiner Theil Säure übergeht, der bei weitem größere Antheil der eigenthümlichen Säure dagegen im Rückstande bleibt, daher sie hieraus mit Vortheil dargestellt werden kann, woraus abermal zu entnehmen, daß die abweichende Bereitungsart auf die Beschaffenheit, sohin auch auf die Wirksamkeit des Mittels wesentlichen Einfluß hat, daher wohl wieder zweckgemäß auf die frühere Darstellungsweise zurückzugehen wäre, nach welcher nämlich die im Monate Juni oder Juli gesammelten braunrothen Waldameisen, nachdem sie von Erde re. befreit worden, in einem steinernen Mörser mit Zusatz von etwas heißem Wasser klein zerstoßen, darauf 3 Theile gemeiner Weingeist zuzusetzen und aus dem Wasserbade, besser aber im Dampfapparate, bis keine Flüssigkeit im Rückstande wahrnehmbar, zu destilliren ist, was aus einer gläsernen Retorte mit angelegten, kühl zu erhaltendem Ballon zu geschehen hat; das so gewonnene Destillat hat einen starken eigenthümlichen Geruch, der nebstbei im geringen Grade brenzlich ist, reagirt stark sauer und enthält außer Ameisensäure ein in den Thieren zugleich vorkommendes ätherisches, wie auch etwas mit überführtes fettes Del, endlich auch eine geringe Menge ameisen-saures Ammoniak, welches letzteres vorzügliche Beachtung verdient.

Aber auch in diesem Falle wird nicht sämtliche Ameisensäure überdestillirt, wird demnach besonders obiger Retorteninhalt mit heißem Wasser angerührt, dann die Flüssigkeit durch Auspressen abgefondert, der Rückstand noch mit einer geringern Menge heißem Wasser behandelt, die vereinigten Fluida zur Absonderung des fetten Deles stehen gelassen, dann — solches abgetrennt — mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, die Solution des gebildeten ameisen-sauren Natrons filtrirt, darauf in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme, zuletzt unter beständigem Umrühren bis zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene Salz mit der Hälfte seines Gewichtes Vitriolöl, solches zuvor mit gleichviel destillirtem Wasser verdünnt, aus einer Retorte bis zur Trockenheit destillirt, und das erhaltene Destillat nach mehrtägiger Digestion mit gepulvertem Manganhyperoxyd durch Rectifikation von der anhängenden schwefeligen Säure befreit, so erhält man wasserhältige reine Ameisensäure von 1,025 spec. Gewicht, auf welche Weise selbst unmittelbar aus den durch heißes Wasser ge-

tödteten, dann zerriebenen Ameisen sämtliche Säure abgeschieden, und das erhaltene liquide Edukt dann mit 2 Theilen Weingeist vermischt werden kann, wodurch zwar ein mehr gleichförmiges Präparat erhalten wird, das auch einen Theil des in den besagten Thieren enthaltenden ätherischen Oeles enthält, aber frei von den übrigen vorhin angegebenen, in dem nach der ältern Methode enthaltenen Ameisengeiste vorhandenen Substanzen ist.

Die Ameisensäure kann jedoch auch durch Einwirkung von sauerstoffreichen Säuren auf vegetabilische Substanzen, oder selbst dann gebildet werden, wenn bei der gegenseitigen Reaction Sauerstoff frei wird, und mit einem carbonreichen organischen Produkte zusammenkommt, wie dieses der Fall, wenn man wasserhältige Schwefelsäure auf ein Gemenge von Manganhypoxyd und Zucker oder Stärkmehl u. einwirken läßt, demnach es mehrere Vorschriften zur Darstellung künstlicher Ameisensäure gibt, worunter nachstehendes Verfahren im Kleinen auszuführen sich am zweckmäßigsten erweist, nach welchem man 1 Theil Stärkmehl mit 4 Theilen sehr fein gepulvertem Manganhypoxyd vermengt, in ein geräumiges (15mal mehr Inhalt als das Gemenge beträgt, fassendes) cylindrisches Glas- oder Steingutgefäß bringt, 2 Theile Wasser zusetzt, Alles durch Umrühren vereinigt, dann im Wasserbade oder sonst geeigneter Weise bis etwa $+ 45^{\circ}$ R. erwärmt, und nun 3 Theile Vitriolöl früher mit gleichen Theilen Wasser verdünnt in kleinen Portionen unter fleißigem Umrühren einträgt; nach einiger Zeit fortgesetztem Erwärmen beginnt eine heftige Reaction unter starkem Aufschäumen und Entwicklung von Kohlensäure, weshalb jetzt besonders fleißig umgerührt werden, wie auch ein weites Gefäß bei der Hand seyn muß, um den überlaufenden Antheil aufzufangen; wenn das Schäumen aufgehört hat, wird die schwarze Masse möglichst vollständig in eine tubulirte Retorte gebracht, diese in ein Sandbad gesetzt, eine, während der Operation gut abzukühlende Vorlage angelegt, und die Destillation derart vorgenommen, daß das Feuer in dem Grade unterhalten wird, daß der Retorteninhalte fortwährend in mäßigem Sieden begriffen ist; wenn solcher beinahe trocken erscheint, läßt man Alles erkalten, überleert das Destillat in eine Flasche, setzt solchem etwas schwarzes Manganoxyd zu, digerirt damit einige Zeit und reiniget

Präparatenskunde.

solches durch Rectifikation. Man bekommt, zweckgemäß verfahren, eine Flüssigkeit von 1,020 spec. Gewicht, von welcher eine Unze wenigstens 30 Gran reines kohlensaures Natron sättiget, und mit Weingeist versetzt, bereits in mehreren Apotheken statt dem gewöhnlichen Ameisenspiritus verwendet, jedoch noch entsprechender nachstehender Weise bereitet wird:

Weißer Zucker 1 Theil,

Manganhyperoxyd 3 Theile werden genau gemengt, in eine tubulirte Retorte gebracht, die viermal mehr Inhalt fassen muß, als die sämmtlichen Zuthaten einnehmen, dann solche mit einem Ballon und einer zweihalsigen Flasche in Verbindung gesetzt, die man am zweckmäßigsten in eine Kühlvorrichtung befestiget; nun wird zu dem Retorteninhalt eine früher bereitete Mischung von

Vitriolöl 3 Theile,

Weingeist von 0,850 spec. Gewicht 12 Theile mit der Vorsicht gebracht, daß kein Versprigen etc. Statt finde, und nach Verkittung der Fugen (S. 597) mit Ausnahme des zweiten Halses der Woulfe'schen Flasche, der nur leicht verstopft wird, die Destillation anfangs bei gelindem Feuer vorgenommen, bis das durch die vor sich gehende Reaction des Retorteninhaltes erfolgende Aufschäumen — das aber keinesfalls so stark als bei Anwendung von Stärkmehl ist — nachgelassen hat, wornach man solchen fortwährend in gelindem Sieden erhält, und die Operation unterbricht, wenn nur wenig mehr Flüssigkeit im Rückstande sich befindet. Durch Digestion mit etwas Manganhyperoxyd und darauffolgende Rectifikation wird das Destillat von etwa beigemengter schwefeliger Säure befreit.

Der so erhaltene künstliche Ameisengeist besitzt einen angenehm aromatischen, dem Rum ähnlichen Geruch und gleichen geistig neßlbei säuerlichen Geschmack, und enthält nach Döbereiner außer der eigenthümlichen Säure eine ölige Materie, wie auch einen Antheil Ameisenäther, welcher eben den rumartigen Geruch bedingt, und wegen welchem die Vorlagen gut abgekühlt werden müssen, da er sonst fast gänzlich verflüchtigt wird.

Die Bildung der Ameisensäure aus den obangegebenen Zuthaten erfolgt als Produkt der oxydirenden Wirkung des aus

dem Manganhyperoxyd durch die Schwefelsäure mit Hilfe der Wärme freierwerdenden Sauerstoffes, wodurch einestheils diese, dann Kohlensäure und Wasser gebildet wird, daher als Rückstand hauptsächlich schwefelsaures Manganoxydul erhalten wird; nur in Folge zu tumultarischer Einwirkung gehen andere Produkte, wie schwefelige Säure, die ölige Materie, wie auch künstliche Aepfelsäure und eine besondere extractive Substanz hervor, welche beide letzteren nebst dem besagten Mangansalze im Rückstande bleiben, der, wenn er im Wasser aufgelöst und filtrirt, wird, eine Flüssigkeit von brauner Farbe und süßlich salzigem Geschmack liefert. — Bei gleichzeitiger Anwendung von Weingeist wird auch obgedachter Aether gebildet.

Anbelangend die chemische Constitution, so wird die Ameisensäure angesehen als eine Verbindung eines besonderen, aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Radikals: *Formyl* genannt, mit Sauerstoff, die zu ihrem Bestehen noch Hydratwasser nöthig hat.

Daß Ameisensäure auch bei der Entmischung der Kaliumcyanidauslösung sich bildet, ist schon S. 519 angeführt worden.

Das Ameisensäurehydrat bildet eine farbenlose klare Flüssigkeit von 1,235 spec. Gewicht, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen höchst durchdringenden Geruch besitzt, auf die Haut gebracht, heftige Schmerzen und Aetzung hervorbringt, sonst flüchtig wie auch der Dampf entzündlich ist.

Die medicinisch verwendete schwache und alkoholhaltige Ameisensäure bildet, wie bereits schon gesagt, gleichfalls eine wasserhelle Flüssigkeit, die den eigenthümlichen Geruch in verhältnißmäßig minderem Grade, und so auch keine merklich ägende Wirkung auf die Haut besitzt, allein keineswegs ohne medicinische Heilkraft, weßhalb solche, besonders die auf künstlichem Wege bereitete alkoholisch wässerige Ameisensäure, in gichtischen Leiden, Lähmungen, rheumatischer Gelenksteifigkeit u. dgl. alle Beachtung verdient, welche sowohl äußerlich auf die Haut eingerieben, wie auch innerlich in Anwendung kommt; besonders soll sich zu letzterem Zwecke die *Tinctura formicarum* nach *Thouvenel* eignen, die erhalten wird, wenn man 1 Theil frische gereinigte und zerstoßene Ameisen mit 3 Theilen Weingeist 3 Tage hindurch digerirt, und die durch Auspressen des Rück-

standes erhaltene Tinktur nach dem Filtriren aufbewahrt, von welcher 5 — 10 Tropfen pro dosi gegeben werden.

Zum äußern Gebrauche dagegen wird auch das

Oleum formicarum

empfohlen, welches durch 20tägige Digestion von 1 Theil zerstoßenen Ameisen mit 3 Theilen Olivenöl und darauffolgendes Abpressen des Oeles dargestellt wird; sonst empfiehlt Döbereiner noch den Ameisenäthergeist, Spiritus formicico-aethereus, welcher erhalten wird, wenn man 8 Theile des auf die S. 624 angegebene Weise erhaltenen trockenen ameisenfauren Natrons mit einer Mischung von 10 Theilen Vitriolöl und 20 Theilen höchst-rectificirten Weingeistes aus einer Retorte bis zur Trockenheit destillirt, und das Destillat mit etwas gebrannter Bittererde schüttelt, dann rectificirt.

7. Acidum gallicum.

Acidum gallarum, Gallusäure, Galläpfelsäure.

Diese in neuesten Zeiten als Arzneimittel empfohlene Säure läßt sich auf mehrfache Weise darstellen, die vorzüglichste ist nachstehend beschriebene Methode.

Fein gepulverte Galläpfel eine beliebige Menge, werden in einem Glasgefäße mit der doppelten Quantität destillirten Wassers angerührt und 24 Stunden hindurch bedeckt stehen gelassen, darauf der Brei auf ein in einem Glas- oder Porzellantrichter befindliches Filtrum gebracht, und durch in kleinen Quantitäten aufgegoßenes destillirtes Wasser ausgelaugt, so daß die Flüssigkeit nur ganz langsam abtropft; wenn solche nicht mehr bedeutend herb schmeckt, so wird die Operation unterbrochen und das im untergesetzten Gefäße gesammelte bräunliche Fluidum ganz leicht mit Papier bedeckt, einige Wochen hindurch stehen gelassen, während welchem man solches einige Male in ein anderes Gefäß überleeren kann; man findet am Boden desselben eine gelbliche krystallinische Kruste, die man sammelt, in heißem destillirten Wasser auflöst, die Solution mit ausgekochtem gröblichen Kohlenpulver erhitzt, darauf filtrirt, abdampft und zum Krystallisiren bringt, die Krystalle auf weißes Papier sammelt, die Mutterlauge weiters concentrirt, und

auf dieselbe Säure benützt, als solche noch entsprechend rein ausfällt.

Die Galläpfel enthalten je nach ihrer Beschaffenheit nebst andern in der ersten Abtheilung des Commentars, S. 543 angeführten Bestandtheilen als wesentlichsten Stoff Gerbsäure, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff aufzunehmen und unter Entwicklung von Kohlensäure in Gallussäure überzugehen, die sich als schwerer löslich abscheidet und die vorbeschriebene krystallinische Kruste bildet, welche durch die weitere Behandlung von den anhängenden färbigen Theilen befreit und sohin rein dargestellt wird. — Das von solcher abgegoßene Fluidum concentrirt, dann stehen gelassen, liefert noch eine Quantität derselben Säure.

Die so erhaltene Gallussäure bildet ungefärbte oder schwach gelbliche zusammengehäufte seidenglänzende Nadeln oder auch kleine Prismen, die geruchlos sind, einen säuerlich zusammenziehenden Geschmack besitzen, in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem, wie auch in Weingeist löslich sind, in der Hitze erleidet sie eine Zersetzung, indem sie in zwei besondere Säuren, nämlich in Pyrogallussäure und Melangallussäure, endlich in Kohlensäure umgewandelt wird.

Selbe wurde als Mittel gegen intermittirende Fieber empfohlen.

8. Acidum hydrocyanicum.

Acidum borussicum, Acidum prussicum, Acidum zooticum, Blausäure, Hydrocyansäure, Cyanwasserstoffsäure, Berlinerblausäure.

Dieselbe einen Bestandtheil mehrerer wirksamer Arzneimittel ausmachend und im isolirten Zustande als ein schnellwirkendes Gift sich erweisend, wird nach Angabe der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet:

Blausäures Eisenkali 2 Unzen, werden zu einem gröblichen Pulver zerrieben, in eine tubulirte Glasretorte gebracht, und nach angelegter, durch Eis gefühlter Woulff'schen Vorlage, in welche 8 Unzen Weingeist von 0,850 spec. Gewicht gegeben worden, mit einer bereits erkalteten Mischung

von concentrirter Schwefelsäure,
 destillirtem Wasser aa 1 Unze übergossen, dann
 nach guter Verschließung der Fugen bei sehr gelinder Hitze bis
 zur Trockenheit des Rückstandes destillirt; der in der Vorlage
 befindlichen Flüssigkeit werde so viel Weingeist von 0,850 spec.
 Gewicht zugesetzt, daß das Gewicht des ganzen Fluidums ge-
 nau zwölf Unzen betrage, welches dann in wohl vermachten
 Glasflaschen an einem dunklen Orte aufzubewahren ist.

Zu bemerken ist: Da es bei Darstellung dieses Präpara-
 tes vorzugsweise darauf ankommt, ein stets gleich blausäure-
 hältiges Arzneimittel zu erhalten, so dürfen nur reine Ingre-
 dienzien, daher nur ein auf die S. 525 beschriebene Weise be-
 handeltes Blutlaugensalz, so wie auch nur gereinigtes, von
 salpetriger und schwefeliger Säure freies Vitriolöl hierzu genom-
 men werden; weiters muß die Destillation behutsam geleitet, die
 Fugen sorgfältig verkittet, so wie auch auf die vollständige Abküh-
 lung des Destillates Rücksicht genommen werden. Zweckgemäß
 verfährt man folgendermaßen: Das reine, zu gröblichem Pulver
 zerriebene blausaure Eisenkali werde durch einen, in den Tubu-
 lus einer, der anzuwendenden Quantität Ingredienzien ange-
 messen großen Retorte, tief hinabreichenden Papiercylinder be-
 hutsam eingetragen, damit kein Verstäuben Statt finde, und
 vom Pulver nichts in den Retortenhals komme; nach diesem
 kann man auch einige eckige Glasstücke hineinbringen, um das
 Stoßen des Inhaltes während der Destillation zu mindern;
 nachdem die Retorte in ein Aschenbad gestellt worden, verbindet
 man sie entweder mittelst eines Vorstoßes mit einer zweihalsigen
 Flasche, welche die vorgeschriebene Menge Weingeist enthält,
 und in eine Schüssel oder ähnliche Vorrichtung gestellt und für
 den Fall durch Bindfaden *rc.* befestiget wird, falls es an Eis
 mangelt und die Abkühlung durch kaltes Wasser, dem man noch
 Kochsalz zusetzen kann, geschehen muß, das aber, wenn es nur
 merklich warm wird, abgelassen und durch neues zu ersetzen ist,
 oder noch besser: die Retorte wird mit einem Spitzballon, an
 dessen Abflußröhre man eine einfache, mit dem Weingeist versehene
 Flasche befestiget, in Communication gesetzt; so vorgerichtet bringt
 man nun zum Retorteninhalte die früher bereitete, sohin wieder
 erkaltete Mischung von der vorgeschriebenen Menge rektificirter

Schwefelsäure und destillirtem Wasser durch eine oben trichterförmig erweiterte Röhre, wornach man den Tubulus genau verschließt und solchen, so wie die Fugen zwischen der Retorte und dem Vorstoß, dann zwischen diesem und der Flasche mit dem S. 602 angegebenen Kitt genau verschließt, überdieß noch mit nasser Blase umgibt, und solche mittelst Spagat anzieht.

Nachdem alles einige Stunden lang stehen gelassen, wird mäßiges Feuer gegeben, so daß der Retorteninhalte in ganz gelindes gleichförmiges Sieden geräth, und die Tropfen zwar ziemlich, aber nicht zu schnell auf einander folgen; wo, wenn die Destillation beginnt, auch der zweite Hals der Woulf'schen Flasche mit einem genau schließenden Stöpsel und nasser Blase zu verschließen kommt. Die Operation ist zu Ende, wenn der Retorteninhalte fast trocken erscheint und bei gleich erhaltener Temperatur nichts mehr überdestillirt. — Wenn nun auch die Retorte erkaltet ist, wird der Apparat auseinander genommen, die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit, welche meist bei 10 Unzen am Gewichte beträgt, in ein zuvor tarirtes Medicinglas überleert, abgewogen, dann mit der zur Ergänzung des vorgeschriebenen Gewichtes — welches nämlich das Produkt haben muß — nöthigen Menge Weingeist die Woulf'sche Flasche ausgeschwenkt, dann dem Destillate zugesetzt, und wenn alles durch Schütteln gleichförmig gemacht worden, solches in kleine, nämlich 2 Drachmen, höchstens $\frac{1}{2}$ Unze fassende Fläschchen vertheilt, die man gut verstopft, außerdem verpicht (mit Siegelack den Stöpsel und Hals überzieht), dann in Papier eingeschlagen und in eine metallene oder hölzerne Büchse eingeschlossen, an einem kühlen Orte vorrätzig hält.

Das Abnehmen der Vorlage, das Abwägen und Ueberleeren der medicinischen Blausäure ist so schnell wie möglich und an einem kühlen Orte — daher deren Darstellung überhaupt am besten im Winter zu geschehen hat — vorzunehmen, damit keine bedeutende Verdunstung Statt finde, wie auch der Arbeiter nicht dadurch belästigt werde, demnach auch die Gefäße alsobald verstopft und dem Einflusse des Lichtes entzogen werden müssen; endlich ist darauf zu sehen, daß nichts durch Verschütten oder sonstige unachtsame Behandlung weder von den Zuthaten noch dem Destillate in Verlust gerathe.

Erklärung. Nimmt man an, das Blutlaugensalz bestehe aus Kaliumcyanid und Eisencyanür, so wird, wenn solches mit wasserhältiger Schwefelsäure erhitzt, vermöge partieller Wasserzersetzung und Vereinigung dessen Sauerstoff mit dem Kalium einerseits Kali, dann durch Zusammentreten von Cyan und Wasserstoff Blausäure gebildet; die vorhandene Schwefelsäure bemächtigt sich des Kalis, wodurch die Blausäure frei wird, die mit dem zugleich in Dampf versetzten übrigen Wasser sich verflüchtigt, in der kühl erhaltenen Vorlage sich wieder condensirt. Wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf das obbenannte Salz gleichmäßig erfolgen, und aus dem obgedachten Cyanide unverändert Blausäure abgeschieden würde, so müßten von den 2 Unzen Blutlaugensalz 248,4 Gran derselben übergehen; nun aber ist es bekannt, daß bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln nur $\frac{3}{4}$ von der dem Kaliumcyanide entsprechenden Menge Blausäure frei wird; die Ursache ist, weil das Eisencyanür einen Theil ($\frac{1}{4}$) des vorgenannten Cyanides aufnimmt, weshalb außer, überschüssige Säure enthaltendes schwefelsaures Kali noch eine Doppelverbindung des Eisencyanüres mit Kaliumcyanid, nämlich Kaliumeisencyanür nebst Eisencyanür im Rückstande bleibt, welcher eine gelb- oder grünliche Farbe besitzt, aber mit Wasser zusammengebracht, sich nach und nach dunkler, endlich tief blau färbt; aber auch die dem nicht gebundenen Kaliumcyanide proportionale Quantität Blausäure wird nicht ganz unverändert abgeschieden, sondern da sie leicht entmischbar, so wird hieraus immer mehr oder weniger Ameisensäure und Ammoniak gebildet, die mit übergehen. — Früher glaubte man nur durch eine sehr gelinde Destillation der partiellen Blausäurezersehung vorzubeugen, jedoch haben mehrseitige Versuche bewiesen, daß eine angemessene beschleunigte Operation bei einer 110° R. nie übersteigenden Temperatur, ein am meisten gleichförmiges Destillat gibt, wobei aber ein heftiges Kochen *) jedenfalls zu vermeiden und es nicht nöthig ist, zur vollständigen Trockenheit zu destilliren, nachdem die Blausäure ganz überge-

*) Wendet man auf 2 Unzen Blutlaugensalz $1\frac{1}{2}$ Unze Bitriolöl an, so erfolgt die Zersetzung desselben viel leichter und es erfolgt kein heftiges Aufstoßen, weil sich aus dem sauren Fluidum kein festes Salz ablagern kann.

gangen, wenn $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Wassers verdampft sind, wo, wenn die Hitze höher gesteigert, sich leicht durch weiters Statt findende Reaction schwefelige Säure entwickeln würde. Berücksichtigt man die angeführten Umstände, so wie einen kaum zu vermeidenden Verlust durch Verdampfung u. s. w., so wird es begreiflich, daß wenn sonst gehörig verfahren worden, in der Regel $\frac{2}{3}$ des obberechneten Blausäuregehaltes erfahrungsgemäß erhalten werden, wornach derselbe in dem vorschriftsmäßig dargestellten Präparate 2,8 pCt. beträgt, d. h. 100 Gran der officinellen Flüssigkeit enthalten 2,8 Gran wirkliche Blausäure.)

Wegen dem durch Umstände — größere oder mindere Genauigkeit des Arbeiters, entsprechende Beschaffenheit der Apparate und der Operation — veränderlichen Blausäuregehalt wäre es entsprechend, vor dem weitem Zusage von Weingeist zu ermitteln, wie groß solcher ist, und von einer bestimmten Norm ausgehend, dann noch letzteren zuzusetzen; zu welchem Zwecke auch nur 6 Unzen Weingeist in die Vorlage zu bringen, im übrigen nachstehender Weise zu verfahren wäre: Man wägt zu obigem Zwecke ganz genau 100 Gran des erhaltenen Destillates in ein Cylinderglas ab, verdünnt solches mit der vierfachen Quantität destillirtem Wasser, und tropft demselben so lange aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak (S. 79) zu, als noch eine Trübung zu bemerken, wornach man wieder einige Tropfen ganz reine verdünnte Salpetersäure bis zur ganz schwach sauren Reaction zusetzt und dann nochmals mit der ersteren Solution reagirt, ob noch ein Niederschlag erfolgt; wenn solches nicht mehr der Fall, so wird der sämmtliche gebildete Präcipitat sorgfältig auf ein kleines genau abgewogenes, bei $+ 50^{\circ}$ R. getrocknetes Filtrum gesammelt, solcher einige Male mit destillirtem Wasser ausgefüßt, dann wenn nichts mehr abtropft, das Filtrum auf Fließpapier gelegt, erst bei gewöhnlicher, dann bei oben angegebener Temperatur vollkommen getrocknet und gewogen; nach Abschlag des Papiergewichtes wird dann das Mehrgewicht durch 5 dividirt, der Quotient gibt dann den Blausäuregehalt an, dessen genaue Bestimmung jedoch sehr empfindliche Wagen, Geübtheit mit mikrochemischen Arbeiten und der dazu erforderlichen Apparate voraussetzt.

Die sowohl bei Darstellung als auch bei der Aufbewahrung der

medicinischen Blausäure in Betracht kommenden Rücksichten haben zu zahlreichen Modifikationen in der Darstellungsweise, so wie in der Quantität der zu nehmenden Ingredienzien und besondern Zusätze Veranlassung gegeben; so läßt die Pharm. horuss. und saxon., um die Reaction der überschüssigen Schwefelsäure auf den Cyanwasserstoff und der dadurch bewirkten theilweisen Entmischung zu vermeiden, 1 Theil des Blutlaugensalzes mit 2 Theilen liquider Phosphorsäure, die früher mit 3 Theilen Weingeist vermischt worden, aus einem Kolben, dessen Mündung mit Mouffelin bedeckt worden, destilliren, eine Vorlage, die 1 Theil Weingeist enthält, anlegen und dem Destillate von letzterem noch so viel zusetzen, daß das Gewicht der Flüssigkeit 6 Theile betrage, demnach die Quantität des Produktes dem der Pharm. aust. gleichkommt, während der Blausäuregehalt zu 1,9 pCt., d. i. in 100 Gran jener 1,9 Gran, nach der Pharm. hamb. aber 2 Gran von dieser angegeben wird, das übrigens frei von Ameisensäure ist. Die Ursache des geringer ausfallenden Blausäuregehaltes liegt in der minder vollständigen Zerlegung des Blutlaugensalzes durch die Phosphorsäure. Die Pharm. bavar. läßt 4 Theile Blutlaugensalz in 16 Theilen Wasser auflösen, der Solution eine Mischung von 3 Theilen Vitriolöl und 12 Theilen Wasser zusetzen, alles einige Zeit lang digeriren, dann das Fluidum von dem abgesehenen Sulfate abgießen, bei gelinder Wärme destilliren, bis das Destillat den Raum von 20 Theilen Wasser einnimmt; hierbei kommt in Betracht, daß die Schwefelsäure nur mit Hilfe der höhern Temperatur das Blutlaugensalz beziehungsweise vollständig zu zerlegen vermag, daß eine Absonderung des Fluidums vom salzigen Bodensatz immer unvollständig, daher nur mit einigem Verlust geschehen kann, endlich, daß die Bestimmung des Volumens in der Vorlage immer ungenügend und unsicher ist; übrigens soll der Blausäuregehalt $3\frac{1}{2}$ pCt. betragen. Den größten Gehalt an Blausäure (20 pCt.) besitzt das nach der Pharm. hass. officinelle Präparat, welches aus 16 Theilen Blutlaugensalz, 8 Theilen Vitriolöl, eben so viel Wasser, dann 24 Theilen Weingeist dargestellt und hiervon 16 Theile abdestillirt werden sollen. — Nach der Pharm. gallie. wird durch Destillation von 3 Theilen Quecksilbercyanid und 4 Theilen Salzsäure gasförmige Blausäure entwickelt, solche durch eine Röhre, zur Hälfte Kohlensäuren, zur andern Hälfte salzsauren Kalk enthaltend, geleitet, sohin von Salzsäure und Wasser gereinigt, dann in ein mit Kochsalz und Eis umgebenes Glas gesammelt und entweder mit dem sechsfachen Volumen, oder dem $8\frac{1}{2}$ fachen Gewichte destillirtem Wasser verdünnt, wo zwar eine gleichförmige starke blausäurehaltige Flüssigkeit erhalten wird, jedoch erfordert deren Darstellung große Aufmerksamkeit, und ist selbst gefährlich in der Ausführung.

Wegen der durch längere Aufbewahrung veränderlichen, vorzugsweise der wässerigen, d. h. ohne Weingeist bereiteten, blausauren Ammoniak enthaltenden medicinischen Blausäure soll nach mehreren Vor-

schriften dieses Präparat ex tempore bereitet werden, was nach Angabe der Pharm. lond. durch Zersetzung des Cyansilbers mittelst Salzsäure geschieht; will man demnach nach dieser Methode solches von 2,8 pCt. Blausäuregehalt darstellen, so werden 100 Gran Silbercyanid (S. 72) in ein Medicinfläschchen gebracht, zu welchem eine Mischung von 184 Gran verdünnter Salzsäure von 1,070 spec. Gewicht, dann 524 Gran destillirtes Wasser gebracht, das Gefäß gut verstopft längere Zeit — $\frac{1}{3}$ Stunde hindurch mit geringen Unterbrechungen fleißig untereinander geschüttelt, dann dem Sedimentiren überlassen und das klare Fluidum von dem gebildeten Hornsilber abgetrennt; natürlich läßt sich unter Beobachtung des entsprechenden Verhältnisses der Zuthaten jede beliebige Menge dieses Präparates, z. B. 1 oder 2 Drachmen etc. darstellen, wenn man weiß, obangegebene Quantitäten liefern 700 Gran einer Flüssigkeit, die in der früher erwähnten Voraussetzung 20 Gran Blausäure enthält, was auf 100 Gran einen Gehalt von 2,8 gibt

Außer diesem läßt sich nach Clarke aus dem Kaliumcyanid (S. 514) mittelst Weinsäure ohne Destillation wässrige Blausäure, und zwar von obangegebener Stärke bereiten, wenn man 225 Gran Weinsäure in 1436 Gran destillirtem Wasser auflöst, in ein Medicin Glas bringt, 100 Gran vom Kaliumcyanid hinzusetzt das Gefäß gut verstopft, wie früher angegeben längere Zeit hindurch fleißig umschüttelt, dann dem Sedimentiren überläßt, damit sich der gebildete Weinstein zu Boden setze, von dem die klare Flüssigkeit rein abgegossen und, wie früher angegeben, aufbewahrt, welche natürlich eine geringe Menge Weinstein aufgelöst enthalten wird, der sich — falls man nicht absichtlich ein alkoholfreies Präparat anzuwenden beabsichtigt — vollständiger entfernen läßt, wenn man statt Wasser eine aus $\frac{2}{3}$ Theilen Weingeist von der vorgeschriebenen Stärke und $\frac{1}{3}$ der ganzen nothwendigen Menge Wasser bestehende Mischung zur Auflösung der Weinsäure anwendet, wodurch das Produkt mit dem officinellen Präparate auch mehr übereinstimmend ausfällt, und längere Zeit hindurch vorräthig gehalten werden kann. Da aus 100 Gran Kaliumcyanid, 41 Gran Blausäure entwickelt werden, diese in das vorhandene Fluidum übergehen, so müssen demgemäß 100 Gran desselben auch 2,8 besagter Säure enthalten, und es lassen sich diesem Verhältnisse nach beliebige Quantitäten desselben darstellen.

Nach Liebig läßt sich auch unmittelbar das auf die S. 518 beschriebene Weise dargestellte, cyansaures Kali enthaltende Kaliumcyanid auf Blausäure benutzen, und zwar soll 1 Theil desselben in 2 Theilen Wasser aufgelöst, in eine Retorte gebracht und mit einer aus 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser bestehenden Mischung übergossen und wie gewöhnlich destillirt werden; wobei jedoch mehrere Punkte zu berücksichtigen kommen, denn abgesehen von der gehörigen Beschaffenheit des besagten Cyanides, darf die bewirkte Auflösung nicht längere Zeit, besonders unter Einfluß der Luft und Wärme der alsobald ein-

tretenden Entmischung wegen, stehen gelassen, sondern alsobald in eine tubulirte, mit der Vorlage bereits in Verbindung stehende Retorte gebracht werden, in deren Tubulus man einen Welte'schen Trichter einkittet, durch den man die erkaltete Mischung von Schwefelsäure in kleinen Portionen einträgt, da jedesmal ein starkes Aufbrausen erfolgt, indem die Cyansäure in Ammoniak — das gleichzeitig, so wie das Kali mit der Schwefelsäure in Verbindung geht — dann in Kohlensäure, welche gasförmig entweicht, zerfällt; dann erhält man ein 6 pCt. Blausäure enthaltendes Destillat, weßhalb, um dieses mit dem officinellen Präparate übereinstimmend zu machen, wenn man 1 Unze des Salzes auf die obangegebene Weise behandelt, in die Vorlage 6 Unzen, 2 Drachmen Weingeist vorgeschlagen werden müssen.

Noch kommt zu bemerken, daß eine geringe Quantität einer fremden Säure sehr zur längern Conservirung der medicinischen Blausäure beiträgt, daher das mittelst Vitriolöl bereitete, etwas Ameisensäure enthaltende Präparat ungleich haltbarer, als dasselbe mit Phosphorsäure bereitet, sich erweist, weßhalb auch mehrseitig der Vorschlag gemacht worden, derselben 1 pCt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zuzusetzen, um sie von unveränderlicher Mischung zu erhalten.

Die medicinische Blausäure bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, den zerstoßenen bittern Mandeln zukommenden, etwas betäubendem Geruch und gleichem, neßbei geistigem Geschmack, wirkt auf den Organismus in größeren Gaben giftig, ist mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar und erhitzt ohne Rückstand flüchtig.

Fehlerhaft erscheint dieselbe, wenn sie nicht farblos und wasserhell ist, insbesondere einen bläulichen Bodensatz hat, was meist von Verstäubung des Salzes während dem Eintragen, oder von Versprizgen des Retorteninhaltes während der Destillation herrührt; weiters darf sie das Lakmuspapier nicht sehr stark, sondern nur schwach röthen; mit Schwefelwasserstoffflüssigkeit versetzt, darf keine merkliche Trübung erfolgen, welche auf vorhandene schwefelige Säure deuten würde; nicht minder darf essigsaurer Barit keinen Niederschlag bewirken, endlich dem freiwilligen Verdunsten überlassen ein nur sehr geringer Antheil eines säuerlich-bitterlich schmeckenden Fluidums hinterbleiben, das von dem geringen Gehalte vorhandener Ameisensäure herrührt. — Die Methode, dieses Präparat auf seinen Blausäuregehalt zu prüfen, ist schon früherhin (S. 633) erörtert wor-

den, wobei noch zu bemerken, daß Duflos angegeben, den Procentengehalt derselben auch derart zu ermitteln, daß man $6\frac{1}{2}$ Theil reines salpetersaures Silberoryd in $93\frac{1}{2}$ Theilen destillirtem Wasser auflöset, und diese Solution zu 100 Gran der in einem zwei Unzenglase befindlichen medicinischen Blausäure unter häufigem Umschütteln zusetzt, bis aller Geruch verschwunden und keine Trübung mehr erfolgt. Aus der Menge der zugesetzten Silbernitratflüssigkeit berechnet man dann den Gehalt an Blausäure derart, daß 100 Gran jener einem Gran der letztern entsprechen, was aber gleichfalls ein genaues Verfahren überhaupt und insbesondere empfindliche Wagen voraussetzt. — Man hat noch zwei andere Methoden, nämlich Auflösen von Quecksilberoryd, dann Bildung von Pariserblau (S. 191), um den Blausäuregehalt zu ermitteln, welche aber im mindern Grade genau sind, als die S. 633 angegebene Art.

Die Blausäure wird, obwohl gegenwärtig weniger, als früher, in entzündlichen Krankheiten der Lunge, Respirationsorgane, Krämpfen, Herzleiden *re.* mit anderen Zusätzen angewendet.

Acidum hydrojodicum, siehe S. 20.

9. Acidum hydrothionicum.

Acidum hydrosulfuricum, Sulfuretum hydrogenii, Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoff, hepatisches Gas.

Diese aus 1 Atom Schwefel und 1 Aequivalent Wasserstoff bestehende Verbindung macht einen Bestandtheil der in der Natur vorkommenden hepatischen Wässer (siehe populäre Chemie I. Bd., S. 326) aus, und bildet sich bei mehreren chemischen Operationen und besondern Behandlungsweise der chemischen Präparate wie bei Darstellung des Schwefelniederschlags (S. 40), des Goldschwefels (S. 351), des salzsauren Barits (S. 415), der Zersetzung der Sulfuride durch Säuren (S. 443 und 540), demnach solches mehrseitig als Nebenprodukt austritt und frei wird, wie solches bei Vereitung der officinellen Spießglanzbutter (S. 532) u. m. a. der Fall ist.

Diese aus 94,15 Schwefel und 5,85 Wasserstoff bestehende Verbindung bildet im isolirten Zustande ein farbenloses, unsicht-

bares Gas, von eigenthümlich unangenehmen Geruch, der mit jenem der faulen Eier übereinkommt, so wie auch gleichem Geschmack; ist leichter als die atmosphärische Luft, zum Athmen untauglich, leicht entzündlich und mit bläulicher Flamme verbrennbar, wobei Wasser und schwefelige Säure gebildet wird; wird vom Wasser absorbirt, und von Metallen, die sich des Schwefels bemächtigen, zerlegt, daher metallene Gegenstände mit dem Gase in Berührung kommend, anlaufen (S. 39), indem sich an der Oberfläche derselben eine Schichte einer Schwefelverbindung bildet, wie andererseits daselbe gebraucht wird, um Metalle zu entdecken und aus Verbindungen, wie mehrseitig schon darauf (S. 459) hingedeutet, abzuscheiden.

Da Schwefelwasserstoffgas gebraucht wird, um mehrere Präparate, wie die Hydrojodsäure (S. 22), das hydrojodsaure Kali und Natron (S. 531 und 585), dann das Schwefelnatrium (S. 585) darzustellen, so muß es zu diesem Zwecke entwickelt werden, was am wohlfeilsten aus dem Eisensulfuride (S. 208) nachstehender Weise geschieht.

In eine zweihalsige W o u l f e'sche Flasche bringt man eine angemessene Menge besagten Schwefeleisens, befestiget in den einen Hals den W e l t e r'schen Trichter, oder auch eine einfache, eben trichterförmig erweiterte Röhre, die bis nahe am Boden der Flasche reichen und in diese selbst zur Absperrung jener nebst besagter Verbindung eine Schichte Wasser gebracht werden muß, so daß das Ende der Röhre wenigstens $\frac{1}{2}$ Zoll tief in solches eingetaucht sich befindet; in den zweiten Hals besagter Flasche befestiget man eine ungleichschenkelige Röhre, deren längerer Schenkel in eine zweite Flasche, die jene Flüssigkeit enthält, auf welche das Gas einwirken soll, ziemlich tief in selbe eingesenkt, reicht, welche man nöthigenfalls auf dieselbe Art noch mit einer dritten Flasche in Verbindung setzen kann, falls in der zweiten nicht alles Gas absorbirt wird, und man solches nicht frei entweichen lassen will. Nachdem sämmtliche Fugen mit einem aus Lein- samenmehl und etwas Wasser angestossenen Kitt sorgfältig vermacht worden, gießt man durch den W e l t e r'schen Trichter oder die Röhre verdünnte Schwefel- (oder auch Salz-) Säure in kleinen Portionen ein, welche alsogleich eine heftige Reaction auf das Eisensulfurid ausübt, indem unter partieller Wasserzer-

setzung das Eisen oxydulirt, der frei gewordene Wasserstoff aber an den vorhandenen Schwefel tritt, damit Hydrothiongas bildet, welches sofort entweicht, während das gleichzeitig gebildete Eisenorydul sich der zugesetzten Säure bemächtigt und schwefelsaures (oder salzsaures) Eisenorydul bildet, daher der in der Gasentwicklungsflasche befindliche Rückstand dann auf Eisenvitriol, wie S. 179 Note angegeben (und so auch das bei Anwendung der Salzsäure gebildete Muriat) weiter benützt werden kann, wobei jedoch zu bemerken, daß in dem Verhältnisse, als die in solcher vorhandene Flüssigkeit mit dem durch die Einwirkung der Säure auf das Sulfurid hervorgegangenen Salze gesättiget, die Gasentwicklung immer schwächer wird, und endlich ganz aufhört, wenn auch ein Ueberschuß von Säure vorhanden, demnach solche nur dann wieder beginnt, wenn eine bedeutende Menge Wasser zugegossen, wodurch die Salzsolution mehr verdünnt wird, welcher Umstand es nothwendig macht, daß die Säure selbst schon ziemlich verdünnt angewendet werde, wodurch auch die sonst anfänglich zu stürmische Reaction gemäßiget wird; sonst ist es gut, wenn anhaltend Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden soll, mittlerweile eine zweite Flasche herzurichten und aus dieser die Operation weiter vorzunehmen, wenn die Entwicklung des Hydrothions aus der ersten schon zu schwach wird.

Will man das entwickelte Gas rein haben, nämlich es von den mitgerissenen Theilen der Säure u. c. befreien, so wendet man zwischen der Entwicklungs- und jener, worin die Absorbirung oder respektive besondere Wirkung des Gases Statt finden soll, noch eine Mittelflasche, eine Quantität destillirtes Wasser *) enthaltend, auf die angegebene Weise an, durch welche letzteres jenes durchstreichen muß, ehe solches entweicht.

Sonst läßt sich auch mit Vortheil der auf die S. 442 beschriebene Weise bereitete Schwefelkalk, respektive die Auflösung desselben zur Abscheidung der Hydrothionsäure benützen,

*) Hat man eine Verbindungsröhre, die im aufsteigenden Schenkel eine Kugel (auf die Art wie in der Tafel zum 7. Hefte des Neuesten, Fig. IV abgebildet) angeblasen hat, so kann diese mit Asbest, zuvor mit Kalisolution getränkt, locker angefüllt und so die Mittelflasche entbehrt werden.

die man in die Woulfe'sche Flasche bringt, und die Zersetzung mit verdünnter Salzsäure oder auch starkem Essig bewirkt; ist jedoch letzterer schwach oder jene sehr verdünnt, so entwickelt wenig Schwefelwasserstoffgas, weil solches von der Flüssigkeit, wie schon früher gelegentlich (S. 40) gesagt, aufgenommen wird, und nur durch Erhitzen derselben ausgetrieben werden kann; daß die bei Zersetzung betreffender Schwefelverbindungen behufs der Darstellung mehrerer Präparate sich entwickelnde Hydrothionsäure gleichzeitig unter den angemessenen Vorrichtungen benützt werden kann, versteht sich von selbst.

Theils als Arzneimittel, theils als Reagens wird die Auflösung des Schwefelwasserstoffes in Wasser unter der Bezeichnung:

Aqua hydrothionica,

Aqua hydrosulfurata s. hepatica, Acidum hydrothionicum liquidum, Liquor hydrosulfuratus s. hydrogenii sulfurati; Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit, wässerige Hydrothionsäure benützt, welche Solution entweder nach der Pharm. boruss. u. m. a. derart erhalten wird, daß man, wie bei der wässerigen Kohlensäure angegeben, das Gas in eine, luftleer gemachtes kaltes Wasser enthaltende, auf die Brücke einer pneumatischen Wanne gestellte Flasche eintreten läßt, und wenn solche etwa $\frac{3}{4}$ mit dem Gase angefüllt ist, selbe von der Brücke wegschiebt, die Oeffnung mit dem Finger oder der flachen Hand schließt, dann vorsichtig den Inhalt eine Zeit lang schüttelt, die Mündung darauf wieder in das Wasser senkt und durch Entfernung des Verschlusses Wasser eintreten läßt, das die Stelle des absorbirten Gases einnimmt, darauf wieder eine Quantität des letzteren einströmen läßt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis zuletzt kein Aufsteigen des Wassers in die Flasche bemerkbar, wo natürlich auch kein Gas auf diese Weise mehr absorbiert wird; — oder man schlägt nach der Pharm. gallic. etc. das luftleer gemachte kalte Wasser in die zweite und dritte Woulfe'sche Flasche der früher beschriebenen Vorrichtung vor, und läßt das ganz langsam aus dem Schwefeleisen entwickelte Gas unmittelbar, oder zuvor durch die besagte Mittelflasche (solche nach der Pharm. gallic. etwas reines Kali enthaltend) geleitet, sohin

gereinigt, vom Wasser absorbiren, das jedoch nur unvollkommen aufgenommen wird, wenn die Gasentwicklung zu tumultarisch erfolgt, da es sich im Wasser nicht gehörig vertheilen kann; daher mehr hohe als weite Flaschen vorzuziehen, und die Operation so lange fortzusetzen ist, bis kein Gas mehr aufgenommen wird, das zu dreifachem Volumen, gehörig verfahren, vom Wasser aufgenommen werden kann.

Wenn die so gebildete wässerige Hydrothionsäure nicht alsobald verwendet wird, so muß sie in kleine Flaschen vertheilt, diese möglichst luftdicht verschlossen und verkittet, an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Die wässerige Hydrothionsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die den eigenthümlich unangenehmen Geruch und Geschmack des Gases besitzt, das blaue Lakmuspapier schwach röthet, durch Einfluß der Luft derart zerlegt wird, daß letztere Sauerstoff an den Wasserstoff abgibt, während der Schwefel in Form eines gelblichen Pulvers anfangs an der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidet, später aber zu Boden fällt, so daß zuletzt nur Wasser und abgelagerter Schwefel sich vorfindet; durch Erhitzen wird alles Gas aus dem Wasser abgeschieden, eben so durch Chlor, Jod (S 22) und Brom, die sich des Wasserstoffes bemächtigen; mit Metallsalzen zusammengebracht werden vermöge gegenseitiger Reaction Sulfuride gebildet, die nach Beschaffenheit des Metalls von verschiedenem Ansehen gefällt werden, worauf sich die Anwendung derselben zur Ermittlung eines Metallgehaltes in Flüssigkeiten gründet; insbesondere wird zur Entdeckung des Bleies nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe Hahnemann's Probestlüssigkeit:

Liquor hydrosulfureticus acidulus,

Liquor probatorius Hahnemanni, säuerliche Schwefelwasserstoffflüssigkeit nachstehender Weise bereitet:

Schwefelkalk,

Weinsäure, von jedem 2 Drachmen,

destillirtes Wasser 16 Unzen, werden in einer starken, gut verschlossenen Flasche eine Viertelstunde hindurch geschüttelt, darauf ruhig stehen gelassen, damit sich der gebildete weinsaure Kalk absetzen könne, von welchem die klare Flüssigkeit

Präparatentunde.

ab- und in eine Flasche gegossen, worin sich 2 Drachmen Weinsäure befinden, endlich selbe gut verschlossen aufbewahrt wird.

Zu bemerken ist: Es ist gut, den Schwefelkalk zuerst allein mit dem Wasser einige Zeit hindurch zu schütteln, um die Auflösung des Calciumsulfurides zu begünstigen, dann erst die feingepulverte Weinsäure zuzusetzen, die Flasche zu verstopfen, vorsichtig zu schütteln und von Zeit zu Zeit den Stöpsel etwas zu lüften, damit nicht wegen großer Anhäufung des Gases das Glasgefäß in Gefahr komme, zersprengt zu werden. Will man besagte Probestlüssigkeit auf längere Zeit vorrätzig halten, so geschieht dieses am besten, wie vorhin besagt, in kleine Flaschen, ohne Zusatz der Weinsäure, welche man erst dann in gehöriger Menge in der Flüssigkeit auflöst.

Die Bildung des Schwefelwasserstoffes aus dem Schwefelkalk findet folgendermaßen Statt: Letzterer enthält als vorzüglichsten Bestandtheil Calciumsulfurid, welches mit Wasser zusammengebracht wegen partieller Zersetzung desselben, indem der Sauerstoff an das Calcium, das Hydrogen aber an den Schwefel tritt, in hydrothionsauren Kalk übergeht, die hinzugebrachte Weinsäure bildet dann mit dem Kalk unlöslich weinsäuren Kalk, während der Schwefelwasserstoff vom Wasser aufgenommen wird. Das zweite Verhältniß Weinsäure hat den Zweck, daß wenn in Flüssigkeiten, z. B. Wein, Essig, die auf einen Bleigehalt geprüft werden sollen, zugleich Eisen vorhanden ist, dieses nicht gefällt werde, sondern aufgelöst bleibe; in jenen Fällen, wo die Gegenwart der Weinsäure zwecklos ist, oder sogar eine Zersetzung in der zu untersuchenden Flüssigkeit bewirken kann, ist die wässerige Schwefelwasserstoffflüssigkeit der *S a h n e m a n*'schen Weinprobe vorzuziehen; da letztere in Verbindung mit der Weinsäure um so leichter eine Zersetzung erleidet, so geschieht deren Aufbewahrung, wie gesagt, am besten ohne den zweiten Zusatz. — Die Pharm. boruss. läßt zu 4 Unzen der auf oben angegebene Weise bereiteten Schwefelwasserstoffflüssigkeit 1 Drachme Weinsäure zusetzen.

Die Probestlüssigkeit kommt mit der wässerigen Hydrothionsäure überein, nur hat sie einen stark sauern Geschmack, welchen sie selbst nach Abscheidung des Schwefelwasserstoffes behält.

Fehlerhaft ist die Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit überhaupt, wenn sie nicht klar, sondern trübe, gleichsam milchicht ist, einen geringen hepatischen Geruch besitzt, demnach der größte Theil Schwefelwasserstoff zersetzt oder entwichen ist, in welchem Falle sie in der verdünnten Bleizuckerlösung eine geringe oder gar keine Färbung bewirken wird.

Wie gesagt, wird die reine (nicht aus Schwefelkalk bereitete) Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit in angemessenen Gaben innerlich, so wie äußerlich in mehreren Krankheiten, wie Sicht, Flechten, Mercurialcacherie &c., dann selbst das Gas zu Inhalationen gebraucht, das man aus Schwefeleisen mit sehr schwacher Salzsäure entwickeln und mit atmosphärischer Luft gemengt, in der eiternden Lungensucht &c. einathmen läßt.

Von der künstlichen Schwefelbadesflüssigkeit war schon S. 444 die Rede.

10. Acidum lacticum.

Milchsäure.

Bereits S. 204 wurde die Darstellung der Milchsäure aus Kuhmilch und Milchzucker angegeben, wie auch im 7. Hefte des Neuesten, S. 111, die Vereitung aus dem Saft der Runkelrüben und der Kleie erörtert; außer diesen läßt sich noch mit Vortheil aus dem ordinären gelben Zucker Milchsäure darstellen, indem man solchen in 20 — 25 Theilen warmen Wasser auflöst demselben 5 — 8 pCt. gewöhnlichen, mit etwas Wasser gut angerührten, aus Kuhmilch abgetriebenen Käse oder auch Kälberlaab zusetzt, und in einem Glas- oder Steingutgefäße an einem möglichst gleichwarmen Orte einer Temperatur von + 25° R. oder etwas darüber mehrere Wochen hindurch aussetzt, wo je nach Umständen binnen 8 oder 14 Tagen eine merkliche Gasentwicklung wahrnehmbar, und in dessen Folge die Flüssigkeit auch sauer wird, daher man von Zeit zu Zeit reine geschlemmte Kreide einrührt, um die gebildete Säure fast zu neutralisiren, wenn kein vermehrtes Sauerwerden mehr wahrzunehmen, was meist nach Verlauf von 2 Monaten und darüber der Fall, während welchem auch das verdampfte Wasser und um so mehr zu ersetzen ist, wenn das Fluidum eine dickliche Consistenz wegen vermehrter Menge des neugebildeten Salzes annimmt,

so wird sie vollends mit Kreide gesättiget, durchgeseiht, bis zur schwachen Syrupsdicke abgedampft und dem Krystallisiren an einem kühlen Orte überlassen; den erhaltenen krystallinischen Brei bringt man auf ein Seibetuch von feiner Leinwand, läßt die Flüssigkeit gut abtropfen, was meist geraume Zeit erfordert, daher man solche zuletzt durch gelindes Pressen abkürzen kann; um den so erhaltenen milchsauren Kalk zu reinigen, wäscht man ihn zuerst mit etwas kaltem Wasser ab, löset solchen dann in kochendem Wasser auf, seiht die Solution neuerdings durch, und überläßt sie dem Krystallisiren, was man selbst nochmals — nöthigenfalls die Lauge mit etwas reiner gröblicher Kohle digerirt — vornehmen und so auch die Mutterlauge concentriren kann, um schöne, an der Luft weiß bleibende Krystalle zu erhalten, die man dann bei mäßiger Wärme vollkommen und gut austrocknet.

Auf 10 Theile des so erhaltenen gut getrockneten milchsauren Kalkes werden 3 Theile gereinigtes Vitriolöl abgewogen, solches mit 6 Theilen einer Mischung von gleichen Theilen destillirtem Wasser und rectificirtem Weingeist verdünnt, dann mit jenem in einem Glasgefäße angerührt und einer dreitägigen Digestion unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe überlassen, das Fluidum dann abfiltrirt, der kalkige Rückstand ausgepreßt, jenes bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale concentrirt, falls nöthig nochmals filtrirt, und wenn solches die Consistenz eines dünnen Syrops angenommen hat, in wohlvermachten Flaschen aufbewahrt. Sollte das Produkt jedoch nicht entsprechend rein seyn, so muß es durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und freiwilliges Abdampfen gereinigt werden.

Die Bildung der Milchsäure aus dem Zucker gründet sich auf die besondere Wirkung der zugesetzten thierischen Substanz bei einem angemessenen Wärmegrade eine sogenannte schleimige Gährung (man sehe *Ehrmann's populäre Chemie*, 2. Bd., S. 641) hervorzurufen, in dessen Folge durch eine Umsezung der den Zucker constituirenden Atome sich Gummi, Mannit, weiters Krümelzucker bildet, so wie Kohlenäure und selbst etwas Wasserstoffgas entweicht; weiterhin bildet sich aus dem Gummi und Mannit Milchsäure, welche als endliches Produkt der Entmischung auftritt, so daß, wenn solche vollkommen zu Ende ge-

kommen, hauptsächlich nur diese in der Flüssigkeit, meist jedoch noch ein Theil unveränderter Krümelzucker und Mannit, nebst der theilweise veränderten thierischen Substanz enthalten ist, was nothwendig macht, besagte Säure an Kalk zu binden, den gebildeten milchsauren Kalk auf die angegebene Weise zu reinigen, und dann wieder durch Schwefelsäure zu zersetzen, welche an den Kalk tritt, während die frei gewordene Milchsäure an das Fluidum übergeht; durch den Weingeistzusatz wird beabsichtigt, daß in dem sauren Fluidum der gebildete Gips minder aufgelöst werde; da die Milchsäure nicht im festen krystallisirten Zustande dargestellt werden kann, so wird sie blos bis zu dem angegebenen Punkte concentrirt.

Die so erhaltene Milchsäure bildet ein farbenloses Fluidum von 1.200 spec. Gewicht, ist geruchlos, aber von stark saurem Geschmack, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, in der Hitze wird sie zum Theil entmischt, zum Theil sublimirt, welche sublimirte Milchsäure eine besondere Modification der nur als Hydrat darstellbaren Säure bildet, sonst geht sie mit Basen in Verbindung und bildet eigenthümliche Salze, un'er welchen vorzugsweise das S. 204 beschriebene Eisenlaktat medicinische Anwendung fand; sonst wird die Säure in Form einer Limonade, als Syrup und Pastillen, wie im 7. Hefte des Neuesten S. 114 angegeben, verwendet, nachdem sie bei gestörter Verdauung vorzugsweise auch bei jenen Blasensteinen, die aus phosphorsaurem Kalk bestehen, wesentliche Dienste leisten soll. Man sehe Riecke, S. 15 u. s. w.

11. Acidum muriaticum.

Acidum hydrochloricum, Acidum salis, Spiritus salis acidus, Salzsäure, Hydrochloresäure, Chlorwasserstoffsäure, saurer Salzgeist.

Diese aus gleichen Atomen Chlor und Wasserstoff, oder nach der ältern Vorstellung aus Murium (einem einfachen aber noch nicht isolirt dargestellten Stoff) und Oxygen bestehende Säure wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise bereitet:

Verknüftertes Kochsalz 4 Pfund, werde in eine tubulirte Retorte gebracht, an diese nach den Regeln der

Kunst die Woulfe'schen 2 $\frac{1}{2}$ Pfund destillirtes Wasser enthaltenden Flaschen angelegt, dann durch den Tubulus der Retorte in abgetheilten Portionen

concentrirte Schwefelsäure 5 Pfund ein- getragen und aus dem Sandbade bei allmählig verstärktem Feuer so lange destillirt, als noch ein Gas übergeht. Nach geendigter Operation werde die in den Vorlagen befindliche Säure über 2 Unzen gereinigtem Kochsalz einer neuen Destillation unterworfen, und solche dann in wohlvermachten Glasflaschen aufbewahrt. Die Dichtigkeit sey 1,200.

Zu bemerken ist: Um ein entsprechend reines Produkt zu erhalten, ist es nöthig, auch gehörig beschaffene Materialien anzuwenden; insbesondere soll das Kochsalz auf die S. 573 beschriebene Weise von Eisen und anderen, besonders organischen Beimengungen gereinigt, und das Vitriolöl frei von Salpeter- und schwefeliger Säure seyn; ersteres bringt man wohl getrocknet in eine tubulirte Retorte, setzt diese in ein Sandbad und verbindet sie mittelst eines Vorstoßes wie beim Chlor (S. 14) angegeben, mit einer dreihalsigen und 2 zweihalsigen Woulfe'schen Flaschen, die in eine Kühlvorrichtung befestigt werden; in die erste Flasche kommt das Sicherheitsrohr und so viel Wasser, daß dessen unteres Ende etwa $\frac{1}{2}$ Zoll darinnen eingetaucht sich befindet; in die nächstfolgende Flasche kommt 2 Pfund, in die letzte zweihalsige Flasche aber $\frac{1}{2}$ Pfund destillirtes Wasser; sämtliche Jugen werden mit Ausnahme der zweiten Mündung der letzten Flasche (die nur mit einem Korkstöpsel leicht zu verschließen ist), mit einem aus Leinölfirniß und weißem Thon zu einer plastischen Masse angestossenen Kitt sorgfältig vermacht, und nun durch den Tubulus auf das Kochsalz in abgetheilten Portionen und jedesmaliger Verschließung der Tubulatur (mit einem genau passenden Glasstöpsel), besser aber durch einen in letztere eingefitteten Welter'schen Trichter das Vitriolöl eingetragen; bei Anwendung besagten Trichters muß man aber etwa 2 Loth Vitriolöl mehr nehmen, weil ungefähr so viel in dessen Biegung bleibt. — Man läßt nun alles etwa 12 Stunden oder über Nacht stehen, damit die Säure das Salz gehörig durchdringen könne, und gibt dann gelindes Feuer, das in dem Grade erhalten und wenn nöthig verstärkt

wird, daß das Glucken in den Flaschen weder zu schwach, noch zu heftig sey, in welchem letzterem Falle in der Retorte eine heftige Reaction Statt findet, und die Gasentwicklung so rasch erfolgt, daß die Masse stark aufschäumt, und selbst ein Uebergehen des Retorteninhaltes zu befürchten ist; wenn man nicht alsobald das Feuer entfernt; auch wird durch die rasche Absorbition des Gases vom Wasser so viel Wärme frei, daß die Flüssigkeit in den Flaschen zu stark erhitzt wird, und wenn nicht fortwährend die Abkühlung Statt findet, sich Gas aus der Mündung der letzten Flasche entwickelt, wo es dann nöthig wird, noch eine zweihalsige, etwas Wasser enthaltende Flasche anzulegen, um solches zu condensiren; sonst ist noch darauf zu sehen, daß durch keine Fugen wegen unvollkommener oder wieder schadhast gewordener Verkittung Gas entweiche, was man durch einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab erfährt, wo an der Stelle, wo salzsaures Gas entströmt, ein weißer Nebel entsteht, daher dort die weitere sorgfältige Verkittung vorzunehmen; die Operation ist zu Ende, wenn bei verstärktem Feuer das Glucken in den Flaschen aufhört und sohin das Wasser in der Sicherheitsröhre nicht merklich höher steigt, in welchem Zeitpunkte man, um die Retorte zu erhalten, selbe außer Verbindung mit der ersten Flasche bringen, sie vorsichtig aus dem Sand herausheben, und den Inhalt auf eine Steinplatte oder in ein nebenstehendes heißes Wasser enthaltendes Gefäß ausgießen, dann aber wieder bis zur Abkühlung auf den heißen Sand legen muß; sonst kann man auch heißes Wasser in die Retorte selbst gießen, wo um so leichter die salzige Masse heraus zu bringen ist.

Die in der ersten oder dreihalsigen Flasche befindliche Flüssigkeit ist in der Regel unrein, daher nur zu manchen Zwecken, wie zur Darstellung des salzsauren Kalkes *rc.* verwendbar; der Inhalt der beiden zweihalsigen Flaschen wird in dem Verhältnisse, daß die Flüssigkeit das angegebene specifische Gewicht besitzt, zusammen gegossen, und über die vorgeschriebene Menge Kochsalz einer Rectification unterworfen, wozu man sie in eine bereits im Sandbade befindliche tubulirte, das reine Kochsalz enthaltende, mit einem Ballon und einer zweihalsigen, durch eine ungleichschenkelige Röhre verbundene *W o l f e'sche* Flasche, worin sich etwas Wasser zur Eintauchung des längeren Schen-

kels jener befindet, in Communication stehenden Retorte mit der Vorsicht bringt, daß kein Versprizen Statt finde, wo nach gescheneher Verkittung der Fugen bei gelindem Feuer und stets kühl erhaltener Vorlage bis nahe zur Trockenheit destillirt wird und die im Ballon befindliche Flüssigkeit in Flaschen mit genau passenden Glasstöpseln versehen, die überdieß noch mit Wachs vermacht werden, die in der Woulf'schen Flasche befindliche Säure aber für sich aufbewahrt.

Ätiologie. Die Ausscheidung der Salzsäure aus dem Kochsalze erfolgt der neuern Erklärungsart gemäß derart, daß das Kochsalz aus Chlor und Natrium bestehend, durch das Vitriolöl — dieses aus Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt — vermöge Zerlegung eines Aequivalentes des letzteren, dessen Sauerstoff an das Natrium, das Hydrogen aber an das Chlor übergeht, in Salzsäure und Natron umgewandelt wird, die vorhandene Schwefelsäure bemächtigt sich des Natrons und die Salzsäure wird frei, welche gasförmig entweicht, und vom vorgeschlagenen Wasser absorbirt wird.

4 Pfund = 96 Loth Kochsalz liefern 59,5 Salzsäure, und würden, wenn die Zerlegung durch das Vitriolöl gleichmäßig erfolgte, 40 Loth desselben erfordern, und dann 59,67 schwefelsaures Natron bilden; nun aber findet die Einwirkung des Vitriolöls in der ersten Periode nur bis zu dem Punkte leicht Statt, bei welchem sich doppelt schwefelsaures Natron bildet; um daher durch dieses die weitere Zerlegung des noch vorhandenen Kochsalzes zu bewerkstelligen, was gleichsam den zweiten Akt des chemischen Processes bildet, so muß die Temperatur sehr gesteigert werden; wendet man dagegen gleich eine größere Menge Vitriolöl an, so wird einestheils durch die vermehrte Menge der Säure, andererseits durch den über ein Aequivalent betragenden Wassergehalt die Zerlegung des Kochsalzes erleichtert, was demnach auch erfolgt, wenn man das einfache Verhältniß (auf 48 Theile Salz, 40 Theile) Vitriolöl, wie nach Angabe der Pharm. hamb. mit dem halben Gewichte destillirten Wassers vor dem Eintragen verdünnt, wo keineswegs Salzsäure sammt dem Wasser gleichzeitig verdampft wird, sondern jene geht größtentheils zuerst bei mäßiger Erhitzung gasförmig über, wird wie gewöhnlich absorbirt, und das Wasser verdampft nur nach und

nach, daher je nachdem die Abkühlung der W o u l f e'schen Flaschen geschah, sich mehr oder weniger stark salzsäurehaltige Flüssigkeit in der dreihalsigen Flasche condensirt haben wird, woraus auch zu entnehmen, daß es nicht vortheilhaft ist, das zur Bildung von wässerig-liquider Salzsäure bestimmte Wasser dem Vitriolöl zuzusetzen und in den an die Retorte angelegten Ballon die Condensation des übergehenden salzsauren Gases und der Wasserdämpfe zu bewirken, schon deswegen, weil in der dreihalsigen Flasche die mit übergeführten fremden Stoffe fast gänzlich verdichtet werden, weshalb auch sonst angegebene Vorrichtungen zur Darstellung der wasserhaltigen Salzsäure die Benützung des W o u l f e'schen Apparates nur unvollkommen ersetzen können. Will man übrigens das Vitriolöl mit einer größern Menge Wasser in der Absicht verdünnen, die beim unmittelbaren Eintragen desselben erfolgende tumultuarische Einwirkung zu mindern, die Zersetzung des Kochsalzes gleichmäßig ohne Anwendung bedeutenden Hitzegrades zu Ende zu führen und das salzsaure Gas mit dem Wasser zu verdichten, so muß gleichwohl nebst dem Ballon eine Flasche etwa $\frac{1}{5}$ des vorgeschriebenen Wassers enthaltend mit der Retorte in Verbindung gesetzt werden, damit das frei entweichende Gas von jenem um so gewisser aufgenommen werde; sonst kommt noch zu bemerken, daß ein gereinigtes, vorzugsweise eisenfreies Kochsalz eine Hauptbedingung zur Erzielung eines entsprechend beschaffenen Präparates ist, nachdem sich solches gegentheils nur auf umständlichem Wege rein darstellen läßt, wie auch jedenfalls die im Ballon condensirte Säure der Rectification zu unterwerfen ist.

Da zu 59,5 Loth sich entwickelnder Salzsäure 60 Loth Wasser zur Absorption angegeben sind, so würde das Produkt nahe 50 pCt. wirkliche Säure enthalten, wenn das Kochsalz ganz wasserfrei angewendet, in der ersten Flasche sich kein Gas nebst Wasser condensiren, endlich kein anderweitiger Verlust ergeben würde, welchem zu Folge das Präparat von 1,200 Gewicht, 40,7 pCt. wirkliche Salzsäure enthält.

Das Verhältniß der Zuthaten, namentlich die Menge des Wassers zur abgeschiedenen Salzsäure, wird nach Angabe der übrigen Pharmacopöen sehr verschieden bestimmt, wie denn auch

außer der Pharm. gallic. *) nach selben ein mehr wasserhältiges Präparat, und zwar nach der Pharm. bavar. et hamb. von 1,130, nach der Pharm. boruss. et saxon. u. m. a. von 1,110 — 1,120 spec. Gewicht vorrätzig zu halten, was in mehrfacher Hinsicht zu berücksichtigen ist; die Pharm. saxon. läßt insbesondere die käufliche Salzsäure über $\frac{1}{12}$ Kochsalz destilliren, nachdem solche durch zugetropften salzsauren Barit von der Schwefelsäure befreit worden; enthielt sie jedoch Eisen, wie nicht selten der Fall, so kann dieses nicht auf diese Weise vollkommen abgetrennt werden, denn wird concentrirte Salzsäure destillirt, so geht anfangs nur Gas über, zu dessen Condensirung man nebst einem Ballon eine Flasche, verhältnißmäßig Wasser enthaltend, anlegen muß, und wenn kein Gas mehr entweicht, so geht dann auch salzsaures Eisen mit über.

Andere Umstände die auf die Reinheit des Produktes Einfluß haben, sind als bemerkenswerth anzuführen, und zwar der Brom- und Jodgehalt mancher Kochsalzsorten, wo besonders ersteres gleichzeitig abgetrennt und mit verflüchtigt wird; weiters die Gegenwart organischer Substanzen, gleichfalls im Kochsalze vorkommend, wodurch schwefelige Säure gebildet, und das Destillat verunreinigt wird, die jedoch auch schon im angewendeten Vitriolöl selbst, außerdem solches salpetersäure- endlich arsenikhältig seyn kann, welche letztere Beimengung auch in die Salzsäure übergeht, während durch die vorhandene Salpetersäure Chlor (S. 85) gebildet wird; um das Destillat von diesen fremden Stoffen zu befreien, erweist sich Schwefelkalk am angemessensten, den man in entsprechender Menge solchem zusetzt, und in einer wohlverstopften Flasche längere Zeit in Berührung läßt, dann wie angegeben der Rectifikation unterwirft.

Die concentrirte Salzsäure bildet im reinen Zustande eine ungefärbte klare Flüssigkeit, die an der Luft häufige weiße Dämpfe ausstößt, und dadurch auf die Geruchsorgane heftig einwirkt, das Athmen sehr erschwert und zum Husten reizt, einen stark sauern

*) Dieselbe läßt das Gas vor der Absorption durch Wasser durchstreichen, und so gereinigt erst in die andere Flasche übertreten, wornach mit der dreihälftigen 3 zweihälftige Flaschen in Verbindung gesetzt werden, deren erste etwa einen Quersfinger hoch destillirtes Wasser enthält.

Geschmack und ein spec. Gewicht von 1,200 besitzt, sich mit Wasser unter Erhöhung der Temperatur und gleichzeitigem Ausstoßen von salzsaurem Gas mischen, und erhitzt vollständig, d. h. ohne Rückstand verflüchtigen läßt.

Unrein ist dieselbe, wenn sie gefärbt, einen dem Safran ähnlichen oder sonst fremdartigen Geruch besitzt, im verdünnten Zustande salzsaurer Barit wegen vorhandener Schwefelsäure einen weißen Niederschlag hervorbringt, weiters mit Ammoniak neutralisirt keine klare Flüssigkeit gibt, sondern ein gelbes Pulver vom ausgeschiedenen Eisenoxyd absetzt, oder mit blausaurem Eisenkali einen blauen Präcipitat liefert; ferner wegen vorhandenen nicht flüchtigen Beimengungen sich nicht ohne Rückstand verflüchtigen läßt; endlich wenn in die verdünnte Säure hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas einen Arsenikgehalt durch Bildung eines gelben Niederschlages gibt.

Außer obbeschriebener Säure ist noch officinell:

Acidum muriaticum dilutum,

verdünnte Salzsäure, welche vorschriftsmäßig erhalten wird, wenn man zu 2 Theilen

destillirtem Wasser nach und nach 1 Theil der concentrirten Salzsäure zusetzt und die erkaltete Flüssigkeit dann aufbewahrt.

Sie bildet eine wasserhelle nicht rauchende Flüssigkeit, die feinen ausnehmenden Geruch, aber sehr sauren Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,070 besitzt, bei 14 pCt. wirkliche Säure enthält, sich gleichfalls ohne Rückstand verflüchtigen läßt, und dieselben Proben der Reinheit wie bei der concentrirten Säure angeben aushalten muß.

Die verdünnte Salzsäure allein wird schleimigen, zuckerhaltigen und anderen Flüssigkeiten zugesetzt, in Faul- und andern Fiebern als ein auf die Blutmischung und die Secretionen wohlthätigen Einfluß habendes Mittel, nicht minder in mehreren chronischen Leiden, wie Flechten, Ausschlägen zc. innerlich, so wie äußerlich angewendet; außerdem ist dieselbe, so wie in einigen Fällen die concentrirte Salzsäure ein Auflösungsmittel vieler Metalle und anderer Stoffe — allein oder mit gleichzeitiger Anwendung von Salpetersäure — demnach solche vielfach zur

unmittelbaren oder mittelbaren Darstellung pharmaceutischer Präparate in Anwendung kommt, wie solche schon früherhin mehrseitig besprochen worden.

Selten mehr wird das beim Zusammenbringen von Kochsalz und Vitriolöl entwickelte salzsaure Gas zur Zerstörung der Miasmen gebraucht, nachdem Chlorgas (S. 9) entsprechendere Dienste leistet.

12. Acidum nitricum.

Acidum azoticum, Salpetersäure, Stickstoffsäure.

Diese aus 1 Atom Stickstoff und 5 Atomen Sauerstoff bestehende Säure kommt in der Natur nur an Basen gebunden vor, kann im isolirten Zustande weder aus den Bestandtheilen gebildet werden, noch bestehen, demnach solche nur als Hydrat bekannt ist. — Nach der österreichischen Pharmacopöe ist dieselbe von viererlei Beschaffenheit vorrätzig zu halten, nämlich:

a) Acidum nitrico-nitrosum.

Acidum nitroso-nitricum, Acidum s. Spiritus nitri fumans, salpetrige Salpetersäure, salpetersaure salpetrige Säure, rauchende Salpeter- oder Stickstoffsäure, zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift gegeben wird:

Zerstoßener und getrockneter Salpeter 4 Pfund, werde in eine Glasretorte gebracht und mit Vorsicht concentrirte Schwefelsäure 3 Pfund und 10 Unzen hinzugebracht, dann wenn nach den Regeln der Kunst die Woulf'schen, mit der Sicherheitsröhre versehenen Vorlagen, deren erste leer bleibt, in den übrigen aber

destillirtes Wasser 1 Pfund vertheilt, angelegt worden, aus dem Sandbade destillirt. Die in der ersten Vorlage befindliche Säure wird für sich, eben so die in den übrigen Flaschen enthaltende verdünnte Salpetersäure aufbewahrt.

Zu bemerken kommt: Um ein reines Präparat zu erhalten, ist es vor Allem nothwendig, nur gereinigten Salpeter zu nehmen, weil es weniger umständlich ist, diesen, als das hieraus dargestellte Edukt von einem Chlorgehalt zu befreien; selben

zerstoßen in eine untubulirte Retorte bringt und mittelst eines sogenannten horizontalen Glastrichters (in dessen Ermanglung durch eine weite zweckmäßig gebogene Glasröhre), der bis in den Bauch der Retorte reicht — nachdem man zuvor in den Hals der Retorte einen Zylinder von Papier geschoben — vorsichtig die vorgeschriebene Menge englisches Vitriolöl hinzusetzt, damit kein Versprigen desselben Statt finde, wie man auch, wenn Alles durchgegangen, den Trichter und dann den Papierzylinder herauszieht, um jede Verunreinigung des Retortenhalses zu vermeiden.

Die Retorte stellt man nun in ein Sandbad, legt an solche einen Ballon an, setzt mit diesem eine dreihalsige, dann eine zweihalsige Flasche in Communication, und zwar den Ballon mit der ersten Flasche durch ein gleichschenkeliges, diese mit der zweiten Flasche aber durch ein ungleichschenkeliges Rohr, dessen längerer Schenkel in letztere ziemlich tief hinabreicht; es ist gut, die Stöpseln, worin die Verbindungsrohre u. befestiget werden, mit weißem (geschmolzenen) Wachs zu imprägniren, um sie vor dem alsobaldigen Zerfressen durch die sauren Dämpfe zu schützen; der Ballon bleibt ganz leer; in die dreihalsige Flasche kommt soviel destillirtes Wasser, daß das im dritten Halse befestigte Sicherheitsrohr einen starken Quersfinger hoch sich darin eingetaucht befindet, in die zweite Flasche kommen 8 Unzen Wasser; sämtliche Jugen werden mit einem fetten Kitt (S. 646) und darüber mit einem Gipsbrei, mit Ausnahme der zweiten Mündung der letzten Flasche, die nur leicht mit einem Stöpsel verschlossen wird, vermacht. Nachdem man alles über Nacht stehen gelassen hat (wo in der Regel wegen Statt findender Reaction und Erwärmung der Ingredienzien schon etwas Flüssigkeit verdampft und in der Vorlage sich condensirt), wird dann anfangs gelindes, nur mäßig verstärktes Feuer gegeben, damit der Retortinhalt nach und nach ins Schmelzen komme, dann gelinde siedet — ansonst leicht ein Uebersteigen desselben erfolgt — und die gebildeten Dämpfe in ziemlich schnell auf einander folgenden Tropfen sich condensiren, zu welchem Zwecke man auch den Ballon mit öfters gewechselten nassen Tüchern abkühlen muß; wenn bei verstärktem Feuer nichts mehr Tropfbares übergeht und keine rothen Dämpfe in der Retorte mehr zu bemerken, wird die Opera-

tion unterbrochen, der Apparat auseinander genommen, dann die in der Retorte befindliche noch flüssige Salzmasse in ein erwärmtes Steingutgefäß ausgegossen, die im Ballon befindliche, meist 80 Unzen betragende Flüssigkeit aber besonders unter obangegebener Bezeichnung, eben so in den Flaschen, worin nur schwache Säure befindlich, zum anderweitigen Gebrauche aufbewahrt.

Ätiologie. Wie aus dem Früheren (S. 492) bekannt, besteht der Salpeter aus der eigenthümlichen Säure und Kali, welcher durch das Vitriolöl, d. i. Schwefelsäurehydrat mit Hilfe der Wärme so zersetzt wird, daß die Schwefelsäure sich des Kalis bemächtigt, dadurch die Salpetersäure frei macht, welche dagegen das vorhandene Wasser aufnimmt, und als Salpetersäurehydrat entweicht. — Stöchiometrisch brauchen 100 Theile Salpeter nur 48 Theile Vitriolöl zur Zerlegung; wendet man dieses Verhältniß, wie es früherhin (nahe, nämlich 2 Theile des letzteren gegen 4 Theile des Salzes) vorgeschrieben war, so finden gleichfalls, wie unter denselben Umständen bei der Salzsäure (S. 648) angegeben, zwei Stadien der Operation Statt, nämlich die Hälfte des Salpeters wird bei mäßiger Hitze zersetzt, wo nach Ueberdestillirung des, von diesem Antheile auf obbesagte Weise gebildeten Salpetersäurehydrates zweifach schwefelsaures Kali und die andere Hälfte unzersetzter Salpeter im Rückstande sich befindet, der erst bei weiter gesteigerter Hitze durch jenes zersetzt wird, wobei aber, theils wegen der hohen Temperatur, theils weil das Wasser schon früher größtentheils übergegangen, die Salpetersäure im Verhältniß der weiter fortgesetzten Operation entmischt, nämlich in salpetrige Säure (oder nach der neuern Ansicht in Untersalpetersäure, auch salpetersaure salpetrige Säure nach Fritsche, salpetrige Salpetersäure nach Berzelius, und Stickstoffsuperoxyd nach Graham genannt) und Sauerstoff umgewandelt wird, welcher letzterer gasförmig entweicht, jene aber sammt dem noch gebildeten Salpetersäurehydrat in Form eines immer mehr dunkelroth werdenden Dampfes übergeht, womit sowohl die Retorte, der Ballon und zuletzt auch die erste Flasche angefüllt ist; wendet man dagegen, wie jetzt vorgeschrieben, das doppelte stöchiometrische Verhältniß Vitriolöl, demnach auf 100 Theile Salpeter

96, oder was dasselbe ist, auf 4 Pfund desselben 46 Unzen von jenem an, so erfolgt die Reaction gleichmäßig im Verlaufe der ganzen Operation, ohne die Temperatur zuletzt bis zum Glühen der Kapelle verstärken zu müssen; es bildet sich diesem zu Folge — hauptsächlich wegen der anfangs der Operation nicht ganz gleichen Wirkung des Vitriolöles auf das Salz, dann wegen zuletzt an den Wänden der Retorte sich höher stellenden Temperatur, endlich wenn die Zuthaten organische Beimengungen enthalten — auch nur wenig salpetrige Säure (oder Untersalpetersäure, S. 654), und die Retorte bleibt ganz, besonders wenn man, wie gesagt, den Rückstand, in zweifach schwefelsaurem Kali (S. 499) bestehend in noch flüssigem Zustande ausgießt, und solche auf den noch heißen Sand zum Abkühlen legt, wogegen früherhin jedenfalls die Retorte (wegen dem meist plötzlichen Festwerden des Salzes im zweiten Stadio der Operation) zersprungen sich vorfand.

Sonst kommt noch zu bemerken, daß kein rauchendes, sondern, wie gesagt, englisches Vitriolöl zur Zersetzung des Salpeters zu nehmen ist, damit das Destillat nicht mit Schwefelsäure verunreiniget werde; eben so sind die sonst angegebenen Cautelen genau zu beobachten, um ein entsprechend beschaffenes Präparat zu erhalten; die dreihalsige Flasche dient vorzugsweise, um aus dem Stande des Wassers in der Sicherheitsröhre den Gang der Operation beurtheilen zu können, die zweite Flasche, um die entweichenden Dämpfe allhier zu condensiren.

Nachdem, wie S. 574 angegeben, in neuern Zeiten Natronsalpeter in bedeutender Menge im Handel vorkommt, so kann man diesen zwar auch im gehörig vom vorhandenen Kochsalze gereinigten und getrockneten Zustande auf Salpetersäure benützen (wo man auf 100 Theile desselben 114 Theile Vitriolöl, früher mit 28 Theilen Wasser verdünnt, nehmen muß); jedoch hat man öfter das Edukt jodhaltig befunden, weil der natürliche Chilisalpeter Natriumjodid und jodsaures Natron enthält, die gleichzeitig durch die Schwefelsäure zersetzt werden, so daß dann sowohl Jod, wie auch Jodsäure mit übergeht.

Die gegenwärtige officinelle salpetrige Salpetersäure enthält dem Obbesagten gemäß verhältnismäßig eine — durch das bei deren Darstellung beobachtete Verfahren bedingte — geringe

Menge der salpetrigen Säure, und bildet eine mehr oder weniger hellgelbe, klare, durchsichtige Flüssigkeit, die in Berührung der Luft weisse *) Dämpfe ausstößt, auf organische Substanzen ägend einwirkt, daher auf die Haut gebracht, selbe anfangs gelb färbt, dann Entzündung und ein Geschwür erzeugt, deren spec. Gewicht ist = 1,520; mit Wasser läßt sie sich mischen, und bildet dann eine klare Flüssigkeit; einer gelinden Hitze ausgesetzt entweichen Dämpfe, die zuletzt gelblich gefärbt, während, wenn solche völlig abgeschieden sind:

b) Acidum nitricum concentratum,

die concentrirte Salpetersäure oder das eigentliche Salpetersäurehydrat im Rückstande bleibt.

Um solche darzustellen, wird die vorbeschriebene gelbe Säure in eine tubulirte Retorte mit der Vorsicht eingetragen, daß kein Versprijen derselben erfolge, an welche man, in ein Sandbad gebracht, dann eine zum Theil mit Wasser versehene Vorlage unverkittet anlegt, und sehr gelinde Hitze bei gleichzeitiger Abkühlung der Vorlage so lange unterhält, bis kein gefärbter Dampf mehr entweicht; nun die Vorlage sogleich abnimmt, die Retorte aus dem Sandbade hebt, auf demselben ruhend überkühlen läßt, endlich den Inhalt in Glasflaschen mit gut eingeriebenem Stöpsel versehen, aufbewahrt.

Der Zweck der Operation ergibt sich aus dem Vorbesagten, nämlich durch angebrachte höhere Temperatur die salpetrige Säure (Untersalpetersäure) zu verflüchtigen, womit auch etwas Salpetersäurehydrat verdampft, daher das vorgeschlagene Wasser dazu bestimmt ist, solche aufzunehmen, insbesondere jene zu veranlassen, so weit möglich in Salpetersäure überzugehen, demnach ein verhältnißmäßiger Antheil verdünnte Salpetersäure in der angebrachten Vorlage sich vorfindet.

Das so erhaltene Salpetersäurehydrat bildet eine

*) Das viel salpetrige Säure enthaltende Präparat stößt an der Luft rothgelbe Dämpfe aus, und mit Wasser vermischt, wird die Flüssigkeit zuerst grün, dann blau, endlich bei größerem Wasserzusatz ungefärbt, was die jetzt officinelle Säure nicht zeigt, da sie, wie gesagt, nur wenig der sogenannten Untersalpetersäure oder salpetrigen Säure enthält.

ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit, welche die Eigenschaften einer Säure im hohen Grade besitzt, demnach äußerst sauer schmeckt, aber nur dann eigenthümlich riecht, wenn sie noch einen Antheil der salpetrigen Säure enthält; auf organische Körper zerstörend wirkt, nachdem sie viele derselben zuvor gelb färbte; deren spec. Gewicht ist 1,480; zieht an der Luft Feuchtigkeit an, wird dem Lichte ausgesetzt gelb, läßt sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung mischen, siedet bei etwa $+ 70^{\circ}$ R., läßt sich aber nicht unverändert überdestilliren, indem nämlich anfangs stärkere, dann mehr wasserhaltige Säure übergeht, wie auch wegen gleichzeitiger Bildung von salpetriger Säure ein rothgefärbtes Destillat liefert; auf Metalle und andere chemische Stoffe wirkt sie oxydirend, daher sie durch selbe auch zersetzt wird.

Nicht sämmtliche Pharmacopöen lassen Salpetersäurehydrat, sondern die in Rede stehende Säure mit einem größern Wassergehalt darstellen, diesem gemäß soll selbe nach der Pharm. horuss. und saxon. ein spec. Gewicht von 1,195 — 1,205, nach der Pharm. bavar. von 1,230, Pharm. hamb. 1,210 u. s. w. besitzen, was bezüglich der weitem Benützung zu beachten kommt.

Nach der österreichischen Pharmacopöe ist dagegen eine mehr wasserhaltige Säure unter der Bezeichnung:

c) Acidum nitricum dilutum,

Aqua fortis, verdünnte Salpetersäure, auch Scheidewasser genannt, officinell, die vorschriftsmäßig erhalten wird, wenn man rauchende Salpetersäure 1 Pfund nach und nach in destillirtes Wasser 2 Pfund einträgt, und die so erhaltene Flüssigkeit in Glasflaschen aufbewahrt.

Da die Vermischung der concentrirten Säure mit Wasser, wie früher angegeben, unter bedeutender Temperaturerhöhung erfolgt, so ist es nothwendig, solche zu dem in einem Zylinder- glase befindlichen destillirten Wasser nur nach und nach unter häufigem Umrühren zuzusetzen, und jede bedeutende Erhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden; ist alles gehörig vereinigt, so wird die verdünnte Säure in die Standgefäße überleert.

In dem Falle als man vorzugsweise verdünnte Salpetersäure in bedeutender Menge braucht, so läßt sich solche zweckgemäß nachstehender Weise darstellen:

Präparatentunde.

In eine tubulirte Retorte bringe man 4 Pfund Salpeter, verbinde solche mit einem Ballon und einer Flasche; in diese kommt $\frac{1}{2}$ Pfund, in jenen aber 1 Pfund destillirtes Wasser, während durch den Tubulus zum Salpeter eine wieder erkaltete Mischung von $2\frac{1}{2}$ Pfund Vitriolöl und eben so viel Wasser eingetragen, dann nach Verkittung der Fugen, mit Ausnahme der Mündung der letzten Flasche, wie gewöhnlich zur Trockenheit des Retorteninhaltes destillirt wird.

Sämmtliches Destillat wird zusammengemischt, die noch nöthige Menge destillirtes Wasser zur Erzielung des bestimmten spec. Gewicht zugesetzt und dann aufbewahrt.

Da dem Vitriolöl Wasser zugesetzt worden, so ist von selbst eine geringere Menge zur vollständigen Zersetzung des Salpeters erforderlich, als wenn solches allein angewendet, daher auch minder, nämlich nur zu Ende der Operation salpetrige Säure gebildet wird, wo eine verhältnißmäßig geringe Menge rother Dämpfe austritt, da schon früher der größte Theil des Wassers überdestillirt worden; jedoch sämmtliches Wasser dem Vitriolöl zuzusetzen und solches mit überzudestilliren erweist sich nicht vortheilhaft, eben da anfangs fast nur letzteres allein übergeht, daher man zwecklos die Operation verlängert.

War der angewendete Salpeter nicht frei von Digestivsalz (S. 494), so enthält das Destillat Chlor*), so wie es auch schwefelsäurehaltig seyn kann, wenn das Eintragen des Zersetzungsmitteis nicht vorsichtig geschah, ein Ueberschäumen des Retorteninhaltes u. c. statt fand, daher es in diesem Falle — das concentrirte Präparat zuvor mit reinem destillirten Wasser verdünnt — mit Silbernitratlösung versetzt einen Niederschlag gibt; da die so beschaffene Säure nicht zu allen Zwecken anwendbar ist, so schreibt die österreichische Pharmacopöe vor,

*) Die concentrirte Salpetersäure ist in der Regel minder chlorhaltig, als das mit verdünnter Schwefelsäure bereitete Präparat, da das Chlor flüchtiger, meist verdampft und daher vom Wasser der Woulfe'schen Flasche absorbiert wird, demnach auch wenn die rothe Säure erhitzt wird, mit der entweichenden salpetrigen Säure solches fast ganz davon geht, besonders wenn die Erhitzung noch einige Zeit lang weiter Statt findet, bis ein Tropfen des Destillates in Silbernitratlösung gebracht, keinen Niederschlag mehr bewirkt.

d) *Acidum nitricum dilutum purum,*

Aqua fortis praecipitata, reine verdünnte Salpetersäure, gefälltes Scheidewasser nachstehender Weise darzustellen.

In die — in einem Zylinderglase befindliche — verdünnte Salpetersäure wird unter häufigem Umrühren so lange salpetersaure Silberauflösung getropft, als noch eine Trübung wahrnehmbar, wornach man alles einige Tage hindurch ruhig stehen läßt, damit der gebildete Niederschlag sich vollständig ablagere, von dem man das klare Fluidum behutsam abgießt, und aus einer Retorte mit angelegtem Ballon einer Destillation unterwirft.

Hierbei ist ein bedeutender Ueberschuß der Silberlösung zu vermeiden, da solcher zu Ende der Destillation ein Aufstoßen und Ueberspritzen des Retorteninhaltes verursacht, welcher Umstand es rathsam macht, in diesem Falle den Ballon zu wechseln, um nicht das ganze Destillat auf andere Weise verunreiniget zu erhalten.

Die reine verdünnte Salpetersäure bildet eine ungefärbte klare Flüssigkeit von 1,170 spec. Gewicht, die im Allgemeinen die Eigenschaften der concentrirten Säure, aber im mindern Grade besitzt, daher auch auf organische Stoffe weniger zerstörend einwirkt u. s. w.

Selbe darf weder durch Barit- noch durch Silbernitratlösung, wie auch durch Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit nicht getrübt werden, sich aber ohne Rückstand verdampfen lassen.

Die Salpetersäure im verdünnten Zustande wird gegenwärtig selten innerlich schleimigen und andern Mitteln zugesetzt, mehr noch äußerlich zu Waschungen und Fomentationen bei chronischen Exanthemen, atonischen Geschwüren *re.* angewendet, dagegen häufig zur unmittel- oder mittelbaren Darstellung chemischer und anderer Präparate gebraucht, wie schon mehrmals vorgekommen und noch angegeben werden wird. Die concentrirte Säure insbesondere wird zuweilen als Aegmittel, endlich die aus Salpeter mit gleichem Gewichte Vitriolöl — allein oder letzteres zuvor mit $\frac{1}{2}$ Theil Wasser verdünnt — entwickelte dampfförmige Säure zur sogenannten salpetersauren Räucherung: *Fumigatio Smithiana* benützt.

Acidum nitrico - muriaticum.

Acidum muriatico-nitricum, Aqua regia s. regis; Salpeter = Salzsäure, Königswasser.

Diese bereits mehrseitig (S. 84 und 160) zur Sprache gekommene, zur Auflösung des Goldes und anderer Metalle gebrauchte Flüssigkeit, zu deren Darstellung mehrere Pharmacopöden besondere Vorschriften geben, wird am gewöhnlichsten dargestellt, wenn man Salpetersäure von 1,240 spec. Gew 1 Theil,

Salzsäure » 1,170 » » 2 Theile

zusammenmischt, und zwar zu chemischen Zwecken kurz vor dem Gebrauche, weil bei längerer Vorräthighaltung des immer dunkler werdenden Fluidums, solches bei unvorsichtiger Handhabung gefährlich, nämlich beim Anfassen des Gefäßes mit warmen Händen und spätern Öffnen desselben ein starkes Herumspringen u. erfolgen kann, denn obwohl die beiden Säuren zusammengebracht, zuerst derart auf einander wirken, daß die Salpetersäure einen Antheil Sauerstoff an den Wasserstoff der Salzsäure abgibt, woraus Wasser entsteht, dann Chlor frei wird, das nebst der durch partielle Desoxydation hervorgegangenen salpeterigen Säure (Untersalpetersäure nach Ansicht einiger Chemiker) im Verdünnungsmittel der beiden Säuren aufgelöst bleibt, so bildet sich doch im weitern Verlaufe der gegenseitigen Reaction eine schon von Davy 1831 angegebene neuester Zeit von Baudrimont, (Annalen der Chemie, 48. Bd., S. 202) isolirt dargestellte Verbindung von Chlor, Stickstoff und Sauerstoff: Chlorsalpetersäure genannt, weil 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Chlor substituirt sind, die unbezweifelt weiterhin noch eine andere Constitution annimmt, wodurch sie leicht decomponirbar wird.

Außer den chemischen Zwecken wird das Königswasser zuweilen im verdünnten Zustande mit Zucker versetzt gegen Leberleiden, chronische Hautausschläge u. innerlich, vorzugsweise aber zu Fuß-, Halb- oder Ganzbädern, Umschlägen u. dgl. in obangegebenen Uebeln, veralteter Sicht u. angewendet.

13. Acidum oxalicum.

Acidum sacchari, Acidum carbonosum, Klee säure, Sauerklee säure, Oxalsäure, Zuckersäure.

Dieselbe macht einen Bestandtheil mehrerer Pflanzensub-

stanzen, insbesondere des sogenannten Kleesalzes aus, das aus dem Sauerklee gewonnen und einen Handelsartikel ausmacht. Nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe wird sie nachstehender Weise dargestellt:

Weißer Zucker 4 Unzen werde mit verdünnter Salpetersäure 2 Pfund aus einer Retorte bei gelindem Feuer, bis kein Salpetergas mehr entweicht, destillirt. Die zurückbleibende ungefärbte Flüssigkeit werde zum KrySTALLISIREN hingestellt; die von den gebildeten KrySTALLEN abgetrennte Lauge mit 4 Unzen verdünnter Salpetersäure versetzt und, wie früher angegeben, destillirt, welche Operation noch zwei- bis dreimal wiederholt werden kann; sämtliche KrySTALLEN werden nun in der hinreichenden Menge kochendem destillirten Wasser aufgelöst, durch UmkrySTALLISIREN gereinigt, dann getrocknet und in Glasgefäßen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Operation unternimmt man zweckgemäß aus einer tubulirten Retorte, in die man zuerst den gepulverten Zucker, dann die verdünnte Salpetersäure bringt, darauf solche in ein Sandbad stellt, einen Ballon, der zum Theil mit Wasser versehen, so anlegt, daß die Mündung des Retortenhalses in das Wasser halb eingesenkt sich befindet, wornach man, ohne zu verkitten, die Destillation bei einem bis zu jenem Punkte verstärkten Feuer vornimmt, wobei die Reaction der Salpetersäure auf den Zucker unter Gasentwicklung beginnt, welche Temperatur gleichmäßig unterhalten wird, bis man keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr wahrnimmt, nun die Vorlage alsogleich abnimmt, die Retorte im Sandbade noch einige Zeit läßt, dann aber den Inhalt in eine Porzellanschale überleert, und an einem kühlen Orte ruhig stehen läßt; nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit von den gebildeten KrySTALLEN abgegossen, solche mit etwas kaltem Wasser abgospült, das Auslaug- mit jenem Fluidum vereinigt, concentrirt und abermal dem KrySTALLISIREN überlassen; wenn sich auf diese Weise nichts mehr ablagert, wird die dicklich gewordene, nicht selten bräunlich gefärbte Lauge entweder in der Schale selbst, oder in eine kleinere Retorte gebracht, die saure Flüssigkeit des Ballons, dann noch eine angemessene Menge Salpetersäure hinzugesetzt, erhitzt und so weiter wie angegeben verfahren. — Die zwischen

Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge vollkommen befreite Säure wird weiters mit etwas reinem Weingeist angefeuchtet, in eine Porzellanschale mit dem 12fachen Gewichte desstillirten Wassers übergossen, bis zum Sieden erhitzt, nach etwa Minuten lange gedauertem Aufwallen die Solution filtrirt, in eine andere Schale oder Glasgefäß gesammelt, dem Erkalten überlassen, die von den gebildeten Krystallen abgetrennte Lauge concentrirt und so weiters auf dieselbe Säure benützt, welche auf weißes Fließpapier ausgebreitet, getrocknet, endlich aufbewahrt wird.

Erklärung. Die Salpetersäure gibt unter Mitwirkung einer höheren Temperatur Sauerstoff an die Bestandtheile des Zuckers: in Carbon, Sauer- und Stickstoff bestehend, ab, in dessen Folge mehrere Produkte, nämlich Wasser, Kohlen, Essig, Dralsäure, dann noch eine besondere unkrystallisirbare, gegenwärtig als eigentliche Zuckersäure bezeichnete Säure gebildet werden, welche letztere, die weiters mit Salpetersäure erhitzt in Dralsäure übergeht, da diese allein darzustellen beabsichtigt wird; die sonstigen Produkte entweichen in zugleich nebst dem durch partielle Desoxydation der Salpetersäure hervorgegangenen Stickstoffoxyd, das aber in Berührung der Luft kommend, durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure, in Berührung mit Wasser kommend aber wieder zum Theil in Salpetersäure übergeht, wie auch ein Antheil der letzteren selbst überdestillirt, weshalb man die in der Vorlage befindliche saure Flüssigkeit auf die angegebene Weise benützen kann. — Die nachfolgende Behandlung hat den Zweck, die Dralsäure von der etwa anhängenden Salpetersäure zu befreien.

Die Dralsäure krystallisirt in ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen, zum Theil zugespitzten oder schiefe abgestumpften Prismen oder dergleichen Nadeln, die geruchlos, einen stark sauren Geschmack besitzen und auch corrosiv giftig wirken; in warmer Luft verlieren sie das Krystallwasser und zerfallen in ein weißes Pulver, brauchen 9 Theile kaltes und gleiche Theile heißes Wasser zur Auflösung, wie sie auch von Weingeist unter Knistern aufgenommen werden; erhitzt läßt sich die Säure zum Theil unverändert sublimiren, theilweise erleidet sie aber eine Entmischung. Bezüglich ihrer chemischen Constitution ist zu

bemerken, daß sie so zusammengesetzt ist, daß man solche in ganz wasserfreiem Zustande als eine Verbindung von 2 Atomen Carbon und 3 Atomen Sauerstoff, also als carbonige Säure ansehen kann; zu ihrem Bestehen außer ihrer salzigen Verbindung braucht sie 1 Atom basisches Wasser und nimmt noch 2 Atome Krystallwasser auf.

Wegen ihrer heftigen, auf die Magenhäute *rc.* corrodirenden Wirkung wird sie kaum als Arzneimittel, sondern nur als Reagens zur Entdeckung von Kalk, zu welchem sie eine große Affinität besitzt und einen schwer löslichen weißen Niederschlag bewirkt, angewendet, statt welcher jedoch in mehreren Fällen das oxalsaure Ammoniak (S. 545) benützt wird, zu welchem Zwecke man in aufgelöstem kohlenfauren Ammoniak so lange zerriebene Klee säure, oder auch umgekehrt einträgt, bis ein neutrales Fluidum erhalten wird, das aber nicht auf lange, der statthfindenden Entmischung wegen, vorrätzig gehalten werden darf.

14. Acidum phosphoricum.

Phosphorsäure.

Dieselbe als die höchste Drydationsstufe des Phosphors und zwar aus 1 Atom Phosphor und $2\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff, oder 2 Atomen des ersteren und 5 Atomen des letzteren bestehend, wird auf zweierlei Weise dargestellt, daher zu unterscheiden kommt:

a) Acidum phosphoricum purum liquidum, reine flüssige Phosphorsäure (Acidum phosphoricum e phosphoro). Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Concentrirte Salpetersäure 10 Unzen, werden mit destillirtem Wasser 5 Unzen verdünnt in einem Kolben mit langem Halse bis zum gelinden Sieden erhitzt, dann vorsichtig Phosphorstücke ungefähr im Gewichte eines Scrupels 1 Unze, oder soviel die Säure zu oxydiren vermag, eingetragen, darauf die Flüssigkeit bis zur Honigsdicke und kein salpetriges Gas mehr zum Vorschein kommt, abgedampft, dann mit destillirtem Wasser 10 Unzen, oder so viel

erforderlich ist, verdünnt, daß solche ein specifisches Gewicht von 1,050 zeige.

Zu bemerken ist: Man kann die Oxydation des Phosphors sowohl in einem Kolben oder Retorte von festem Glase (da weiches von dem Produkte angegriffen wird), oder auch in einer Porzellanschale vornehmen; im erstern Falle bewirkt man die Erwärmung desselben sammt dem Inhalte, der aber nur $\frac{1}{5}$, höchstens $\frac{1}{4}$ dem inneren Raume nach betragen darf, im Sandbade oder auch über mäßigem Kohlenfeuer, indem man den Kolben in einen Drahtkorb stellt, der von einem Ringe des Guyton'schen Trägers festgehalten wird, unter welchen ein kleiner Ofen oder auch eine Gluthpfanne, glühende Kohlen enthaltend, gestellt wird, wie selbst die Erhizung auf diese Art oder in der Porzellanschale zc. mittelst einer (Berzelius'schen) Weingeistlampe geschehen kann; damit die entweichenden Dämpfe nicht lästig fallen, ist es nothwendig, die Operation unter einem Schornsteine oder sonst dem Luftzuge ausgesetzten Orte vorzunehmen, damit jene leicht weggeführt werden. Ist nun die Säure bis zum schwachen Aufwallen gebracht, so nimmt man das Eintragen des Phosphors derart vor, daß man solchen im granulirten Zustande (S. 31) schnell zwischen Fließpapier trocknet, um ein Spritzen beim Zusammenkommen desselben im feuchten Zustande mit der heißen Säure zu vermeiden; beim Eintragen selbst, mittelst eines kleinen Löffels, muß darauf gesehen werden, daß der Phosphor alsobald unter die Flüssigkeit komme, was man entweder durch Untertauchen mit einem Glasstabe oder durch Umschütteln des Kolbens zu bewirken trachtet. Wird kein Phosphor mehr aufgenommen, sondert er sich daher als ölige Tropfen ab, so läßt man die Flüssigkeit überkühlen, gießt sie dann in eine Schale von gutem Porzellan, worin die Erhizung derselben im Sandbade zc. weiter vorgenommen wird und zwar ist dann auf den Punkt Acht zu geben, bei welchem ein Funkenprühen und Bildung von weißen Dämpfen erfolgt, wo solche mit einem Glasstabe fleißig umgerührt werden muß; hat dieses vollkommen aufgehört, so dampft man weiter ab, bis die Flüssigkeit die angegebene Consistenz besitzt und keine Dämpfe ausstößt, wobei jedes Einfallen von Asche zc. hintanzuhalten ist, läßt sie darauf erkalten, verdünnt sie wie vorgeschrieben, bis sie das bestimmte spec.

Gewicht zeigt und bewahrt sie, zuvor durch weißes Papier filtrirt, in Glasflaschen mit eingeriebenen Stöpfeln auf.

In einer Porzellanschale läßt sich die Drydation unter denselben Bedingungen, und zwar um so leichter vornehmen, als man es besser in seiner Gewalt hat, den eingetragenen Phosphor unter die Flüssigkeit zu bringen, auch kann ohne Gefahr, wenn die Reaction zu stürmisch wird, sohin häufige rothe Dämpfe sich entwickeln, solche durch nachgegossenes destillirtes Wasser gemäßiget, endlich kann die Procedur darin ohne Unterbrechung bis zu Ende fortgeführt werden.

Auch die Anwendung einer tubulirten Retorte — durch welchen Tubulus das theilweise Eintragen des Phosphors vorgenommen, darnach jedesmal wieder verschlossen wird — hat beachtenswerthe Vortheile, denn wird an selbe ein Ballon, zum Theil Wasser enthaltend, angelegt, so kann der sonst entweichende Antheil der verdampften Säure gewonnen, und zu gleichem Zwecke benützt werden; sonst läßt sich auch derart verfahren, daß man 16 Unzen verdünnte Salpetersäure in die im Sandbade befindliche Retorte, und zu selber 1 Unze Phosphor in Stängelchen bringt, den Ballon untubulirt anlegt und nun gelindes Feuer gibt, so daß die Einwirkung der Säure auf den Phosphor weder zu schwach, aber auch nicht zu heftig, daher die Gasentwicklung nicht tumultarisch erfolge, wo, wenn solches wirklich eintritt, das Feuer aus dem Ofen zu nehmen und selbst in die Retorte durch den Tubulus warmes Wasser zu gießen ist, damit nicht mit den rothen auch phosphorige Säure, so wie Phosphordämpfe übergehen, die sich dann im Ballon entzünden und nebst Verlust auch Gefahr bringen. Wenn die Gasentwicklung zu Ende ist, läßt man den Apparat erkalten, gießt die Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Phosphor ab, und in eine Porzellanschale, worin man sie weiter, wie angegeben behandelt; außerdem, daß man des Eintragens von Phosphor in die Säure überhoben ist, gewährt diese unter den angegebenen Vorsichten gefahrlose Methode noch den Vortheil, daß sich hier keine phosphorige Säure, die in offenen Gefäßen verdampft, also Verlust zur Folge hat, bilden kann, endlich auch die verdampfte Salpetersäure, wie angegeben, gewonnen, die auf den ungelöst

gebliebenen Phosphor gegossen und dessen Oxydation weiter bewirkt werden kann.

Erklärung. Phosphor mit wasserhaltiger Salpetersäure zusammengebracht, entzieht derselben Sauerstoff, wodurch solcher oxydirt und in ein von Umständen abhängiges, sohin nicht immer gleiches Verhältniß von Phosphor- und phosphorige Säure umgewandelt wird, die sich im vorhandenen Wasser auflösen, während, je nach der Concentration der Säure und der einwirkenden Temperatur, Stickstoffoxyd (oder auch nur Azotgas) entweicht, das aber (S. 662) in Berührung der Luft in salpetrige Säure übergeht; wenn die wasserhaltige phosphorige Phosphorsäure einen bestimmten Concentrationsgrad erlangt hat, so erfolgt eine nach Umständen abweichende Reaction; enthielt nämlich solche nebstbei einen Antheil unzersezt gebliebene Salpetersäure (oder eine Verbindung von Phosphorsäure mit Untersalpetersäure, von welcher die Flüssigkeit eine dunkle Färbung annimmt), so bilden sich neuerlich unter starkem Aufschäumen rothe Dämpfe, indem wegen Zersetzung derselben die vorhandene phosphorige Säure vollends in Phosphorsäure übergeht, gegentheils wird die vorhandene phosphorige in Phosphorsäure und frei werdenden Phosphor umgewandelt, welcher letzterer an die Oberfläche der Flüssigkeit kommend verbrennt und die Feuererscheinung oder das Funksprühen verursacht; da hierbei wieder phosphorige Säure sich bildet, so wird es nothwendig in diesem Zeitpunkte so lange in abgetheilten Portionen verdünnte Salpetersäure von 1,200 spec. Gewicht zuzusetzen, bis kein Stickstoffoxydgas mehr entweicht, sohin keine rothen Dämpfe sich bilden; der überschüssig zugesetzte Antheil jener wird durch nachfolgende weitere Erhitzung ausgetrieben.

Nimmt man bedeutend verdünnte Salpetersäure, so erfolgt noch eine andere Reaction, nämlich die Gasentwicklung findet im verhältnißmäßig geringerm Grade Statt, es wird gleichzeitig ein Antheil Wasser zersetzt und Ammoniak gebildet, während sich hauptsächlich phosphorige Säure (so wie bei weiter vor sich gehender Zersetzung derselben auch Phosphorwasserstoffgas) bildet, die, wenn die Flüssigkeit im starken Kochen erhalten wird, zum Theil mit den Dämpfen entweichen; wird Alles nur mäßig erhitzt und die Operation in einer Porzellanschale vorge-

nommen, so scheint auch die atmosphärische Luft einzuwirken, da die Entwicklung von Stickstoffoxydgas nur im geringen Grade Statt findet, woraus zu entnehmen, daß bei Bildung der Phosphorsäure mehrere Punkte in Berücksichtigung kommen, nämlich die Stärke und Quantität der Salpetersäure, die angewendete Temperatur, das Verfahren hierbei selbst, endlich der gehinderte oder gestattete Luftzutritt.

Enthielt der in Arbeit genommene Phosphor, wie S. 31 angegeben, Arsenik, so tritt während dem Abdampfen der, keine freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit eine besondere interessante Erscheinung ein, nämlich die früher gebildete Arsensäure wird durch die vorhandene phosphorige Säure reducirt und es scheidet sich metallisches Arsen in Form eines schwarzen Pulvers ab, worauf auch Liebig (Annalen der Pharm., 9. Bd., S. 255 und 11. Bd., S. 260) ein Verfahren gründete, die Säure von dieser schädlichen Beimengung zu befreien, zu welchem Zwecke man, wenn durch hinlängliches Erhitzen alle freie Salpetersäure abgeschieden worden, dem Fluidum, nachdem es mit gleichen Theilen destillirtem Wasser verdünnt worden, so lange in kleinen Portionen die durch langsame Oxydation des Phosphors — in Glasröhren der Luft überlassen (man sehe Hermann's pharmaceutische Chemie, S. 442) — gebildete phosphatische Säure zusetzt, und weiter erhitzt, bis keine Abscheidung von schwarzen Flocken Statt findet, solches dann filtrirt und weiter das Abdampfen u. s. w. vornimmt. Enthielt der Phosphor Kohle und wie obangezeigten Ortes angegeben, auch andere Metalle, so kann auch ein mehr oder weniger dunkler Absatz erfolgen, der in besonderen Phosphorverbindungen besteht, und auf Zusatz von Salpetersäure, so wie gleichzeitiger Erhitzung ebenfalls wieder verschwindet.

Um das Arsen aus der concentrirten Phosphorsäure-Flüssigkeit abzuschneiden, gibt die Pharm. hamb. u. m. a. Vorschriften nachstehendes Verfahren an:

Wenn dieselbe — so wie die bei Reinigung des Phosphors erhaltene saure Flüssigkeit, S. 32 — so weit abgedampft worden, daß sie keine freie Salpeter- oder salpetrige Säure enthält, sohin ein über die Schale gehaltener, in flüssiges Ammoniak getauchter Glasstab sich nicht mehr mit einem weißen Nebel um-

gibt, so wie auch blaues Lakmuspapier durch den Dampf nicht mehr geröthet, wird sie mit dem 10—12fachen Gewichte destillirtem Wasser verdünnt im Woulfe'schen Apparate, wie S. 618 beschrieben, mit Schwefelwasserstoffgas stark imprägnirt, darauf die Flaschen verstopft (damit der Schwefel nicht durch Einfluß der Luft gesäuert werde) unter öfterem Umschütteln einige Tage hindurch an einem warmen Orte stehen gelassen, um alles Arsen in Sulfurid zu verwandeln, das sich durch Filtriren absondert; die Flüssigkeit darauf eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, wornach, wenn ein mit Bleizucker befeuchtetes Papier durch den Dampf nicht mehr gebräunt wird, noch eine gelbe Trübung erfolgt, man solche nochmals filtrirt, dann das Abdampfen derselben in einer Porzellanschale weiters bis zu dem vorgeschriebenen Punkte vornimmt, wobei darauf zu sehen, daß zuletzt außer Wasser keine sauren Dämpfe entweichen, endlich dieselbe mit keinem Metalle in Berührung komme.

Die übrigen dieses Präparat als officinellen Artikel vorschreibenden Pharmacopöen weichen weniger in der Bereitungsart, als vielmehr in Angabe der Dichtigkeit, welche solches besitzen soll, ab; so soll die medicinische Phosphorsäure nach der Pharm. boruss. ein spec. Gewicht von 1,125 — 1,135, nach der Pharm. bavar. von 1,154, hass. 1 180, gallic. 1,454 haben; die Pharm. hamb. aber führt an:

a) Acidum phosphoricum concentratum,
von specifischem Gewicht 1,160,

b) Acidum phosphoricum dilutum,
durch Zusammenmischen gleicher Theile der ersten dann destillirtes Wasser bereitet und ein spec. Gewicht von 1,080 zeigend, endlich

c) Acidum phosphoricum siccum,
d. i. Phosphorsäurehydrat, welches erhalten wird, wenn man die bis zur Syrupdicke abgedampfte liquide Säure in einem Porzellan- oder Platintiegel weiter erhitzt, bis eine Probe der schmelzenden Masse herausgenommen, glasartig erstarrt, solche dann auf eine mit etwas Del bestrichene Platte ausgießt, noch

vor dem völligen Erkalten in kleine Stücke zerbricht, und in wohl zu verschließende Glasgefäße aufbewahrt.

Hierbei kommt zu bemerken, daß nur in einem Platin-tiegel eine ganz reine Säure erhalten, da von der schmelzenden Phosphorsäure selbst besonders nicht sehr festes Porzellan angegriffen wird; weiters, daß man den Porzellan am besten in einen anderen irdenen Ziegel stellt, wenn das Erhitzen mittelst glühender Kohlen vorgenommen wird, wie man auch sehr Acht darauf geben muß, daß kein Ueberschäumen der zuletzt das Wasser stärker zurückhaltenden Säure erfolge, weiters kein Kohlenstaub, Asche &c. in den glühenden Ziegel komme, da solcher sonst wegen Reduktion der Säure und Bildung von Platinphosphorid durchlöchert würde, weshalb eine gute Berzelius'sche Weingeistlampe zum Erhitzen sehr gut zu verwenden ist; endlich muß man die nöthige Aufmerksamkeit anwenden, damit der Ziegel nicht umstürze und so Verlust wie anderweitigen Schaden verursache.

Anderere Methoden der Phosphorsäurebereitung durch Verbrennen des Phosphors unter einer Luft enthaltenden Glasglocke oder mittelst eines Luftstromes, so wie durch langsame Drydation desselben unter Einfluß der Luft sind theils zu umständlich, theils erfordern sie besondere Vorrichtungen so wie große Aufmerksamkeit, weshalb auf das Lehrbuch der Pharmacie des Verfassers, S. 438, so wie dessen populäre Chemie, S. 382, endlich auf den 18. Band der Annalen der Pharmacie, S. 234, wo ein zu diesem Zwecke bestimmter Apparat beschrieben und abgebildet ist, eben so 21. Bd., S. 302 verwiesen wird.

Die reine officinelle Phosphorsäure bildet eine ungefärbte wasserhelle Flüssigkeit, die geruchlos ist, einen sauren Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,050 besitzt, sich mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse mischen läßt; in einem Porzellan-gefäße erhitzt, entweicht der größte Antheil des vorhandenen Wassers als Dampf, und es bleiben nur 9,44 pC. mit der Säure gebunden, womit solche das Phosphorsäurehydrat bildet, das nun ruhig bis zum Glühen des Gefäßes erhitzt, schmilzt und nach dem Erkalten die verglaste oder glasartige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum siccum s. glaciale*) darstellt, die eine farbenlose, durchsichtige, harte, glasartige Masse bildet, je-

doch an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zuletzt ganz zerfließt, in Wasser wie auch in Weingeist unter Knistern löslich ist, durch weiteres anhaltendes Glühen nur theilweise verflüchtigt und in wasserfreie Säure übergeht; geschieht solches in Glas- oder nicht sehr festen Porzellangefäßen, so nimmt sie Kieselsäure und Metalloxyde auf, so wie sie andererseits in der Glühhitze durch Kohle und andere reducirend wirkende Stoffe zersetzt wird.

Die einer anhaltenden Glühhitze ausgesetzt gewesene (Pyro-) Phosphorsäure zeigt in ihrem weitern Verhalten einige Abweichungen von der ungeglühten Modifikation, wie schon bei Erörterung des phosphorsauren Natrons angedeutet, des Näheren aber auf das vom Verfasser bearbeitete Handbuch der populären Chemie, S. 383, verwiesen werden muß.

Die Reinheit der flüssigen Phosphorsäure ergibt sich aus der ungefärbten klaren Beschaffenheit, der völligen Geruchlosigkeit, Klarbleiben beim Vermischen mit höchstrectificirtem Weingeist; erhitzt darf sie nur Wasser- aber keine sauer reagirenden (S. 668) Dämpfe ausstoßen, eben so eine Probe davon mit etwas Quecksilber erhitzt, auf dieses keine Reaction unter Gasentwicklung wegen vorhandener Salpetersäure ausüben; weiters mit Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit in ein Fläschchen gebracht, zusammengeschüttelt und dann verstopft stehen gelassen, kein Metallgehalt angezeigt werden, wo insbesondere ein Arsenikgehalt sich durch die Löslichkeit des gelben Niederschlages in Ammoniak (S. 36) zu erkennen gibt; endlich darf die flüssige Säure mit Ammoniak neutralisirt sich nicht trüben, und späterhin einen Präcipitat, meist in erdigen Substanzen bestehend, liefern.

b) Acidum phosphoricum commune.

Acidum phosphoricum ex ossibus s. depuratum, gemeine oder aus den Knochen abgeschiedene Phosphorsäure.

Die österreichische Pharmacopöe gibt zu deren Darstellung nachstehende Vorschrift:

Weißkalkinirte und gepulverte Knochen 2 Pfund, werden in einem feinguternen oder hölzernen Gefäße mit der hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dem man unter fortwährendem Umrühren vorsichtig

concentrirte Schwefelsäure 16 Unzen mit destillirtem Wasser 3 Pfund verdünnt zusetzt. Nachdem das Aufbrausen nachgelassen hat, wird die Flüssigkeit mit Auspressen der Masse abfiltrirt, auf den Rückstand eine hinlängliche Quantität Wasser aufgegossen und das Fluidum wie früher abgefondert; die erhaltenen sauren Flüssigkeiten werden vermischt, in einem zinnernen oder silbernen Gefäße bis zur Honigdicke abgedampft, dann mit der doppelten Quantität Weingeist von 0,850 spec. Gewicht vermischt; die vom gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit werde aus einer Glasretorte bis zur Trockenheit abgedampft und die rückbleibende Säure in der hinlänglichen Quantität destillirtem Wasser aufgelöst, daß deren spec. Gewicht 1,050 sey.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken: Was bei Zersetzung der Knochen *) mittelst Vitriolöl behufs der Darstellung des Phosphors, S. 27 zu berücksichtigen kommt, ist auch hier zu beobachten, daher, um die Einwirkung der Säure auf den Brei zu begünstigen, solcher unter öfterem anhaltenden Umrühren und wenn nöthig unter Zusatz von reinem oder in dessen Ermanglung destillirtem Wasser, damit er gehörig liquid bleibe, 24 Stunden oder auch längere Zeit hindurch der Digestionswärme auszusetzen ist, wie man auch solchen, noch mehr verdünnt, das Steingutgefäß in eine geeignete Vorrichtung Wasser enthaltend gestellt und solches bis zum Sieden erhitzt, eine Zeit lang in dieser Temperatur erhalten kann, sodann in einen naßgemachten Spitzbeutel bringt, und wenn nichts freiwillig abtropft, die noch in den Zwischenräumen zurückgehaltene Flüssigkeit durch Nütteln *rc.* abzusondern sucht, die Masse dann in das Gefäß zurückbringt, mit heißem Wasser anrührt, einige Stunden hindurch digerirt, oder besser, wie früher der Temperatur des siedenden Wassers aussetzt, sodann wieder in den Spitzbeutel bringt, wenn nichts mehr abtropft, heißes Wasser in abgetheilten Portionen zum Auslaugen aufgießt, und wenn solches nicht mehr bedeutend sauer abfließt, den Spitzbeutel sammt dem Inhalt zwischen hölzernen Pressplatten auspresst.

*) Es ist gut, um eine reine Phosphorsäure zu erhalten, die gepulverten Knochen zuvor eine Zeit lang mit Wasser auszukochen, um die vorhandenen löslichen Salze *rc.* zu entfernen.

Die so erhaltenen sauern, wenn nöthig filtrirten Fluida werden nun in einem zinnernen oder porzellanenen Gefäße bis zur schwachen Syrupconsistenz concentrirt, nach dem Erkalten in ein Zylinderglas gebracht, und eine kurz zuvor bereitete Mischung aus 24 Unzen Weingeist von 0,830 spec. Gewicht und 4 Unzen Vitriolöl unter fleißigem Umrühren, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, zugesetzt; man läßt solchen gehörig sedimentiren, decantirt nach einigen Tagen den klaren Antheil des Fluidums, während man den trüben auf ein Filtrum bringt, und wenn nichts mehr abtropft, mit etwas Weingeist auslaugt, dann selbes in Leinwand eingeschlagen auspreßt; die jetzt erhaltene saure alkoholische Flüssigkeit wird in einer Retorte mit angelegter Vorlage destillirt, um den Weingeist zu gewinnen, der noch liquide Rückstand in eine gute Porzellanschale überleert, darin nach Zusatz von etwas Salpetersäure bis zur völligen Trockenheit (über einer Weingeistlampe *rc.*) und selbst noch einige Zeit länger erhitzt bis nämlich nichts gas- und dampfförmiges mehr entweicht, endlich die so erhaltene Phosphorsäure durch Auflösen in destillirtem Wasser auf das vorgeschriebene spec. Gewicht bringt, welche nach dem Filtriren aufbewahrt wird.

Erklärung. Der Vorgang bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die Knochen wurde gleichfalls S. 29 angegeben, welchem zufolge die Flüssigkeit Phosphorsäure nebst einem Antheil phosphorsauren (sauren phosphorsauren) Kalk aufgelöst enthält; setzt man zu selber im concentrirten Zustande Weingeist allein hinzu, so wird ein großer Theil besagter Säure mit dem Kalk abgeschieden; um sonach solche zu gewinnen, ist es nothwendig nebst dem Weingeiste auch Schwefelsäure hinzubringen, welche letztere sich dann mit dem vorhandenen Kalk verbindet, welcher so gebildete Gips in der alkoholischen Flüssigkeit nicht, wohl aber die Phosphorsäure sich auflöst; gewöhnlich reicht die obige Menge Vitriolöl hin, den Kalk vollends heraus zu fällen, sollte solches aber nicht der Fall seyn, so wird noch eine Quantität derselben Mischung angefertigt und zugesetzt, um besagte Absicht zu erreichen, wegen welcher auch stärkerer Weingeist als vorgeschrieben zu nehmen ist, da der gebildete Gips um so weniger löslich und voluminös, je alkoholreicher die Flüssigkeit ist, demnach solche vorzugsweise nur noch etwas saure phosphorsaure

Bittererde enthält, die sich aber beim längern Stehen des Fluidums gleichfalls absondert; wird solches, vom gebildeten Niederschlage gehörig abgefondert, destillirt, so geht Weingeist über; der Rückstand enthält aber außer Phosphorsäure noch etwas Aetherphosphorsäure und Aetherschwefelsäure, die durch Einwirkung der entsprechenden Säuren auf den Alkohol entstanden sind, die auf diese Weise nicht, sondern durch stärkere Erhizung abgeschieden oder eigentlich zersezt werden; da jedoch, wenn man solche in der Retorte vornimmt, diese besonders am Boden stark angegriffen wird, so ist es vorzuziehen, den Retorteninhalt, wenn der größte Theil des Weingeistes bereits übergegangen ist, wie angegeben, in eine feste Porzellanschale überzuleeren und darin die weitere gesteigerte Erhizung vorzunehmen, wo die Aethersäuren zersezt, ein brennbares Kohlenwasserstoffgas, zulezt auch die Schwefelsäure verflüchtiget, jedoch auch etwas Kohle abgeschieden, die durch die zugesetzte Salpetersäure oxydirt und das Präparat, welches sonst gefärbt seyn würde, rein erhalten wird. Noch ist anzuführen, daß wenn ein arsenithältiges Vitriolöl zur Zersezung der Knochen genommen, diese Beimengung selbst in die mit Weingeist gereinigte Phosphorsäure übergeht, welcher Umstand es nothwendig macht, solche vor dem weitem Abdampfen im verdünnten Zustande auf die früher angegebene Weise durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, dann das filtrirte Fluidum zu concentriren &c.

Die gemeine Phosphorsäure kommt in ihren physischen Eigenschaften mit der reinen Säure überein, und unterscheidet sich von letzterer nur durch einen geringen Gehalt an nicht gänzlich abgeschiedenem phosphorsauren Kalk, daher sie abgedampft eine an der Luft nicht so schnell feucht werdende, in Wasser etwas schwerer lösliche und mit Weingeist nach einigen Tagen sich trübende Solution liefert.

Selbe darf keinen bedeutenden Gehalt an Schwefelsäure oder Weinschwefelsäure, dann keinen Metallgehalt besitzen; erstere gibt sich durch eine zugetropfte verdünnte Solution des salzsaurer Barits zu erkennen, wo ein weißer Niederschlag entsteht; ist Weinschwefelsäure vorhanden, so erfolgt mittelst besagten Reagens anfangs keine, wohl aber eine Trübung, wenn alles einige Wochen lang stehen bleibt; wird eine weinschwefelsäure-Präparatenkunde.

hältige Phosphorsäure abgedampft, dann in einem Ziegel stärker erhitzt, so entwickelt sich, wie früher gesagt, entzündliches Kohlenwasserstoffgas; ein Metallgehalt wird durch Schwefelwasserstoffflüssigkeit angezeigt; die nicht geglühte liquide Phosphorsäure mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt bleibt ganz klar, war sie aber nicht rein, so entsteht eine Trübung; nicht so wenn solche geglüht worden, wo die Reaction erst nach längerer Zeit eintritt, da die kalkhältige Pyrophosphorsäure mit Ammoniak eine lösliche Verbindung liefert.

Die Phosphorsäure wird mit verschiedenen Zusätzen innerlich, sonst auch äußerlich bei Caries, Blutflüssen &c. angewendet.

15. Acidum succinicum.

Sal succini volatile, Bernstein säure, flüchtiges Bernstein salz.

Diese in geringer Menge in Braunkohlen und anderen vegetabilischen Produkten vorkommende Säure wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise dargestellt:

Gröblich gepulverter **Bernstein**, eine beliebige Menge, werde aus einer Glasretorte im Sandbade bei allmählig bis zum Glühen verstärktem Feuer destillirt, es geht eine saure Flüssigkeit, ein Salz und Del über, welchem so viel warmes Wasser zuzusehen ist, daß sich das Salz auflöse; das Del werde durch Filtriren der Flüssigkeit abgefondert, letztere bei gelinder Wärme abgedampft, damit die Säure in Krystalle anschieße, welche getrocknet und aufbewahrt werden.

Zu bemerken ist: Nachdem eine untubulirte Retorte mit dem zerkleinerten reinen, d. h. nicht mit fremden Substanzen *) gemengten Bernstein gefüllt, und diese in ein Sandbad gestellt worden, kommt solche mit einem leer bleibenden Ballon, und dieser mittelst einer ungleichschenkeligen Röhre mit einer zweihalsigen, etwa $\frac{1}{3}$ ihres innern Raumes destillirtes Wasser enthaltenden Flasche, in welche der längere Schenkel jener bis nahe am Boden reicht, in Verbindung; falls man kein besonderes Locale hat, wo mit Entwicklung eines unangenehm riechenden

*) Vorzüglich muß hierauf Rücksicht genommen werden, wenn man Bernsteinabfälle, siehe 1. Abtheilung des Commentars, S. 127, hierzu verwendet.

Gasen (S. 604) verbundene Arbeiten vorgenommen werden können, ist es gut, diese Flasche mit einer Gasleitungsröhre zu versehen, und das sich während der Operation entwickelte Gas in eine Flasche mit Hilfe einer pneumatischen Vorrichtung (S. 614) aufzufangen, dann die mit dem Gase gefüllte Flasche an einen freien Ort zu bringen und solches entweichen zu lassen; sonst bleibt aber die zweite Mündung der Woulfe'schen Flasche offen. Nach Verkittung der Fugen zwischen Retorte, dem Ballon und besagter Flasche wird die Destillation anfangs, der gleichförmigen Erwärmung wegen, bei gelindem, dann allmählig verstärktem Feuer vorgenommen, und so lange steigend unterhalten, bis der Retorteninhalt sich nicht mehr ausbläht, sondern ruhig schmilzt, wo man nun die Hitze gleichmäßig unterhält, darauf aber, wenn jener wieder zu schäumen beginnt und kein Gas mehr entweicht, die Operation unterbricht, denn wird solche weiter fortgesetzt, so geht wohl noch Del, aber keine Säure mehr über; nach dem Herausziehen des Rohres aus der Flüssigkeit in der Woulfe'schen Flasche läßt man alles überkühlen, nimmt den Apparat dann auseinander und gießt das im Ballon vorhandene Del von der sich am Boden abgelagerten, krystallinisch zusammengeballten Säure in ein Glasgefäß, erwärmt das in der Woulfe'schen Flasche befindliche Wasser, gießt es dann in den Ballon, um die darin befindliche und an den Wänden anhängende Säure aufzulösen, wie man auch auf gleiche Weise den etwa im Retortenhalse befindlichen krystallinischen Anflug in die Flüssigkeit zu bringen bemüht seyn muß, die man in einen Scheidetrichter überleert, das Del sich gehörig absondern, dann das klare Fluidum in eine Flasche ablaufen, jenes aber zu dem im Glasgefäße befindlichen Antheile bringt, selben eine Quantität warmes Wasser zusetzt, alles längere Zeit fleißig umrührt, das Del wieder sich absondern läßt, das man darauf von der untern wässrigen Schichte durch denselben Scheidetrichter trennt, solches nöthigenfalls noch auf gleiche Weise behandelt, um alle anhängende Säure zu gewinnen, welche sämmtliche wässrige Auflösungen derselben man dann durch ein gut durchgenäßtes Filtrum von den noch obenauf schwimmenden Deltheilchen trennt, das Filtrat in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte abdampft, das Gefäß an einen kühlen Ort

gebracht, dem Anschießen der Säure überläßt, die von den abgesehten Krystallen abgegossene Lauge aber, nachdem man die einzelnen Tropfen noch aufschwimmenden Oeles durch Stückchen Fließpapier auffaugte, weiter concentrirt; die sämmtlich erhaltenen, in einer kleinern Schale dem Trocknen überlassenen Krystalle dann in gut zu verschließenden Glasgefäßen aufbewahrt.

Erklärung. Wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 128, angegeben, besteht der Bernstein nach Berzelius aus einer eigenthümlichen Säure, ätherischem Oel, zwei Harzen und einem besondern Stoff: Succin genannt; wird solcher einer höhern Temperatur ausgesetzt, so geht zuerst etwas essigsäurehaltiges Wasser, dann ein dünnes gelbliches Oel, weiters wenn das Harz ruhig fließt, die Säure in Form eines gräulichen Nebels, der sich theils im Halse der Retorte, den obern Wänden des Ballons krystallinisch ablagert, wie auch weiterhin von dem nun dunkler, ziemlich empyreumatisch werdenden Oele abgeschwemmt wird, und am Boden der Vorlage sich absondert, über, während im ganzen Verlaufe dieses Vorganges Kohlenwasserstoffgas entweicht, das mit einem Antheile des brenzlichen Oeles imprägnirt, einen unangenehmen Geruch besitz; unterbricht man in dem angegebenen Zeitpunkte, wenn nämlich die rückständige schwarzbraune harzige Masse sich wieder aufzublähen beginnt, die Operation, so liefert der Retorteninhalte — *Bernsteinocolophonium* genannt — wie gesagt, keine Säure mehr, sondern bei weiterer stärkerer Erhitzung nur ein gelbes, mehr dickliches und minder flüchtiges Oel, ein gelbes wachsartiges Sublimat — *Bernsteinampf* — und im Rückstande bleibt Kohle, welche sohin Produkte der durch die Hitze erfolgten Entmischung der obgedachten eigenthümlichen Substanz sind, wie auch das Gas, das saure Wasser und das Brenzöl durch Zersetzung der im Bernsteine vorhandenen Harze, wie selbst der Bernsteinsäure hervorgehen, da man nicht die ganze Quantität derselben erhält, welche in jenem vorhanden ist.

Von 1 Pfund p. m. Bernstein bekommt man bei 1 Loth Säure, 8 Loth und darüber Oel und etwa 5 Loth Bernsteinocolophonium, das aber fest an dem Boden der Retorte sitzt, und ohne solche zu zerbrechen nur dann herausgebracht werden kann, wenn man eine Quantität Terpentinöl eingießt, bis zur erfolg-

ten Auflösung unter fleißigem Umschütteln erwärmt, und den so gebildeten Firniß ausgießt.

Im 21. Bande der Annalen der Pharmacie, S. 111, ist ein besonderer Apparat zur Darstellung der Bernsteinensäure beschrieben und abgebildet; eben so in *Stieckel's* pharmaceutisch-chemischen Untersuchungen und Darstellungsmethoden, Artikel: *Acidum succinicum*, die, falls man solche in größeren Quantitäten darstellt, von Vortheil sind, weil man mit geringern Kosten die bezüglichen Pro- und Edukte erhält; sonst kommt noch zu bemerken, daß nach mehreren Angaben eine größere Ausbeute der in Rede stehenden Säure erhalten wird, wenn man, wie auch die Pharm. bavar. und hass. vorschreibt, den gepulverten Bernstein mit $\frac{1}{10}$, mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure benetzt, und damit unter fleißigem Umrühren bis zur Trockenheit erhitzt, und so gleichsam röstet; dann wie gewöhnlich (nach der Pharm. bavar. aus einer irdenen Retorte diese mit einer Vorlage und ein Kalkmilch enthaltendes Glasgefäß in Verbindung gesetzt) der Destillation unterwirft; die sich dabei entwickelnde schwefelige Säure wirkt einigermassen störend auf die Operation.

Die meisten übrigen Pharmacopöen schreiben vor, die Bernsteinensäure, welche in Preußen und anderer Orts fabrikmäßig dargestellt, sohin in Handel gebracht wird, zu kaufen, selbe durch Auflösen in heißem destillirten Wasser, Filtriren der Solution allein, oder über $\frac{1}{3}$ vom Gewichte jener, frisch durchgeglüheter und gepulverter, dann in das Filtrum gebrachter Kohle, Abdampfen des Fluidums und Ueberlassen der Krystallisation zu reinigen, und zum medicinischen Gebrauche vorrätzig zu halten.

Die künstliche Bernsteinensäure hat man jedoch mit den verschiedenartigsten Substanzen, wie Weinsäure, Weinstein, Klee-*s*alz, schwefelsaurem Kali, Salmiak, Alaun u. dgl. verfälscht gefunden, daher vor allem darauf zu sehen ist, ob sie dergleichen Stoffe beigemischt enthält, welche man theils daran erkennt, daß solche in höchstrectificirtem Weingeist nicht auflöslich, theils nicht flüchtig, sohin eine Quantität derselben in einer Porzellan-*s*chale oder auch einer Medicinflasche über einer Weingeistlampe rasch erhitzt, einen fixen Rückstand hinterläßt, der das nicht flüchtige beigemengte Salz ist. — Sonst ist noch zu bemerken, daß

die Bernstein säure, besonders mit Kohlenpulver behandelt, größtentheils vom anhängenden Oele befreit wird, das aber einen wesentlichen Antheil an der medicinischen Wirkung hat, daher die chemisch reine Säure eben so wie die gleiche Benzoesäure (S. 610) der medicinischen Anwendung in viel minderem Grade zusagt.

Die reine Bernstein säure besteht übrigens aus

4 Atomen Carbon,
2 » Wasserstoff,
3 » Sauerstoff,
1 » Wasser, und ist demnach ein Hydrat, welche aber in nachstehend beschriebnem Zustande anhängendes Bernsteinöl enthält; bezüglich der reinen Bernstein säure sehe man Ehrman's pharmaceutische Chemie, 2. Bd., S. 1023, und populäre Chemie, 2. Bd., S. 295.

Das officinelle Präparat bildet bräunlichgelbe undeutlich ausgebildete, zusammengehäufte Prismen oder dergleichen Blättchen, die einen dem brenzlichen Bernsteinöle zukommenden Geruch und schwach sauren, etwas erwärmenden Geschmack besitzen, luftbeständig, in ungefähr 25 Theilen kaltem und 3 Theilen heißem Wasser, wie auch in Weingeist löslich sind; erhitzt schmelzen, dann einen weißen stechend riechenden Dampf entwickeln, der sich an kältere Körper krystallinisch ablagert, und daher unter Rücklassung von wenig kohligter Substanz flüchtig ist.

Die Proben der Reinheit ergeben sich aus dem Gesagten, insbesondere durch die gänzliche Auflösung in höchstrectificirtem Weingeiste, dann daß diese Auflösung abgedampft und der Rückstand in einem Kölbchen oder Medicinfläschchen erhitzt, sich bis auf einen geringen kohligen Rückstand sublimiren muß.

Daselbe wird theils für sich in der Auflösung, in Pulver, Pillenform &c. in mehreren Fällen mit Erfolg, insbesondere das flüssige bernsteinsäure Ammoniak, von welchem unter den Ammoniakverbindungen das Nähere vorkommt, verwendet.

16. Acidum sulfuricum depuratum.

Acidum sulfuricum rectificatum s. destillatum, Oleum vitrioli depuratum, Hydras acidi sulfurici purus, gereinigte Schwefelsäure, destillirtes Vitriolöl, reines Schwefelsäurehydrat.

Wie in der 1. Abtheilung des Commentars, S. 7, u. f. w. angegeben, wird das Schwefelsäurehydrat fabriksmäßig dargestellt, und dann als Nordhäuser, so wie als englisches Vitriolöl in Handel gebracht, welches letzteres nach der österreichischen Pharmacopöe allein zu pharmaceutischen Zwecken zu verwenden, jedoch behufs der Darstellung vieler chemischer Präparate vorgeschriebener Weise zu reinigen ist:

Concentrirte käufliche Schwefelsäure 2 Pfund, werde vorsichtig durch einen Trichter mit langer Röhre in eine Retorte mit der Vorsicht gebracht, daß deren Hals nicht beschmutzt werde, und destillire dann ohne die Fugen zu verkiten, nach angelegter geräumiger Vorlage bis zur Trockenheit. Die in der Vorlage befindliche Säure werde in eine Glasflasche, diese wohl vermachet, aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Das käufliche englische Vitriolöl enthält, wie obangegebenen Ortes S. 9 auseinandergesetzt, meist etwas schwefelsaures Blei, außerdem eine veränderliche Menge Salpeter- oder salpetrige Säure, zuweilen auch schwefelige Säure und andere oft zufällig hinzugekommene Beimengungen, endlich auch mehr Wasser als zur Bildung des Hydrates nothwendig; die aus der Aerarialfabrik zu Nußdorf nächst Wien erzeugte Waare ist frei von Arsenik, wohl aber können diese Beimengung andere Sorten derselben, das aus Böhmen in Handel gebrachte Vitriolöl insbesondere Selen enthalten, woraus es sich ergibt, daß solches nicht in diesem Zustande zu allen pharmaceutisch chemischen Zwecken anwendbar ist, von welchen Beimengungen es aber nur unter besondern, bei der Destillation zu beobachtenden Vorsichten frei erhalten werden kann, wie überhaupt solche mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft ist, und zwar muß man vor Allem für eine gut gebaute und tubulirte Retorte von festem Natronglase sorgen, die keine birnförmige Form haben, sondern deren Wölbung schon aus der Mitte des Bauches ausgehen und deren Hals oben weit, wie auch lang seyn muß, damit der Ballon nicht so nahe an den Ofen zu stehen kommt; gut ist es, in die Retorte zuvor mehrere eckige Glassplitter, oder nach der Pharm. gallic. und hamb. einen mehrfach gebogenen Platindraht zu bringen, um das heftige Stoßen während dem Kochen der Säure zu mindern; weiters muß das Eintragen der letzteren —

von welcher aber nie mehr als 2, höchstens 3 Pfund in Arbeit zu nehmen ist — durch einen Horizontaltrichter, wie bei Darstellung der Salpetersäure (S. 653) angegeben, geschehen; die nur bis zu $\frac{2}{3}$ ihres inneren Raumes angefüllte Retorte setze man dann in die Kapelle eines gutziehenden Ofens (welche mehr tief als weit seyn soll, damit nicht ein großer, daher nur etwa $\frac{1}{2}$ Zoll betragender Abstand zwischen der Seitenwand dieser und der Retorte bleibe, ansonst eine gleichförmige Erhizung der Säure nicht leicht möglich), umgibt sie bis auf die Wölbung mit Sand, oder noch besser mit gemeiner Eisenfeile, wie man auch noch eine thönerne Kapelle umgekehrt darüber stürzt, so daß deren Ausschnitt in gerader Richtung mit dem Retortenhalse zu stehen kommt, was einestheils deswegen nothwendig, damit kein kalter Luftstrom die heiße Retorte treffe, andererseits damit die verdampfte Säure sich nicht im obern Theile der Retorte condensire und so wieder zurückfließe, sondern in den Hals übergehe und erst sich allda verdichte; weiters muß der Retortenhals möglichst abwärts geneigt, und der Ballon so angelegt werden, daß jener in die Mitte des letzteren reiche; zwischen den Retortenhals und der Mündung des Ballons wird ein Kautschukstreifen angebracht, um beide besser anliegend zu machen, wie man auch über die Fugen noch einen Streifen Papier mittelst Bindfaden befestigen kann, um das Einfallen von Staub ic. zu verhindern. Von besonderem Vortheile erweist sich die Anlegung eines Spizballons auf die eben angegebene Weise, an dessen abwärts reichende Abflußröhre man eine Flasche, wenn nöthig gleichfalls zuvor einen Streifen Kautschuk an jene umgeschlagen, anschiebt. — Sonst ist besonders im Sommer nöthig, den Ballon mit einer Vorrichtung zu umgeben, damit durch kaltes Wasser, oder besser mittelst Eis, die alsobaldige Condensation der Schwefelsäuredämpfe bewirkt werden könne.

So hergerichtet wird, und zwar anfangs gelindes Kohlenfeuer *) angemacht, damit sich der Retorteninhalte gleichförmig erwärme, dann aber allmählig so weit gesteigert, daß solcher in gleichmäßigem schwachen Sieden sich befindet, welche Tem-

*) Gut ist es das Feuer so zu regieren, daß nicht bloß der Boden der Kapelle, sondern auch die Seitenwände derselben gleichmäßig erhizt werden.

peratur in dem Grade unterhalten wird, daß die verdampfte Säure nicht in langen Zwischenräumen abtropft. Sollte durch Versehen die Säure wegen schwächer gewordener Feuerung nicht mehr sieden, so muß diese mit Vorsicht verstärkt werden, damit jene nicht plötzlich in stürmisches Kochen geräth, so ein Spritzen verursacht, wodurch der Retortenhals verunreiniget und der Zweck der Operation vereitelt wird. — Wenn ungefähr 3 — 4 Loth Fluidum übergegangen sind, wird die Vorlage oder die an den Spitzballon angeschobene Flasche abgenommen und ein anderes gleiches, vollkommen trockenes, wie auch erwärmtes Glasgefäß angebracht; denn das erste Destillat ist nicht allein viel schwächer, sondern enthält auch Salpeter-, schwefelige, ja zuweilen selbst Salzsäure, daher solches zu beseitigen. Wenn nur ganz wenig Säure in der Retorte, läßt man das Feuer ausgehen und überleert den Inhalt der Vorlage in ganz trockene Flaschen, die mit genau passenden Glasstöpseln versehen und an einen dunklen Ort gebracht werden.

Hat man keinen zur Destillation des Vitriolsöles geeigneten Ofen, in welchem nämlich unverhältnißmäßige Quantitäten Brennmaterial erforderlich und die Operation selbst oft einige Tage hindurch dauert, ehe man damit zu Ende kommt, so läßt sich solche vortheilhaft nachstehender Weise vornehmen: Man nimmt zwei gleich große Oyster Schmelztiegel, deren Ränder man abschleift, so daß sie genau auf einander passen; an einer Seite höhlt man sie, und zwar den untern mehr als den obern, so weit aus, daß der Retortenhals eingelegt werden kann; die Retorte selbst wird in den untern Tiegel so eingesetzt, daß ein Zwischenraum von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll, nach rückwärts selbst weniger Raum bleibt, den man mit Sand ausfüllt, welcher gleichfalls bis an die obere Wölbung derselben reichen muß; derselbe wird darauf in einen Windofen derart schief gestellt, daß er mit der ausgehöhlten Seite an die Wand des Ofens anliegt, während die Höhlung selbst über dessen Rand zu stehen kommt und der Retortenhals ziemlich abwärts geneigt werden kann; damit die Flamme letzteren nicht unmittelbar treffe, ist es nöthig, ein starkes Blech mit Lehm an dieser Seite zu befestigen, daß die Mündung des Ofens allda geschlossen ist; eben so wird der aufzusehende obere Tiegel mit Lehm am Rande bestrichen und die Fugen damit verkittet; so hergerichtet wird nun nach angelegter Vorlage die Feuerung, wie angegeben, begonnen und die Destillation bis zu Ende fortgeführt, welche auch viel leichter erfolgt, da hier die Seitenwände der Retorte mehr und gleichförmiger erwärmt werden, als in der Sandkapelle möglich, daher ein ununterbrochenes Sieden Statt finden, dann weil die sich abscheidenden

festen Theile nicht zu Boden sinken und durch das stoßweise Kochen in die Höhe geworfen werden, endlich weil an der obern Retortenwölbung keine Verdichtung des Dampfes erfolgen und Tropfen in die Retorte zurückfallen können.

Hat man keine andere als arsenikhältige Schwefelsäure zu Gebote, so läßt sich zweckgemäß das, von der Pharm. saxon. angegebene Verfahren in Anwendung bringen, nach welchem man auf 1 Pfund Vitriolöl 2 Drachmen Eisenorydhydrat (S. 142) nimmt, solches zuvor mit einer Quantität des eisern in einem Glasmörser zusammenreibt, dann der übrigen Säure zusetzt und durch Schütteln in allseitige Berührung bringt — darauf wie vorbeschrieben destillirt, wodurch die besagte Beimischung zurückgehalten, sohin ein von solcher freies Destillat erhalten wird.

Ist dagegen das Vitriolöl selenhaltig, so bleibt nichts anders übrig, um diese Beimischung abzuscheiden, als solches mit gleichen Theilen destillirtem Wasser zu verdünnen, die Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen zu lassen, bis sie vollkommen wasserhell geworden, diese von dem gebildeten rothen Bodensatz behutsam abzugießen, in einer Porzellanschale bis auf das halbe Volumen wieder abzdampfen und dann erst die Destillation wie beschrieben vorzunehmen.

Hat man rauchendes Vitriolöl, so läßt man es in offenen Glasgefäßen so lange stehen, bis keine entweichenden Dämpfe mehr wahrzunehmen, und verfährt weiter, wie angegeben.

Enthält dagegen die käufliche englische Schwefelsäure Salpetersäure, welche wie am obangegebenen Orte S. 9 zu ermitteln ist, so wird nach Angabe der Pharm. gallic. solche mit etwas reinen Schwefelblumen zuvor genau angerührt, einige Zeit hindurch in einem Kolben gekocht, darauf dem Erkalten überlassen, und wenn sich der schwefelige Geruch verloren, die Rectification vorgenommen. Auch dadurch läßt sich dieselbe von Salpeter- und den übrigen vorbenannten Säuren, und selbst von dem größten Theile des schwefelsauren Bleioryds, welches vorzugsweise das Stoßen während der Destillation verursacht, befreien, wenn man solche mit 2 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, die verdünnte Säure längere Zeit ruhig stehen läßt, von dem gebildeten Niederschlage rein abgießt, und, wie früher an-

gegeben, durch Abdampfen das Wasser wieder entfernt, endlich das concentrirte Fluidum der Destillation unterwirft. — Nach Pelouze werden die im Vitriolöl vorhandenen Azotsauerstoffverbindungen vollständig zersetzt und abgeschieden, wenn man selbem vor der Destillation etwa $\frac{1}{2}$ pCt. schwefelsaures Ammoniak zusetzt, wo bei Einwirkung der höhern Temperatur durch gegenseitige Reaction jener auf das Ammoniak Wasser gebildet und Stickstoff allein oder mit Stickstofforydul gemengt, entweicht.

Das gereinigte Schwefelsäurehydrat ist eine farblose, klare, ölarartige Flüssigkeit, die keinen Geruch, aber einen höchst sauern ägenden Geschmack, dann ein spec. Gewicht von 1,840 besitzt; zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, läßt sich mit Wasser unter großer Temperaturerhöhung mischen, siedet bei $260,8^{\circ}$ R. und verflüchtigt sich dabei unter Verbreitung eines stark sauern, ägend wirkenden Dampfes ohne allen Rückstand. Durch Metalle und andere Stoffe erleidet sie, besonders unter Mitwirkung der höhern Temperatur, eine Zersetzung, wobei meist schwefelige Säure (S. 579) entwickelt wird.

Fehlerhaft erscheint dasselbe, wenn es gefärbt und nicht ganz klar ist, schwefelig riecht, nicht das gehörige spec. Gewicht zeigt, mit Wasser vermischt trübe wird und sich später ein Bodensatz ablagert, der, falls er roth, von Selen herrührt; weiters im verdünnten Zustande mit Ammoniak neutralisirt, sich ein Niederschlag absondert, der entweder von vorhandener Thonerde, Eisen- oder Bleioryd herrührt, und die Säure ist dann entweder gar nicht rectificirt, oder diese Operation unzuweckmäßig vorgenommen worden, in welchem Falle die Säure in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe erhitzt, ein nicht flüchtiger salziger Rückstand hinterbleiben wird; die Gegenwart von Arsenik und anderer Metalle gibt sich zu erkennen, wenn man die nicht vollständig mit Ammoniak neutralisirte, mäßig verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoff-Flüssigkeit, dann eine andere Probe mit blausaurem Eisenkali und eine dritte mit Galläpfeltinctur versetzt, wo eine Trübung wie auch Niederschlag entstehen wird; die Gegenwart von Salpetersäure erkennt man, wenn man das Vitriolöl in eine concentrirte Auflösung des reinen schwefelsauren Eisenoryduls tropft und erwärmt, wo solche violett, oder roth

gefärbt wird; eben so darf, etwas Indigoauflösung zugesetzt und erwärmt, die Flüssigkeit keine gelbliche oder grünliche Farbe annehmen.

Die concentrirte Schwefelsäure wird medicinisch nur als Nchmittel zur Zerstörung schwammiger Exerescenzen oder mit Fett abgerieben als Salbe, außerdem nur im verdünnten Zustande, und zur Darstellung anderer Arzneimittel, wie der Hallers sauren Flüssigkeit, des L h e d e n'schen Wundwassers *re.* gebraucht.

Vesagte verdünnte Schwefelsäure:

Acidum sulfuricum dilutum,

Spiritus vitrioli, Vitriolgeist genannt, wird nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe durch langsames Eintragen von concentrirter Schwefelsäure 1 Unze, in destillirtem Wasser 6 Unzen, erhalten, welche Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,090 haben soll.

Um die Vermischung entsprechend vorzunehmen, bringt man die verhältnismäßige Menge destillirtes Wasser in ein Porzellan- oder Glasgefäß, und tropft das gereinigte Schwefelsäurehydrat unter gleichzeitigem Umrühren mit einem Glasstabe ein; wird die Mischung bedeutend heiß, so läßt man sie einige Zeit, bis sie abgekühlt ist, stehen, und fährt dann mit dem Eintragen der Säure weiter fort; setzt man das Gefäß in eine Schüssel kaltes Wasser enthaltend, so können größere Mengen, vorsichtig verfahren, vermischt werden, ehe es nöthig wird die Operation zu unterbrechen; hat die Darstellung der verdünnten Säure keine Eile, so kann man auch derart verfahren, daß man das gereinigte Vitriolöl zuerst in das Gefäß bringt, dann das destillirte Wasser behutsam an den Rand desselben abfließen läßt, so daß es über jenem eine besondere Schichte bildet, und nun alles längere Zeit ruhig stehen läßt, wo die Säure allmählig das Wasser ohne Temperaturerhöhung, Spritzen *re.* aufnimmt und sich damit vermischt.

Die verdünnte Schwefelsäure bildet eine wasserhelle, klare, geruchlose Flüssigkeit, von obangegebenem spec. Gewichte, die stark sauer schmeckt, aber auf organische Stoffe keine solche zerstörende Wirkung als das Vitriolöl besitzt; mäßig erhitzt ent-

weicht nur Wasser, daher sie sich concentriren läßt, nur mit Steigerung der Temperatur verdampft auch Säure.

In Bezug der Reinheit muß dieselbe gleichfalls die obangezeigten Proben aushalten, insbesondere ist dieses nothwendig, wenn sie zum innerlichen Gebrauche oder zur Darstellung solcher Präparate verwendet wird, wo die fremden Stoffe in solche übergehen, wie dieses beim Schwefelniederschlag (S. 44), beim Goldschwefel (S. 349) u. d. d. Fall ist.

Die verdünnte Schwefelsäure wird mit schleimigen und andern Mitteln innerlich, wie auch zu Waschungen u. dgl. äußerlich angewendet.

Zu bemerken ist, daß die Pharm. boruss., bavar., saxon., hamb. u. m. a. 1 Theil der concentrirten Säure mit 5 Theilen Wasser mischen lassen, welche verdünnte Säure dann ein spec. Gewicht von 1,120 zeigt, folglich stärker ist, wogegen die Pharm. gallic. 1 Theil der erstern mit 9 Theilen, andere Vorschriften aber mit 8 Theilen Wasser mischen lassen.

Nach einigen Pharmacopöen, namentlich der Pharm. gallic. ist auch die flüssige (wasserhältige) schwefelige Säure,

Acidum sulfurosum liquidum,

officiell, welche ganz so, wie S. 579 beschrieben, dargestellt wird, nur daß man in die Woulfe'schen Flaschen statt kohlenfaurem Natron und Schwefel, destillirtes Wasser vorschlägt, und das entwickelte Gas von diesem unter sorgfältiger Abkühlung der Vorlagen bei nicht übereilter Destillation absorbiren läßt, dann die mit der Säure gesättigte Flüssigkeit in wohl zu verschließenden Flaschen aufbewahrt.

Die wässerige schwefelige Säure bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich stechendem Geruch und gleichem unangenehmen Geschmack, zeigt ein spec. Gewicht von 1,040, wirkt auf viele organische Stoffe bleichend, zieht an der Luft Sauerstoff an und geht allmählig in Schwefelsäure über, erhitzt entweicht das Gas vollständig.

Selbe wird hauptsächlich zu Bädern in mehreren Hautkrankheiten benützt, wozu jedoch auch das unterschwefeligsaurer Natron (S. 580) verwendbar.

17. Acidum tannicum.

Tanninum, Gerbstoff, Gerbsäure.

Diese in einer großen Anzahl vegetabilischer Produkte einen Bestandtheil ausmachende, und in neuer Zeit als Arzneimittel empfohlene Substanz wird nach Angabe der Pharm. hamb. n. m. a. nachstehender Weise dargestellt:

Gröblich gepulverte Galläpfel eine beliebige Menge, werden mit gewöhnlichem (wasserhaltigen) Aether angefeuchtet in einen langen Glasrichter (statt welchem man auch einen Retortenhals, den man erübriget, wenn Retorten zu Grunde gehen, und solchen dann mit einer Sprengfohle möglichst gleich abschneidet, oder in den, im 7. Hefte des Neuesten aus der Pharmacie, S. 130, beschriebenen und allda Fig. VIII abgebildeten Deplacir-Apparat) gebracht — deren Abflußröhre locker mit Baumwolle verstopft und in den Hals einer gewöhnlichen, besser aber einer zweihalsigen Flasche reicht, deren zweite Mündung leicht mit einem Korkflössel und so auch die besagte Röhre verschlossen, der Richter aber mit einer Glasplatte bedeckt wird — und lose eingedrückt, so aber, daß noch ein Raum von 1 — 2 Zoll vom obern Rande abwärts leer bleibt, welchen man dann mit demselben Aether anfüllt, und wie oben angegeben, die obere Mündung zur Verhinderung des sonst leicht erfolgenden Verdampfens des Aethers verwahrt, solchen der Einwirkung auf das Galläpfelpulver überläßt, aber von Zeit zu Zeit den durchgegangenen Antheil in so lange ersetzt, bis man bemerkt, daß von den zwei in der Flasche sich sondernden Flüssigkeitsschichten die untere nicht merklich mehr zunimmt, wornach man das Fluidum vollends abtropfen läßt, den Apparat auseinander nimmt, das Galläpfelpulver in ein reines leinenes Seihetuch ausbeutelt und zwischen zinnernen Pressplatten gut auspreßt; das so erhaltene Fluidum dem Inhalte der Flasche zusetzt, alles einige Male unter einander schüttelt, wieder ruhig absetzen läßt, darauf beide Flüssigkeitsschichten mittelst eines Scheidetrichters von einander trennt und die untere schwerere, fast syrupartige in eine Flasche ablaufen läßt, worin man sie mit einer angemessenen Menge aufgegossenem und dann wieder abgefonderten Aether schüttelt, darauf in eine Porzellan-

schale gebracht, an einem mäßig warmen Orte dem freiwilligen Verdunsten des beigemengten Aethers und Wassers überläßt, und die zurückbleibende trockne Substanz in Glasgefäßen aufbewahrt.

Wie S. 628 angeführt, macht die Gerbsäure einen Hauptbestandtheil der Galläpfel aus, nebst welcher aber noch Gallussäure, Extraktivstoff, Zucker und Salze vorhanden sind, die bei Behandlung derselben mit Wasser und Weingeist sich zugleich mit jener auflösen und eine nachfolgende Abscheidung sehr umständlich machen, weshalb das von Pelouze angegebene Verfahren sich sehr entsprechend erweist, das sich darauf gründet, daß wenn Galläpfelpulver mit wasserhaltigem Aether auf die beschriebene Weise behandelt wird, der Gerbestoff sich vorzugsweise des Wassers bemächtigt, und eine concentrirte Solution desselben liefert, während die übrigen Stoffe theils im Aether löslich, die obere Schichte des in der Flasche angesammelten Fluidums bilden, theils vom selben nicht aufgelöst im Trichter bleiben; wenn daher die untere schwerere Schichte noch einige Male mit demselben Aether geschüttelt wird, so entzieht solcher jener vollends alle noch anhängende Gallussäure, so daß nur eine wässrige Solution des Gerbstoffes mit beigemengtem Aether erhalten wird, die, wie angegeben, an einen warmen Ort gebracht, durch Verdampfen das Wasser so wie den Aether verliert und reinen Gerbestoff hinterläßt, der gehörig verfahren 35 — 40 pEt. von den angewendeten, entsprechend beschaffenen Galläpfeln beträgt.

Das obere ätherische Fluidum, so wie der zum Waschen jener verwendete Aether kann einer Destillation unterworfen werden, um den Aether wieder zu gewinnen, während unreine Gallussäure im Rückstande bleibt, die wie S. 629 angegeben behandelt und weiter anwendbar gemacht werden kann.

Die Gerbsäure besteht aus 18 Atomen Carbon,
5 » Wasserstoff,
9 » Sauerstoff,
1 » Wasser, und ist demnach ein Hydrat; sonst hängt dem Präparate noch eine geringe Menge Aether an, von dem es nur durch Auflösen in wenig Wasser und Abdampfen mit Hilfe der Luftpumpe befreit werden kann.

Dieselbe bildet eine gelbliche trockene, mehr oder weniger poröse, geruchlose Masse, die aber einen stark zusammenziehenden, aber keineswegs bitteren Geschmack besitzt, an trockener Luft unverändert bleibt, an feuchter sich aber hygroskopisch erweiset, ist in Wasser leicht löslich, die Solution wird der Luft ausgesetzt trübe, weil sie, wie S. 629 angegeben, unter Sauerstoffabsorption und Entwicklung von Kohlensäure in Gallussäure übergeht, die sich als eine graugelbliche krystallinische Kruste an den Boden und Seitenwänden des Gefäßes ablagert; in Weingeist ist sie gleichfalls löslich, wie auch in wasserfreiem Aether; ist aber solcher wasserhältig, so entzieht die Säure das Wasser und scheidet sich mit selbem ab; erhitzt wird sie zerlegt und liefert, je nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt worden, Brenzgallus- oder Melangallussäure, Kohlensäure, Wasser &c.

Das Tannin hat man als ein vorzügliches Adstringens mehrfach, nämlich in Form einer Mirtur, Gurgelwasser, Einsprizung, Salbe, Pillen &c. in Anwendung gebracht, eben so zur Ermittlung und Abscheidung vieler alkaloidischer Stoffe in gerichtlichen Fällen empfohlen; man sehe das 6. Heft des Neuesten, S. 114 u. f. w.

18. Acidum tartaricum.

Acidum tartaricum, Sal essentielle tartari, Weinsäure, Weinstein säure, essentielles Weinsäure salz.

Diese einen Bestandtheil des Weinstein, so wie vieler saurer Früchte und anderer Pflanzentheile ausmachende Säure ist nach Vorschrift der österreichischen Pharmacopöe nachstehender Weise zu bereiten:

Reine gepulverte Kreide 2 Pfund, werde mit Brunnenwasser 16 Pfund in einem zinnernen oder silbernen Kessel zum Kochen gebracht, und hierzu:

Gereinigter Weinstein 7 Pfund, oder so viel zur Neutralisation erforderlich zugesetzt, das Gefäß sodann vom Feuer entfernt, eine Stunde lang ruhig stehen gelassen, darauf die über dem gebildeten weinsäuren Kalke befindliche Flüssigkeit behutsam abgesehen, jener einige Male mit kaltem Wasser abgewaschen, nun mit einer Mischung aus:

concentrirter Schwefelsäure 2 Pfund,
Wasser 16 Pfund übergossen und unter öfterem
Umrühren mit einer hölzernen Spatel 24 Stunden hindurch di-
gerirt. Die saure Flüssigkeit werde ab-, auf den Rückstand die
nöthige Menge Wasser aufgegossen, umgerührt, dann durch
Auspressen zwischen hölzernen Pressplatten abgefondert, was
so oft wiederholt wird, bis das zuletzt aufgegossene Wasser nicht
mehr sauer wird; sämtliche erhaltenen, zusammengemischten und
filtrirten sauren Fluida werden in einem zinnernen oder silbernen
Gefäße bis auf ungefähr 6 Pfund Flüssigkeit abgedampft, nach
dem Erkalten neuerdings filtrirt und weiters concentrirt, damit
die Säure in Krystalle anschieße, welche und so auch die durch
weitere Verdunsten der Lauge erhaltenen Krystalle man durch
neues Auflösen, Abdampfen und Krystallisiren reiniget, endlich
aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Die Kreide, welche man zu dieser Opera-
tion verwendet, muß rein, insbesondere frei von Thonerde und
Eisen seyn, da diese Beimengungen an die Weinsäure übergehen,
eben so ist reines und daher nöthigenfalls selbst destillirtes Was-
ser anzuwenden, sonst ist nachstehender Weise zu verfahren:

In einem zinnernen oder gut verzinnnten kupfernen, geräu-
migen Kessel wird das Wasser, dem die wohl gereinigte Kreide
zugesezt worden, bis zum Sieden erhitzt, nun unter häufigem
Umrühren mit einer hölzernen Spatel der gleichfalls reine ge-
pulverte Weinstein, bis kein Aufbrausen mehr wahrzunehmen,
eingetragen, wenn solches der Fall, überleert man alles in ein
Steingutgefäß und läßt es darin erkalten, wornach man das
Fluidum klar abgießt, auf den Rückstand eine verhältnißmäßige
Quantität warmes Wasser aufgießt, solches mit jenem durch Um-
rühren in allseitige Berührung bringt, wieder sedimentiren läßt,
und so das Ausfließen des Niederschlages noch einige Male mit
immer verminderter Wassermenge vornimmt, darauf solchen auf
ein dichtes, leinenes, auf ein Tenakel ausgespanntes Tuch bringt,
die Flüssigkeit vollkommen abtropfen läßt, und falls sie noch
merklich salzig schmeckt, noch vollständig mit in kleinen Quanti-
täten aufgegossenem Wasser vollends auslaugt; wenn solches der
Fall und nichts mehr abtropft, wird die auf dem Seihetuch be-
findliche noch feuchte Masse mittelst eines Silberlöffels in ein

Präparatenfunde.

zylindrisches Glas- oder auch festes Steingutgefäß gegeben, mit 6 Pfund reinem Wasser angerührt, und hierzu die Mischung von 2 Pfund gereinigter (arsenikfreier) concentrirter Schwefelsäure, dann 10 Pfund destillirtem Wasser, durch anhaltendes Umrühren mit einer reinen hölzernen Spatel oder einem Glasstabe in allseitige Verührung gebracht und, das Gefäß geeigneter Weise einer Temperatur von 40 — 50° R. ausgesetzt, die Einwirkung der Säure auf den Niederschlag unterstützt, welche unter diesen Umständen binnen 36 oder 48 Stunden beendet ist, wornach man den gebildeten Gips sich ablagern läßt, die über demselben befindliche saure Flüssigkeit behutsam möglichst klar abgießt, jenen aber auf die obangegebene Weise einige Male auslaugt und zuletzt auch auf ein ausgespanntes, mit weißem Druckpapier belegtes Seihtuch bringt, und wenn nichts mehr abtropft, solches zusammengeschlagen, den Inhalt zwischen hölzernen Preßplatten oder in einer zinnernen Presse auspreßt, und so alle in den Zwischenräumen der kalkigen Masse befindliche saure Flüssigkeit absondert.

Das Abdampfen der weinsäurehaltigen Fluida nimmt man am besten in Porzellanschalen im Wasserbade vor und zwar werden die schwächern Auslaugflüssigkeiten zuerst concentrirt, dann die mehr sauern Antheile nach und nach zugefetzt; sind solche bis zu dem vorgeschriebenen Punkte abgedampft worden, so läßt man die Schale mit einer Glasplatte bedeckt, 24 Stunden ruhig an einem kühlen Orte stehen, wo sich der aufgelöst gewesene Gips größtentheils ablagert, von dem die Flüssigkeit abfiltrirt und in einer gleichen Schale, aber nun bei mäßiger Wärme bis zur Bildung eines Krystallhäutchens concentrirt, und darauf das Gefäß an einen ruhigen Ort gebracht, der Krystallisation überläßt; wenn nichts mehr anschießt, wird die Lauge abgegossen, wie früher concentrirt, und so weiter auf gleiche Weise behandelt; der letzte nicht mehr krystallisirbare Antheil aber beseitiget.

Das Umkrystallisiren der Säure nimmt man derart vor, daß man solche in einen Kolben bringt, mit dem vierfachen Gewichte destillirten Wassers übergießt, den Kolben in Wasser gestellt, erhitzt, die durch Umschütteln u. bewirkte Solution also gleich filtrirt, in ein Glas- oder Porzellangefäß sammelt und darin dem langsamen Verdunsten, solches an einen warmen Ort gestellt, jedoch vor Staub geschützt, überläßt u. s. w.; die

auf weißes Papier ausgebreiteten und getrockneten Krystalle werden in Glasflaschen aufbewahrt.

Sollten die zuletzt erhaltenen Krystalle nicht ganz farbenlos seyn, so müssen sie in 10 Theilen destillirtem Wasser aufgelöst, mit reinem gut ausgelaugten gröblichem Kohlenpulver eine Zeit lang gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, concentrirt und wieder zum Krystallisiren gebracht werden.

Erklärung. Der Weinstein ist, wie S. 502 angeführt, ein Salz, das aus 1 Atom Kali und 2 Verhältnissen der in Niede stehenden Säure besteht; wird solcher mit kohlensaurem Kalk zusammengebracht, so entzieht letzterer unter Ausscheidung von Kohlenensäure ein Aequivalent Säure, wodurch einerseits wein-saurer Kalk, der sich als unlöslich abscheidet, andererseits da das Kali an das andere Atom Weinsäure gebunden bleibt, wein-saures Kali gebildet wird, das im vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt, und durch Abgießen der Flüssigkeit, so wie Auswaschen der unlöslichen Verbindung vollends abgeschieden wird. Dige-rirt man weiters den erhaltenen weinsäuren Kalk mit durch Was-ser verdünnter Schwefelsäure, so bemächtigt sich diese wegen näherer Affinität des Kalkes und macht die Weinsäure frei, die an das Wasser übergeht; da jedoch der entstandene Gips in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, so wird solcher im Verhältnisse, als das Wasser verdampft, wieder abgeschieden, der sich an die Wände des Gefäßes ablagert, und die Filtration vor dem Krystallisiren der Lauge, so wie die neuerliche Auflösung der Krystalle in wenig Wasser und das weitere angegebene Ver-fahren nothwendig macht.

2 Pfund = 48 Loth ganz reiner kohlen-saurer Kalk vermag 153 Loth eben so beschaffenen Weinstein derart zu zerlegen, daß hieraus nahe 94 Loth weinsäures Kali entstehen, während der gebildete weinsäure Kalk 47 Loth reines Schwefelsäurehydrat brauchen würde, um bei 61 Loth krystallisirte Weinsäure zu lie-fern; in der Wirklichkeit erhält man jedoch meist 52 — 55 Loth, weil theils die Ingredienzien nicht chemisch rein, die Zersetzung des weinsäuren Kalkes nicht immer ganz vollständig erfolgt, die Schwefelsäure meist etwas mehr Wasser enthält, als zur Bil-dung des Hydrats nothwendig, endlich weil einiger Verlust nicht zu vermeiden, besonders da die letzte Mutterlauge, wenn an-

ders solche nicht sämmtlich krystallinisch gesetzt, zu beseitigen ist; demnach der angegebenen Ausbeute möglichst gleich zu kommen, ist es nöthig, nebst entsprechend beschaffenen Materialien die Zersetzung des gebildeten weinsauren Kalkes mittelst Schwefelsäure durch fleißiges Umrühren und längere Digestion bei der angegebenen Temperatur zu unterstützen, ansonst ein verhältnißmäßiger Antheil des Kalktartrats unzersezt bleibt, die Flüssigkeit dann überschüssige Schwefelsäure enthält, und, wenn solche concentrirt wird, sich gelblich färbt, indem letztere unter diesen Umständen auf die Weinsäure entmischend einwirkt, wodurch auch schwefelige Säure gebildet wird; ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure ist jedoch wieder in der Art von Nutzen, weil sonst ein Antheil des Kalktartrats (als saures Salz) in dem Fluidum aufgelöst enthalten ist, das zuletzt viel unkrystallisirbare Lauge liefert; sonst kommt noch zu bemerken, daß die verdünnte Lauge besonders in der Wärme leicht entmischt, und Essigsäure gebildet wird, weshalb solche zuerst abzudampfen die Nothwendigkeit sich ergibt, eben so daß solche nicht bei einer den Siedepunkt des Wassers übersteigenden Temperatur, um eine Zersetzung der Säure hintanzuhalten, abgedampft werden darf.

Unbelangend die weinsaures Kali enthaltende Flüssigkeit, so kann selbe abgedampft, und durch Glühen auf kohlensaures Kali (S. 470) oder nach Angabe der Pharm. boruss., hamb., gall., hann. u. m. a. derart auf Weinsäure benützt werden, daß man solcher so lange aufgelösten salzsauren Kalk zusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, wo durch Austausch der Bestandtheile weinsaurer Kalk, dann salzsaures Kali das aufgelöst bleibt, gebildet wird, welches ersteres natürlich bei sonst entsprechendem Verfahren genau so viel beträgt, als durch Zusammenbringen von kohlensaurem Kalk und Weinstein hervorgeht, daher falls man das dabei entstehende weinsaure Kali auf diese Weise zu benützen beabsichtigt, man alsogleich, nachdem das Zusetzen des Weinstains beendet ist, alles in ein Steingutgefäß überleert, und wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, selber den aufgelösten salzsauren Kalk unter fleißigem Umrühren zusetzt, als noch eine Trübung erfolgt, den gebildeten Niederschlag ablagern läßt, und solchen weiter, wie früher angegeben, behandelt, nur

daß man zur Zerfetzung doppelt so viel Schwefelsäurehydrat nehmen muß, als zum einfachen Verhältnisse nothwendig ist.

Löset man eben so viel gereinigte Kreide, als man mit dem Weinstein zusammenbringt, in starken Kunsteßig (S. 591) auf und setzt die so gebildete Auflösung des essigsauren Kalkes der auf beschriebnem Wege erhaltenen weinsauren Kaliflüssigkeit zu, so entsteht gleichfalls eine der frühern entstandenen gleiche Menge weinsaurer Kalk, während das darüber befindliche Fluidum nun essigsaures Kali enthält, daher von jenem abgesondert und abgedampft entweder auf kohlensaures Kali (S. 470) oder auf Essigsäure (S. 595) benützt werden kann.

Die übrigen Pharmacopöen kommen mit der früher erläuterten Vorschrift der Hauptsache nach überein, und weichen nur in einigen Punkten ab, so läßt die Pharm. bavar., hamb. u. m. a. den Weinstein mit 10 Theilen Wasser kochen, und diesem die gepulverte Kreide zusehen; die Pharm. boruss. läßt statt Kreide gut gereinigte Austerschalen nehmen, die, wenn keine reine Kreide zu haben, auch solcher vorzuziehen ist, endlich den gebildeten weinsauren Kalk trocknen und 16 Theile desselben mit 7 Theilen Vitriolöl, solches zuvor gehörig verdünnt, wie angegeben behandeln. — Sonst läßt sich das weinsaure Kali noch derart benützen, daß man den bei Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kalktartrat entstehenden Gips, nachdem er gehörig ausgelaugt worden, mit der Auflösung des ersteren in einen zinnernen Kessel zusammenbringt, und unter häufigem Umrühren mit einer hölzernen Spatel so lange kocht, bis die gegenseitige Zerfetzung, wobei nämlich durch Austausch der Bestandtheile unlöslicher weinsaurer Kalk, dann auflösliches schwefelsaures Kali gebildet wird, erfolgt ist, daher eine Probe der klaren Flüssigkeit mit einer Säure versetzt keinen Weinstein (S. 503) mehr absetzt, die Lauge dann nach dem Sedimentiren abgießt, das Kalktartrat auswäscht und mit verdünnter Schwefelsäure zerfetzt, wozu, wenn sonst kein wesentlicher Fehler vorgegangen, eben so viel als zur Zerlegung des ersten Antheils nöthig wird.

Die Weinsäure wird auch fabrikmäßig dargestellt und in Handel gebracht, die aber nicht selten bedeutend schwefelsäurehaltig ist, daher auf Papier gelegt solches nach einiger Zeit feucht wird, außerdem wegen des zur Zerfetzung angewendeten unreinen Vitriolöses, dann Abdampfen in metallenen Gefäßen andere fremde schädliche Beimengungen enthält.

Die Weinsäure besteht aus 4 Atomen Carbon, 2 Atomen Wasserstoff und 5 Atomen Sauerstoff + 1 Atom Wasser; bezüglich ihrer theoretischen Zusammensetzung sehe man *Annal. de Chim. et de Phys.*, 1842, Juill., S. 392.

Dieselbe bildet ungefärbte, durchsichtige, glasglänzende, zugespitzte, sechsseitige Prismen oder dergleichen Tafeln, deren Flächen ungleich groß und schräg zugeschärft sind; sie ist geruchlos, besitzt aber einen stark sauern Geschmack, ist luftbeständig, in 2 Theilen kaltem und weniger als gleichem Gewichte heißem Wasser, wie auch in Weingeist löslich; erhitzt schmilzt sie, verliert allmählig ihr Hydratwasser und geht zuletzt in wasserfreie Weinsäure über, zwischen welcher letzteren und dem Weinsäurehydrat aber zwei eigene Zwischenstufen unterschieden und mit besonderen Namen belegt werden, worüber das Nähere in *Ch. mann's populären Chemie*, 2. Bd., S. 343 u. s. w., so wie bezüglich der im französischen Weinsteine gleichzeitig vorkommenden Modification: *Parawein* oder *Traubensäure* genannt, zu entnehmen ist. — Stärker erhitzt bläht sie sich auf, stoßt einen säuerlich stechenden Dampf aus, und liefert, einer trockenen Destillation unterworfen, gasförmige so wie flüssige Produkte, während auch Kohle im Rückstande bleibt; nicht minder erleidet sie durch Schwefel- und Salpetersäure eine Zersetzung.

Fehlerhaft ist solche, wenn sie gefärbt erscheint, an der Luft feucht wird, sich in Weingeist nicht vollkommen auflöst, die wässerige Solution mit Ammoniak neutralisirt ein Kalksalz absetzt, oder mit salzsaurem Barit Schwefelsäure, so wie durch flüssige Hydrothionsäure einen Metallgehalt zu erkennen gibt.

Die Weinsäure wird nebst doppelt kohlensaurem Natron oder dem gleichen Kalisalze in Form der Brausepulver, so wie selbst 1 Theil derselben mit 4 — 7 Theilen Zucker und einigen Tropfen Citronenöl als künstliches Limonadepulver, sonst auch als Zusatz zu schleimigen und anderen Mitteln als säuerliches Getränke zc. angewendet.

19. Acidum pyrotartaricum.

Liquor pyro-tartaricus, Spiritus tartari, brenzliche Weinsteinflüssigkeit, Brenzweinsäureflüssigkeit, Weinsteinspiritus.

Dieses von ältern Aerzten gebrauchte und nach mehreren Pharmacopöen, darunter auch die Pharm. horuss. officinelle Präparat ist nach Angabe der letzteren nachstehender Weise darzustellen: Roher Weinstein eine beliebige Menge, werde in einer damit zur Hälfte angefüllten Retorte nach angelegter geräumigen Vorlage, die mit einer Röhre, durch welche das sich entwickelnde Gas austreten kann, einer allmählig verstärkten Hitze ausgesetzt, als noch etwas übergeht; die in der Vorlage erhaltene Flüssigkeit werde durch wiederholte Filtration von dem oben aufschwimmenden Oele getrennt, dann in Glasflaschen aufbewahrt.

Zu bemerken ist: Am besten eignet sich zu dieser Operation eine feingutene Retorte, die man mit dem gröblich zerstoßenen Weinstein über die Hälfte (bis $\frac{2}{3}$) anfüllt, selbe in einen Ring im Windofen befestiget, mit selber, nöthigenfalls durch einen abgesprengten Retortenhals verlängert, einen Ballon, dann mit diesem durch eine ungleichschenkelige Röhre eine zweihalsige Flasche in Verbindung setzt, welch letztere etwas Wasser enthält, in das der längere Schenkel der Verbindungsrohre eingesenkt wird; falls man die Operation in einem abgesonderten Lokale vornimmt, so läßt man den zweiten Hals der Flasche offen, sonst aber ist es nothwendig, das in reichlicher Menge sich entwickelnde übelriechende Gas wie S. 675 angegeben aufzufangen, oder durch eine Röhre außerhalb dem Laboratorium zu leiten; nachdem die Fugen zwischen Retorte, dem Vorstoß und Ballon mit dem S. 28, die übrigen aber mit dem gewöhnlichen Kitte (S. 602) vermachet worden, wird anfangs schwaches, dann allmählig verstärktes Feuer gegeben, bis im Ballon, der nun abzukühlen ist, weiße Dämpfe wahrnehmbar sind, wo man nun die Operation in gleichem Grade fortsetzt, als noch Tropfen in der Vorlage sich condensiren; wenn dieses nicht mehr der Fall, läßt man das Feuer ausgehen und trennt die im Ballon befindliche Flüssigkeit von dem auf solchem schwimmenden braunschwarzen Oele mittelst des Scheidetrichters und Filtriren durch nasses Fließpapier, wie S. 675 angegeben, welche dann aufbewahrt wird.

Alle zu diesem Zwecke gebrauchten Apparate müssen, wie S. 603 angegeben, gereiniget werden.

Erklärung. Der rohe Weinstein besteht aus saurem

weinsauren Kali, Kalktartrat, extraktiven und anderen, je nach Beschaffenheit der Weine, woraus er sich abgeseht hat, besondern Beimischungen; wird solcher einer höhern Temperatur ausgesetzt, so erleidet sowohl die Weinsäure als auch die andern organischen Produkte eine Zersetzung, indem sich deren Bestandtheile in abweichenden Verhältnissen vereinigen, und Wasser, Essigsäure, Brenzweinsäure, Brenzöl, dann Kohlenensäure und Kohlenwasserstoffgas sich bilden, welche gasförmige Stoffe, jedoch erstere zum Theil mitführend, und deswegen unangenehm riechend entweichen, während die andern in der Vorlage und zum Theil auch in der Flasche, indem die Gase durch das Wasser hindurchstreichen müssen, sich condensiren. Im Rückstande bleibt kohlensaures Kali mit Kohle gemengt, daher solcher, wie S. 468 angegeben, auf Kalicarbonat benützt werden kann.

Die Quantität der sich bildenden obgenannten Produkte hängt von dem einwirkenden Hitzegrade ab; beträgt solcher etwa + 200° R., so bildet sich viel Brenzweinsäure und Kohlenensäure, aber fast kein Kohlenwasserstoffgas, wie auch weniger Kohle im Rückstande vorzufinden; je höher solche gesteigert wird, um so geringer wird die Brenzweinsäure, dagegen die Essigsäure wie auch Kohlenwasserstoffgas mehr austritt und viel Kohle zurückbleibt, da weniger Brenzöl entstehen kann.

Der sogenannte Weinsteingeist besteht diesem zu Folge aus nicht immer gleicher Quantität in Wasser aufgelöster Brenzweinsäure, Essigsäure nebst Brenzöle und bildet eine braungelbe, später gelbbraunwerdende Flüssigkeit, die einen brenzlichen Geruch und gleichen, nebstbei stechend sauren Geschmack besitzt, wie auch sauer reagirt; vorsichtig abgedampft scheidet sich die Brenzweinsäure in kleinen Krystallgruppen ab, während Wasser, Essigsäure und der größte Theil des Brenzöles verflüchtigt worden; jedoch stärker erhitzt entweicht auch erstere, so daß nur ein ganz geringer Rückstand bleibt.

Die Brenzweinsteinflüssigkeit wird hauptsächlich in Form der

Mixtura pyro-tartarica,

Mixtura simplex s. diatrion, Aqua s. Spiritus de tribus angewendet, welche nach Angabe mehrerer Pharmacopöen erhalten wird, indem man

brenzliche Weinsteinflüssigkeit 8 Unzen,
zusammengesetzten Angelikageist 12 Unzen,
gereinigte Schwefelsäure 1 Unze, zusam-
menmischt, welche bräunliche Flüssigkeit als ein starkes Diapho-
reticum bei rheumatisch-katarrhalischen Leiden einiger Orts noch
im Gebrauche steht, und zu 20 — 30 Tropfen in warmen Thee
gegeben wird.

20. Acidum valerianicum.

Valdriansäure, Valeriansäure.

Diese aus dem Baldrianöle unter Einfluß der Luft und
Alkalien, so auch aus dem Kartoffelsußelöle (man sehe populäre
Chemie, 2. Bd., S. 460) sich bildende, daher auch im älter
gewordenen Baldrianwasser, so wie im Extrakte vorhandene
Säure ist in neuester Zeit medicinisch wichtig geworden, daher
hier in Betracht kommt.

Selbe wird erhalten, wenn man, zu einem gröblichen Pul-
ver zerstoßene Baldrianwurzel, am besten die Fasern derselben,
in einem irdenen Gefäße mit 8 Theilen reinem (kalkfreien) Wasser
übergießt, dem man zweckgemäß früher auf jedes Pfund jener
 $\frac{1}{2}$ Loth Schwefelsäurehydrat zugesetzt hat, bedeckt das Gefäß
leicht und läßt es 24 Stunden hindurch an einem warmen Orte
unter öfterem Umrühren stehen, seihet darauf die Flüssigkeit ab,
preßt den Rückstand gut aus, und unterwirft das Fluidum ent-
weder aus einer zinnernen reinen Besiße oder geräumigen Glas-
retorte unter gehöriger Abkühlung der übergehenden Dämpfe
einer Destillation, die so lange fortgesetzt wird, als das über-
gehende Wasser noch merklich sauer reagirt; das so erhaltene
Destillat wird sodann in eine Flasche gebracht, reines kohlen-
saures Natron in kleinen Quantitäten hinzugethan, durch Schüt-
teln die Neutralisation bewirkt, und wenn solche erfolgt ist, die
Solution des so gebildeten baldriansauren Natrons zuletzt bei
gelinder Wärme zur Trockenheit abgedampft, das erhaltene
Salz in einem Cylinderglase mit Schwefelsäure, die früher mit
dem doppelten Gewichte destillirten Wassers verdünnt worden,
in geringen Ueberschuß versetzt, dann Alles in einer kleinen
Retorte einer Destillation unterworfen, wo zuerst wässerige dann
reine Baldriansäure in Form eines Oeles übergeht, welche durch

Rectification noch reiner, der wässrige Antheil aber gelegentlich benützt werden kann. — Man bekommt, je nach Beschaffenheit der Baldrianwurzel, von 1 Pfund derselben 4 — 5 Gran reine Säure.

Die Baldriansäure als Hydrat bildet, wie gesagt, eine farbenlose ölige, agile Flüssigkeit, von eigenthümlich durchdringendem, der Wurzel gleichkommenden Geruch und scharfen, stark sauren Geschmack, besitzt ein spec. Gewicht von 0,940, ist in 30 Theilen kaltem Wasser, leichter in Alkohol löslich; sonst flüchtig und mit Basen Salze liefernd.

Die Baldriansäure wird, außer als destillirtes Baldrianwasser, für sich nicht, wohl aber nachfolgend beschriebene Salze medicinisch angewendet, und zwar:

a) *Zincum valerianicum*,

baldriansaures Zinkoxyd.

Selbes wird erhalten, wenn man das aus dem baldriansauren Natron mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Destillat mit reinem frisch gefällten (gehörig ausgesüßten) kohlensauren Zinkoxyd, S. 392) derart zusammenbringt, daß man letzteres ersterem, in einer geräumigen Glasflasche befindlich, zusetzt, durch Schütteln so wie mäßige Erwärmung dessen Auflösung begünstiget, und wenn sich von demselben nichts mehr aussetzt, die Flüssigkeit alsogleich filtrirt, den auf dem Filtrum befindlichen Rückstand, der, wenn nicht genug Wasser vorhanden war, baldriansaures Zinkoxyd enthält, mit warmen Wasser aussüßt, das Fluidum in einer Porzellanschale bei gelinder, 40° R. nicht erreichender Wärme abdampft, und das Salz wohl verschlossen aufbewahrt.

Das erhaltene Salz bildet weiße, perlmutterglänzende, biegsame, fettig anzufühlende Blättchen (schnell abgedampft erhält man ein weißes, an die Schale fest anhängendes Pulver), von schwach eigenthümlichem Geruch und gleichem metallischen Geschmack, braucht 50 Theile kaltes, 40 Theile heißes Wasser, dann 16 Theile kochenden Alkohol zur Auflösung; erhitzt schmelze dieses Salz, und wird dann, so wie durch mehrere Säuren zersezt.

Nach Devay ist dieses Salz ein vorzügliches Nervinum

und Antispasmodicum in Gaben von $\frac{1}{2}$ — 1 Gran täglich als Pulver mit Zucker, in Pillenform oder in der Auflösung mit Syrup versetzt angewendet.

b) Chininum valerianicum,

aldriansaures Chinin.

Dasselbe wird erhalten, wenn man reines Chinin in höchst-rectificirtem Weingeiste bis zur Sättigung auflöst, diese Solution mit wässeriger Baldriansäure in geringem Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit dann dem freiwilligen Verdunsten überläßt und die erhaltenen Krystalle wohl verschlossen, aufbewahrt.

Dieses Salz bildet gruppirte Oктаeder mit ungleichen Flächen, riecht nach Baldriansäure, schmeckt bitter, ist in Wasser wenig, leichter in Weingeist, in Aether fast gar nicht löslich; erhitzt schmilzt es, verliert 1 Atom Krystallwasser und wird dann zersezt.

Es wurde als besonders wirksames Fiebermittel und gegen Neuralgien in Pillenform oder mit Gummiwasser abgerieben in kleineren Gaben als das schwefelsaure Chinin, so wie mit 60 Theilen Olivenöl äußerlich anzuwenden empfohlen. Journ. de Pharm. 1844, Oct. p. 310 und Nov. p. 382.

II. Basische Stoffe.

Ammonium.

Das Ammoniak (Ammoniacum) ist die Verbindung von 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff, kann aber durch unmittelbares Zusammenbringen der Bestandtheile nicht gebildet werden, die sich jedoch vereinigen, wenn sie aus anderen Verbindungen frei werdend, zusammenkommen, wie dieses bei Zersezung mehrerer Cyanverbindungen (S. 519), bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, und bei mehreren chemischen Vorgängen (S. 135 und 666) der Fall ist.

Durch die Kunst aus seinen salzigen Verbindungen abgesehen, bildet es ein farbenloses, nicht permanent elastisches Gas, von durchdringendem Geruch, laugenhaftem Geschmack und alkalischer Reaction, in welcher Form solches als Riechmittel unter der Bezeichnung, englisches Riechsalz,