

Acetum aromaticum. *Aromatischer Essig.*

Nimm: *Rosmarinblätter,*
Salveblätter,
Pfeffermünzblätter, von jedem zwei Unzen,
Gewürznelken,
Zittwerwurzel,
Angelikawurzel, von jedem eine halbe Unze.

Zerschnitten und zerstoßen giesse auf
Rohen Essig sechs Pfund.

Macerire vier Tage hindurch in einem verschlossenen Gefässe, dann presse aus und filtrire. Bewahre es in wohl verstopften Gefässen auf.
Er sei klar und von rothbrauner Farbe.

Der aromatische Essig führte sonst auch den Namen Pestessig (*Acetum pestilentielle*), weil er als Verwahrungsmittel gegen die Pest und ansteckende Krankheiten in grossem Rufe stand; er wurde dabei zum Mundausspülen, zum Einziehen in die Nase, Waschen, Räuchern, auch zum innerlichen Gebrauche empfohlen. Zur Zeit der Pest in Marseille sollen 4 Männer, welche durch diesen Essig sich gegen Ansteckung geschützt hielten, die an der Pest darniederliegenden Kranken unter dem Schein der Hülfleistung beraubt haben, daher er auch den Namen: Essig der vier Räuber (*Vinaigre des quatre voleurs*) erhielt.

Der aromatische Essig muss klar, von rothbrauner Farbe sein, einen kräftigen, angenehm gewürzhaften, sauren Geruch, den er besonders in der Wärme oder beim Verreiben entwickelt, einen gleichen Geschmack haben und nicht kahmig sein. Er giebt in Krankenzimmern ein angenehmes erfrischendes Räucherungsmittel ab.

Acetum concentratum. *Concentrirter Essig.*

Nimm: *Essigsaurer Natron drei Pfund,*
Rohe Schwefelsäure zwei Pfund,
die mit
Einem Pfunde gemeinen Wassers
verdünnt worden.

Es werde die Destillation aus einem gläsernen Gefässe bewirkt, bis drei und dreissig Unzen übergegangen sind.

Das Destillat werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt, dass das spec. Gew. = 1,040 sei, und so, dass eine Unze hinreiche, um drei Drachmen trocknen reinen kohlen-sauren Kali's zu neutralisiren, bewahre ihn in wohl verstopften Gefässen auf.

Er sei klar, farblos, von brenzlichem, von Schwefelsäure und schwefeliger Säure frei.

Er enthält in 100 Theilen 25 Theile wasserleerer Säure.

Schon im 15. Jahrhunderte hat man eine stärkere Essigsäure, als sie der rohe Essig darbietet, zu gewinnen versucht, und das von den beiden HOLLAND's befolgte Verfahren bestand darin, dass essigsäure Metallsalze, als Bleizucker und Grünspan, der trocknen Destillation unterworfen wurden. Das gewonnene Destillat erhielt den Namen Grünspanessig, Blei- oder Kupfergeist, man nannte es auch wohl schärfsten Essig (*Acetum acerrimum*). STAHL gab 1697 an, den Essig durch Gefrieren zu concentriren (*Acetum per frigus concentratum*). Wenn indessen die auf die erste Weise bereitete Essigsäure nicht nur mit brenzlichen Producten der Essigsäure, sondern auch mit Theilchen desjenigen Metalls, aus welchem sie gewonnen worden, verunreinigt war, so bot das zweite Verfahren andere Nachtheile dar, denn es ging nicht allein viel Essigsäure verloren, welche zwischen den Eiskrystallen haftete, sondern der concentrirte Essig enthielt noch alle die fremdartigen Theile und Unreinigkeiten, welche sich in dem rohen Essig vorfinden, als schleimige Theile, Aepfelsäure, Farbe- und Extractivstoff u. dergl. Bei beiden war überdem der Grad der Concentration jedesmal verschieden und unbestimmt. Den rechten Weg, einen reinen verstärkten Essig zu gewinnen, zeigte indess bald darauf, nämlich 1723, STAHL, indem er vorschlug, essigsäures Kali oder essigsäures Blei mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Dennoch wurde nicht die bessere, sondern die bisherige unzuweckmässige Methode, durch trockne Destillation des Grünspans eine brenzliche Essigsäure zu bereiten, befolgt, bis endlich 1772 WESTENDORFF seine Methode, die concentrirte Essigsäure zu bereiten, bekannt machte, die von der durch STAHL angegebenen nur darin abwich, dass statt des essigsäuren Kali's essigsäures Natron angewandt wurde. Der auf diese Weise gewonnene Essig erhielt den Namen Westendorff'scher Essig. Darauf wurde in der Preussischen Pharmakopöe von 1799, um stets ein Präparat von gleicher Stärke zu erhalten, vorgeschrieben, ein bestimmtes Gewicht von kohlen-saurem Kali mit destillirtem Essig zu neutralisiren, das Fluidum bis auf ein bestimmtes Gewicht abzudampfen und dann mit Schwefelsäure und einem Zusatze von Braunstein zu destilliren. Da das kohlen-saure Kali eine bestimmte Quantität Säure zur Neutralisation erfordert, so war die Stärke des destillirten Essigs ohne Einfluss, indem von starkem eine geringere, von schwachem eine grössere Menge erforderlich war, um das vorgeschriebene Gewicht kohlen-saures Kali zu neutralisiren und dasselbe in essigsäures Kali zu verwandeln. In der bis auf ein bestimmtes Gewicht abgedampften Auflösung dieses Salzes musste also eine bestimmte Menge Essigsäure enthalten sein, was denn auch für das durch Schwefelsäure daraus gewonnene Destillat Gültigkeit hatte. Der Zusatz von Braunstein hatte den Zweck, die Bildung von brenzlichen Producten aus den organischen Substanzen, von denen auch der destillirte Essig niemals völlig frei erhalten werden kann, zu verhüten,

indem dieselben durch den aus dem Braunstein frei werdenden Sauerstoff vollständig oxydirt, verbrannt werden. Da indessen das aus der Pottasche gewonnene kohlen saure Kali niemals völlig rein ist und stets etwas Chlorkalium (salzsaures Kali) enthält, welches durch die minder mächtige Essigsäure nicht zersetzt wird, also der Auflösung des essigsauren Kali's beigemischt bleibt, wie dieses aber durch die Schwefelsäure bei der Destillation zersetzt wird, so war der gewonnene concentrirte Essig stets durch eine geringe Menge Salzsäure verunreinigt. Daher ist denn diese auch noch in der 5. Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe von 1829 enthaltene Vorschrift jetzt verlassen worden. Schon früher hatten DOLLFUSS, PIEPENBRING, DÖRFFURT vorgeschrieben, den concentrirten Essig aus dem essigsauren Bleioxyd durch Destillation mit Schwefelsäure zu gewinnen, doch gab erst BUCHHOLZ 1804 die richtigen Verhältnisse hierzu an.

Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe werden drei Pfund essigsaures Natron mit 2 Pfunden roher Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Bei *Natrum aceticum* wird die Bereitung dieses Salzes angegeben werden, welches im gut krystallisirten Zustande ein sehr reines, von fremden Beimischungen freies Salz darstellt, so dass es ganz vorzüglich geeignet ist zur Gewinnung eines reinen Präparats. Da es hier nur die Absicht ist, eine verdünnte Essigsäure, jedoch von einem bestimmten Concentrationsgrade, darzustellen, so kann das krystallisirte, 6 Aequ. oder 39,5 Proc. Wasser enthaltende, essigsaure Natron hierzu verwendet werden, und es ist nur nöthig, die erforderliche Quantität Schwefelsäure darauf einwirken zu lassen.

Ein Aequ. krystallisirtes essigsaures Natron wiegt 1708,9 und erfordert zu seiner Zersetzung 4 Aequ. Schwefelsäurehydrat, 613,6 wiegend, es erfordern also die 3 Pfd. des genannten Salzes 4,08 Pfd. Schwefelsäurehydrat zu ihrer Zersetzung, so dass mit Rücksicht auf den gewöhnlich etwas grösseren Wassergehalt in der rohen Schwefelsäure, deren Gegenwart im Ueberschuss nicht nur ohne Nachtheil ist, sondern noch die Operation begünstigt, während die vorgeschriebenen 2 Pfd. rohe Schwefelsäure mehr als ausreichend zur Zersetzung des Salzes sind. Dieser Ueberschuss an Schwefelsäure ist dadurch für die Destillation förderlich, dass das Natron aus dem essigsauren Salze in zweifach schwefelsaures Natron verwandelt wird, welches in dem Rückstande aufgelöst bleibt, wogegen, wenn auf 4 At. essigsaures Natron nur gerade 4 At. Schwefelsäure genommen wird, das neutrale schwefelsaure Natron gebildet wird, welches am Ende der Destillation sich abzusetzen anfängt, ein stossendes Sieden bewirkt, wodurch Theilchen von der siedenden Masse hinaufgeworfen werden und in den Hals der Retorte gelangen, wodurch das Destillat verunreinigt wird; wodurch die Stösse beim Sieden kann selbst die Retorte zerschlagen werden. Die Schwefelsäure muss vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt werden, damit nicht bei der plötzlichen energischen Einwirkung der concentrirten Säure auf das Salz ein Theil der Essigsäure verflüchtigt werde und verloren gehe. Das Mischen der Schwefelsäure mit dem Wasser kann auf die Weise geschehen, dass man zu dem in einem weiten offenen Glase enthaltenen Wasser die Schwefelsäure in kleinen Antheilen unter fortwährendem Umrühren hinzugiesst, wobei, besonders bei grössern Quantitäten, zu starke Erhitzung vermieden werden muss, damit das Glas nicht reisse, oder schneller in einem bleiernen Gefässe, oder auch in Ermangelung desselben in einem Kessel von Gusseisen, den man in Schnee oder Wasser abkühlt.

Das essigsaure Natron wird in eine trockne Glasretorte von entsprechender Grösse geschüttet und der Retortenhals, falls etwas von dem Salze daran haften geblieben sein sollte, mittelst Federposen gereinigt, worauf die erkaltete verdünnte Schwefelsäure durch einen Glasrichter, an welchen eine längere

Glasröhre im rechten Winkel angeblasen ist, die bis in den Bauch der Retorte reicht, gegossen wird, so dass der Hals der Retorte



von der Flüssigkeit nicht berührt wird. Die Retorte darf nur bis $\frac{2}{3}$, höchstens bis $\frac{3}{4}$ ihres Raums angefüllt sein, und durch gelindes Umschütteln bewirkt man die Mischung des Salzes mit der Säure. Hierauf wird die Retorte nach den Regeln der Kunst in die Sandkapelle gebracht und ein hinreichend grosser Ballon so angefügt, dass der Retortenhals bis fast zur Mitte des Bauches reicht, worauf man die Fugen genau verklebt. Die Retorte, die auf einer etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hohen Schicht Sand ruht, wird dann mit gesiebttem Sande so weit beschüttet, dass dieser das Niveau der Flüssigkeit in derselben äusserlich erreicht. Man giebt zuerst gelindes Feuer, damit sich das Ganze gleichmässig erwärme, verstärkt dann aber dasselbe bis zum gelinden Kochen des Gemisches, welches am besten durch Torffeuer unterhalten wird. Den aus dem Sandbade hervorragenden Theil der Retorte mit einem Hute von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf, zu bedecken, um die zu frühe Verdichtung des Essigsäuredampfes zu verhüten, ist bei gut geleiteter Abkühlung des Ballons nicht nöthig, weil dann die Verdichtung der Dämpfe in dem Ballon so schnell von statten geht, dass dieselben ununterbrochen aus der Retorte dorthin strömen. Die Abkühlung des Ballons geschieht aber auf die Weise, dass man denselben mit einem wollenen Tuche bedeckt und auf dieses ununterbrochen einen Strahl kalten Wassers leitet. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis 33 Unzen übergegangen sind, was man auf die Weise findet, dass man den Raum, welchen 33 Unzen Wasser in dem Ballon in der Lage, wie er an die Retorte angefügt wird, einnehmen, äusserlich mit einem Striche bezeichnet hat. Die 3 Pfund = 36 Unzen essigsäures Natron enthalten auf 8,2 Unzen Natron 27,8 Unzen Essigsäure und Wasser, so dass von den mit der Schwefelsäure gemischten 42 Unzen Wasser nur noch 5,2 Unzen Wasser mit übergehen dürfen, um 33 Unzen Destillat zu erhalten. In der Retorte bleiben das neu gebildete schwefelsäure Natron, Schwefelsäure und Wasser. Je weiter die Destillation vorrückt, je mehr sich die Mischung in der Retorte concentrirt, desto höher kann die Temperatur derselben steigen, so dass bei zu starker Feuerung gegen Ende der Destillation etwas Schwefelsäure mit übergerissen, ja selbst schweflige Säure gebildet werden kann durch Einwirkung der organischen Substanzen, die im Wasser, in der Schwefelsäure enthalten waren, auf die Schwefelsäure bei höherer Temperatur, wodurch eine Verunreinigung des Destillats mit Schwefelsäure und schwefliger Säure möglich wird. Wenn sich aber dasselbe bei der Prüfung auf die weiter unten anzugebende Weise als rein ausweist, so wird das spec. Gew. desselben bestimmt, und wenn dieses grösser als 1,040 ist, so viel destillirtes Wasser zugesetzt, dass es das angegebene spec. Gew. zeigt, bei welchem es gerade so viel wasserleere Essigsäure enthält, nämlich in 100 Theilen 25 Theile, dass eine Unze hinreicht, um drei Drachmen reines trocknes kohlen-säures Kali zu neutralisiren.

Die Gewinnung der Essigsäure beruht hier auf der grösseren Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Natron, und zugleich auf der Flüchtigkeit der Essigsäure in der Destillationshitze, so dass dieselbe vollständig abgeschieden und übergetrieben wird, wogegen das Natron mit der Schwefelsäure vereinigt als Glaubersalz zurückbleibt. Es ist aber einleuchtend, dass nicht blos das essigsäure Kali und Natron durch die mächtige Schwefelsäure zersetzt werden, sondern dass dies von allen essigsäuren Salzen gilt, so dass man sich der mei-

sten von ihnen mit gleichem Erfolge zur Gewinnung des concentrirten Essigs bedienen könnte, wobei jedoch der Kostenpreis zu berücksichtigen bleibt. In dieser letztern Rücksicht empfiehlt sich nun ganz vorzüglich das fabrikmässig bereitete wohlfeile essigsäure Bleioxyd, der Bleizucker des Handels, und BUCHOLZ gab zuerst, wie bereits oben erwähnt, die richtigen Verhältnisse an, nämlich auf 64 Unzen Bleizucker $48\frac{1}{2}$ Unzen Schwefelsäure, die vorher mit 30 Unzen Wasser verdünnt worden. BUCHOLZ d. Sohn empfahl dann (BRANDES's Archiv XII, 342) dem Bleizucker etwas Glaubersalz und Braunstein zuzusetzen, wodurch man besonders bei etwas grösseren Quantitäten den Vortheil gewinnt, dass das Destillat nicht brenzlich wird und der Rückstand in der Retorte, das unlösliche schwefelsäure Bleioxyd, sich leichter mit Wasser ausspülen lässt. Dieses ist dann freilich durch den Braunstein verunreinigt und zu technischem Gebrauche nicht mehr tauglich; jedoch ist sein Werth auch nur sehr gering. Man erhält daher gleich bei der ersten Destillation unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln ein völlig reines Präparat, wenn man 42 Pfund (à 46 Unzen) Bleizucker mit 46 Unzen zerfallenem schwefelsauren Natron und 6 Unzen Braunstein mengt und dieses Gemenge mit einem erkalteten Gemisch von 56 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 42 Unzen Wasser der Destillation unterwirft und diese so lange fortsetzt, bis der Inhalt der Retorte trocken erscheint. Das Destillat wird mit so viel Wasser verdünnt, bis es das von der Pharmakopöe vorgeschriebene spec. Gew. von 1,040 zeigt.

Das zur Zersetzung von 42 Pfunden oder 492 Unzen Bleizucker erforderliche Quantum Schwefelsäure beträgt eigentlich nur 51 Unzen ($2370:643 = 492:51$), indessen muss etwas mehr Säure genommen werden, nicht allein weil die käufliche Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser enthält, als sie der Rechnung nach enthalten sollte, sondern auch, weil der Braunstein, das Mangansuperoxyd, durch die Schwefelsäure in der Wärme zu Manganoxydul reducirt wird, welches sich mit der Säure zu schwefelsaurem Manganoxydul zu verbinden strebt, wozu selbst die angewandte Menge Schwefelsäure nicht völlig ausreicht, so dass man die Destillation bis zur völligen Trockne des Inhalts in der Retorte fortsetzen kann, ohne besorgen zu müssen, dass ein durch Schwefelsäure verunreinigtes Destillat erhalten werde. Durch den aus dem Braunstein entwickelten Sauerstoff wird der Bildung von brenzlichen Producten wie von schwefliger Säure vorgebeugt. Niemals aber darf der aus dem Bleizucker gewonnene Essig in den pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden, bevor er nicht aufs Sorgfältigste auf Bleigehalt geprüft und davon frei befunden worden ist. Sollte sich hierbei ein Bleigehalt ausgewiesen haben, so muss der Essig bei gelinder Hitze für sich rectificirt werden. Bei GeSenwart von Schwefelsäure muss das Destillat über etwas essigsäures Natron und bei schwefliger Säure zugleich über etwas Braunstein rectificirt werden; durch dessen Sauerstoff die schweflige Säure zu Schwefelsäure-oxydirt und als solche von dem Natron des essigsäuren Natrons zurückgehalten wird.

Ein guter concentrirter Essig muss klar und farblos sein, weder brenzlich noch schweflig riechen und in einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand hinterlassen. Schwefelsäure wird durch essigs. und salpeters. Baryt angezeigt, wenn der entstehende weisse Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder auflöst, in welchem Falle essigs. oder salpeters. Baryt allein dadurch präcipitirt worden war, dass der concentrirte Essig den Salzen ihr Auflösungsmittel, das Wasser, entzog, welche sich daher sogleich wieder auflösen, sobald Wasser zugesetzt wird; erfolgt aber die Auflösung nicht, so war schwefels. Baryt erzeugt worden, weil der Essig Schwefelsäure enthielt. Ein weniger empfindliches Reagens auf Schwefelsäure ist das essigsäure Bleioxyd, welches letztere mit der etwa

vorhandenen Schwefelsäure ein sehr schwer auflösliches Präcipitat giebt. Dem Essig beigemischte Salzsäure wird durch salpetersaures oder schwefels. Silber angezeigt. Ein Gehalt an Blei wird durch Schwefelsäure, wodurch schwefels. Bleioxyd gefällt wird, sicherer aber durch schwefelwasserstoffiges Wasser, oder durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas dargethan werden, indem das gefällte braunschwarze Schwefelblei der ganzen Flüssigkeit mehr oder weniger eine solche Farbe ertheilt. Das Schwefelwasserstoffgas ist zugleich ein Reagens auf schweflige Säure, in welcher der Sauerstoff an den Schwefel nur so lose gebunden ist, dass beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoffgas der Sauerstoff der erstern und der Wasserstoff der letztern zu Wasser zusammentreten, hierdurch der Schwefel aus beiden Verbindungen ausgeschieden wird und eine weissliche Trübung erzeugt. Eine noch empfindlichere Probe auf schweflige Säure ist die von PELLETIER, später von GIRARDIN empfohlene und dann noch von HEINTZ verbesserte, die darin besteht, dass man der zu prüfenden Flüssigkeit Zinnchlorür und Salzsäure und dann auch noch ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt, bis zum anfangenden Sieden erhitzt und dann erkalten lässt. Durch die reducirende Wirkung des Zinnchlorürs wird schwarzes Schwefelkupfer gebildet, welches auch in der geringsten Menge erkennbar ist.

Acetum crudum. *Roher Essig.*

Eine klare, farblose oder wenig gelbliche Flüssigkeit, Essigsäure wie auch andere Materien enthaltend, die aus dem Wasser und denjenigen Substanzen herkommen, welche bei der Bereitung angewendet worden sind. Er wird in eigenen Fabriken bereitet, aus verschiedenen weinigen Flüssigkeiten oder aus höchst rectificirtem Weingeist, der mit Wasser verdünnt worden ist, durch die saure Gährung. Er enthalte so viel Säure, dass zwei Unzen hinreichen, um eine Drachme trocknen reinen kohlen-sauren Kali's vollkommen zu neutralisiren, und sei frei von fremden Säuren und Metallen.

Der Essig war den ältesten Völkern bekannt; schon Moses erwähnt desselben. Auf die Gewinnung musste man durch die von selbst in Säuerung übergehenden Fruchtsäfte geleitet werden. Wenn nämlich ein Fruchtsaft oder eine andere der Weingährung fähige Flüssigkeit nach Beendigung dieser Gährung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt, so fängt sie von Neuem an sich zu trüben; ihre innere Temperatur steigt, es entwickeln sich wieder Gasblasen von Kohlensäure und die Flüssigkeit wird in dem Masse sauer, als der Weingeist verschwindet. Dieser sauren Gährung müsse, nahm BOERHAVE (*Elementa Chymiae* 1732. II, 180) an, die Weingährung als nothwendig vorangehen, indessen ist es bekannt, dass das Sauerwerden der Gurken, des Kopfkohls (Sauerkraut) ohne dieselbe erfolgt. Ausserdem tritt die Essigsäure unter verschiedenen andern Umständen als Zersetzungsproduct auf.

Der gewöhnliche Essig wird durch Oxydation des Weingeistes auf Kosten des Sauerstoffs der Luft gebildet und muss dieselbe durch besondere Umstände herbeigeführt und befördert werden, denn ein in dem Verhältniss eines leicht säuernden Weines mit Wasser vermischter reiner Weingeist geht nicht in Essig über. Wenn ein der weinigen Gährung fähiger Fruchtsaft unter Zutritt der Luft sich in Essig verwandelt, so beruht dies auf der Gegenwart einer leicht zersetz-

baren stickstoffhaltigen Substanz, des Ferments, welche den weitem Zersetzungsprozess zuerst des Zuckers und dann des daraus gebildeten Weingeistes einleitet und bedingt, wovon bei *Vinum* ausführlicher die Rede sein wird. In den Weinländern, besonders in Frankreich, bringt man also jungen Wein in die sogenannten Säuerfässer, von nahe ein Oxhoft Inhalt, welche bis auf $\frac{1}{3}$ leer bleiben, damit die säuernde Flüssigkeit auf einer grossen Oberfläche mit der atmosphärischen Luft in Berührung bleibe. In andern Ländern werden Fruchtsäfte, Bier u. s. w. einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Da aber diese Flüssigkeiten mehr oder weniger fremdartige Substanzen enthalten, welche in die daraus bereiteten Essige übergehen, so zieht man es vor, einen reineren Essig aus Branntwein zu bereiten. Das bisher gebräuchlich gewesene Verfahren war im Allgemeinen folgendes: Es wird eine sogenannte Essigmutter bereitet, wozu man ein Pund gute Hefe mit 40 Pfd. Honig, 6 Pfd. gepulverten Weinstein, 6 Quart starken Essig, $\frac{1}{2}$ Pfd. Kartoffelstärke, welche mit der Hälfte des anzuwendenden Essigs zu Kleister gekocht wird, vermengt; das Gemenge setzt man einer mässigen Stubenwärme aus, wodurch innerhalb 3 bis 4 Tagen ein kräftiges Ferment gebildet wird. Die in Essiggährung zu versetzende Flüssigkeit wird aus 100 Quart Branntwein und 700 bis 800 Quart lauwarmen Flusswassers gemischt, und nachdem obige Essigmutter und 45 bis 46 Quart guten Essigs zugesetzt worden, rührt man das Ganze wohl durcheinander und vertheilt es in kleinere Fässer von $\frac{1}{2}$ bis 4 Oxhoft, welche bis etwa $\frac{2}{3}$ damit gefüllt und in der Säuerungsstube einer Temperatur von 48 bis 20° R. ausgesetzt werden. Nach wenigen Tagen beginnt die Essiggährung, in deren Folge die Flüssigkeit nach und nach trüber und dabei wärmer wird, in eine gelinde innere Bewegung geräth und ein zischendes Geräusch wahrnehmen lässt; auf ihrer Oberfläche entsteht eine kahmige Haut oder Decke, und in ihr selbst bildet sich eine fadenartige, schleimige Materie, die sich nach und nach theils an den Seitenwänden des Gefässes absetzt, theils zu Boden sinkt. Dabei nimmt die Flüssigkeit einen sauren Geruch an, welcher immer stärker wird, bis die Temperatur dann allmählig wieder niedriger und die Flüssigkeit selbst klar und hell wird. Dieser Gährungsprozess ist in 2 bis höchstens 3 Wochen beendigt. Der fertige Essig wird nach dem Ablagern klar abgezogen, auf die zurückbleibende Essigmutter eine neue Quantität des Gemisches aus Branntwein und Wasser gegossen und auf jede 100 Quart Flüssigkeit 4 Pfd. Honig und $\frac{1}{2}$ Pfd. Weinstein zugesetzt. Bleibt der fertige Essig mit der Luft in Berührung, so erleidet er eine weitere Zersetzung, er wird unklar und es sammelt sich nach und nach eine gallertartige, aufgequollene, zusammenhängende Masse, wobei die Essigsäure verschwindet, zuweilen auch wohl ein eigenes Infusionsthierchen sich bildet, der sogenannte Essigaal, *Vibrio Aceti*, den man bisweilen schon mit blossen Augen wahrnehmen kann. In den Essigräumen sammelt sich eine eigene Art von Fliegen, *Musca cellaris*, oft in grosser Menge.

Dieses ältere Verfahren der Essigbereitung ist jetzt fast allgemein verdrängt worden durch die sogenannte Schnell-Essigfabrication, durch welche die Umbildung des Weingeistes in Essigsäure innerhalb weniger Tage bewirkt wird. Dieselbe ist gegründet auf einen von DÖBEREINER angestellten wissenschaftlichen Versuch. Wenn man 40 Gran Platinschwarz (reducirtes, höchst fein zertheiltes metallisches Platin) in einem Schälchen mit 40 Gran wasserfreien Alkohols befeuchtet und unter eine mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber gesperrte graduirte Glasglocke bringt, so erwärmt sich das Gemenge nach einigen Minuten, stösst Dämpfe aus, die sich an den Wänden der Glocke verdichten, wobei sich das Volum der eingeschlossenen Luft vermindert, und nach 24 Stunden ist der Alkohol unter Absorption von

16 Kubikzoll Sauerstoffgas gänzlich in Essigsäure und Wasser umgewandelt, deren Gewicht sich in dem des verschwundenen Alkohols und des absorbirten Sauerstoffes wiederfindet; aus $C^4H^6O^2$ und O^1 entstehen $2HO$ und $HO + C^4H^3O^3$; d. h. aus 4 At. Alkohol und $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entstehen 2 At. Wasser und 4 At. Essigsäurehydrat. Das Platinpräparat bleibt hierbei unverändert, ganz ebenso, wie dies bei den Platinfeuerzeugen der Fall ist. Wenn wir bei dieser die Entzündung des Wasserstoffgases dadurch erfolgen sehen, dass das poröse schwammige Platin aus den Bestandtheilen der atmosphärischen Luft vorzugsweise den Sauerstoff aufnimmt und in sich verdichtet, eben dadurch aber, wie dieser selbst, negativ elektrisch wird, dass, wenn der Wasserstoff, gleichsam der Repräsentant der positiven Elektricität unter den gasförmigen Körpern, mit dem im Platinschwamm verdichteten elektro-negativen Sauerstoff in Berührung gebracht wird, die entgegengesetzten Elektricitäten der beiden gasförmigen Körper in dem Platin zur Ausgleichung gelangen, dieses aber von allen Metallen am leichtesten, ohne zu verbrennen, in den glühenden Zustand versetzt wird, in welchem es, wie jeder andere glühende Körper, das fortgesetzt damit in Berührung gebrachte Wasserstoffgas entzündet, so sehen wir hier, wo statt des Wasserstoffes der gleichfalls leicht oxydirbare Weingeist mit aufs Feinste zertheiltem metallischen Platin in Berührung gebracht wird, denselben Verbrennungsprozess, jedoch gewöhnlich erst in längerer Zeit eintreten, der aber auch plötzlich unter Entflammung des Weingeistes erfolgt, wobei jedoch nicht Essigsäure und Wasser, sondern neben dem letzteren meistens nur gasförmige Producte gebildet werden, wenn das Platinschwarz frisch bereitet und gut getrocknet worden ist, und der beinahe wasserfreie Weingeist bei nicht zu niedriger Temperatur darauf getropft wird. Die Oxydationsproducte des Alkohols sind nämlich nicht stets dieselben, sondern fallen nach den verschiedenen Umständen verschieden aus. Wenn z. B. die Oxydation des Alkohols durch Mangansuperoxyd, Chromsäure, Salpetersäure und andere chemische Agentien bewirkt wird, so erhält man gewöhnlich Gemenge verschiedener Körper, nach Verschiedenheit der Temperatur, am Boden des Gefäßes und höher hinauf, nach dem während des Processes sich ändernden Verhältniss zwischen dem Alkohol und der oxydirenden Substanz, so dass Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w. entstehen.

Wenn Sauerstoffgas und Wasserstoffgas mit feuchter Dammerde, angefeuchteten Pflanzenstoffen und Samen bei einer gewissen Temperatur in Berührung gelassen werden, so erfolgt auch hier, wie Versuche von SAUSSURE gelehrt haben, das Zusammentreten der beiden gasförmigen Körper zu Wasser, jedoch allmählig. Organische Substanzen, also auch Hobelspäne oder Sägespäne von Holz, absorbiren im feuchten Zustande mit ausserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft, und verwesen, indem sich Kohlensäure und eine in Wasser lösliche Verbindung bilden; werden die Hobelspäne aber mit verdünntem Weingeist befeuchtet, so bleibt die Absorptionsfähigkeit der Hobelspäne zwar dieselbe, aber der absorbirte Sauerstoff tritt in diesem Falle nicht an die Hobelspäne, sondern an den Weingeist, wodurch neue Oxydationsproducte desselben entstehen. Ist die Menge des mit dem Weingeist in Berührung kommenden Sauerstoffes zur vollkommenen Oxydation desselben nicht hinreichend, so entsteht ein sehr flüchtiger Körper von einem eigenthümlichen, ätherartigen, erstickenden Geruch, von 0,79 spec. Gew., und bei $+17,44^\circ$ R. Siedepunkt, der in Berührung mit der Luft allmählig Sauerstoff aus derselben aufnimmt und in Essigsäure übergeht, von LREIG, dem Entdecker dieses Körpers, Aldehyd genannt (von *Al-cohol* und *dehyd-rogenatus*). Wenn aus den Elementen des Alkohols, $C^4H^6O^2$, nur 2 Aequivalente Wasserstoff, $2H$, durch 2 Aequiv. Sauer-

stoff aus der Luft zu 2 Aequiv. Wasser, H_2O , oxydirt werden, so bleibt 4 Aequiv. Aldehyd. $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, zurück; wenn aber Sauerstoff in reichlicher Menge zu den Elementen des Alkohols hinzutreten kann, so gehen noch 2 Aequiv. desselben, O , in die Constitution des neuen Gebildes über und es entsteht $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4$ \equiv $\text{HO} + \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$, d. h. 4 Aequiv. Essigsäurehydrat. Der Alkohol, $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$, zerfällt also bei gehöriger Oxydation durch Aufnahme von O^2 in $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$ und H_2O , d. h. in 4 Aequiv. wasserfreie Essigsäure und 4 Aequiv. Wasser. Wenn also bei der Essigbereitung nach der älteren Verfahrungsweise durch die Gährung Entwicklung von Kohlensäuregas, auch wohl von andern Gasarten, eintritt, so steht diese mit der Umbildung des Weingeistes in Essigsäure in keinem Zusammenhänge, sondern hängt von andern Zersetzungsprozessen ab, vorzüglich von der Zersetzung des in der gährenden Flüssigkeit vorhandenen Zuckers vermittelst des Ferments in Weingeist und Kohlensäure (vergl. *Vinum*).

Diese in der gährenden Flüssigkeit vor sich gehenden chemischen Prozesse, in deren Folge sich die Flüssigkeit auch über die Temperatur der umgebenden Luft erwärmt, bedingen und befördern die Oxydation des in der zusammenhängenden Flüssigkeit vorhandenen oder auch gleichzeitig sich bildenden Weingeistes zu Essigsäure, welche jedoch bei der nur unvollkommenen Berührung mit der äussern Luft mehrere Wochen Zeit erfordert.

Bei der Schnellessigfabrication träufelt das Essiggut, d. h. die Flüssigkeit, welche in Essig umgewandelt werden soll und die aus 4 Th. Branntwein von 50 Proc. mit $3\frac{1}{2}$ bis 4 Th. Wasser gemischt wird, aus der mit vielen kleinen Löchern versehenen Siebbütte an den in dieser befindlichen Stiften von Holz oder auch von Bindfaden auf die Hobelspäne, gewöhnlich von Weissbuchenholz, welche vorher mit Wasser gut ausgelaugt und dann mit starkem Essig befeuchtet worden sind. Diese Hobelspäne sind in einem Fasse von Eichenholz, dem Gradirfasse, befindlich, welches nach unten etwas konisch zugeht. Oberhalb des Bodens sind Löcher von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ Zoll Durchmesser, schräg von oben nach unten, eingebohrt, so dass sie zwar, was ihre Bestimmung ist, atmosphärische Luft von aussen in das Fass, aber nicht die an den Wänden des Fasses herabströmende Flüssigkeit herauslaufen lassen. Auch hier steigt die Temperatur im Innern des Fasses über die der äusseren Luft, in Folge des Oxydationsprozesses, bei welchem überdem der Sauerstoff der Luft seine Gasform verliert, dessen gebundener Wärmestoff also frei wird. Diese höhere Temperatur im Innern des Gradirfasses bewirkt das Emporsteigen und Entweichen der wärmeren, also specifisch leichteren, ihres Sauerstoffgehaltes beraubten, und das Eindringen der kälteren, also specifisch schwereren, sauerstoffreichen atmosphärischen Luft durch die am Boden des Fasses angebrachten Löcher. Indem also die aus der Siebbütte abträufelnde Flüssigkeit sich über die weite Oberfläche der Hobelspäne ausbreitet, kommt der in ihr enthaltene Weingeist in seinen kleinsten Theilchen mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung, wird zu Essigsäure und Wasser oxydirt und die in dem untersten Theile des Fasses, in dem durch einen doppelten Boden abgeschlossenen Raume, sich ansammelnde Flüssigkeit müsste, wenn die Oxydation vollständig bewirkt ist, keinen Weingeist mehr, sondern nur Essigsäure und Wasser enthalten. Dies lässt sich jedoch niemals vollständig erreichen und man kann sich der Erreichung des Zweckes nur mehr oder weniger nähern. Hierzu ist eine Temperatur von 46 bis 20° R. in dem Raume, in welchem die Gradirfässer aufgestellt sind, erforderlich; ferner eine nicht zu sehr erschwerte Communication mit der atmosphärischen Luft ausserhalb des Raumes, damit es in diesem nicht an frischer sauerstoffreicher Luft fehle, um die Bildung des Aldehyds zu verhüten, dessen grosse Flüchtigkeit einen Verlust an Essigsäure herbeiführen müsste, abgesehen von dem belästigenden,

erstickenden Geruche desselben. Aus diesem Grunde dürfen auch nicht zu viele Gradirfässer in einem zu kleinen Raume aufgestellt werden. Um die Oxydation des Weingeistes in dem Essiggute zu befördern, setzt man demselben gewöhnlich noch eine Flüssigkeit hinzu, die ein Gährungsmittel enthält, wie gährendes Bier, Runkelrübensaft u. s. w. Die eintretende Essiggährung befördert sehr die Säuerung des übrigen Weingeistes. Doch darf hiervon nicht zu viel zugesetzt werden, weil das auf den Hobelspänen sich absetzende, unauflöslich gewordene Ferment, welches nach einiger Zeit in Fäulniss übergeht, dieselben unbrauchbar und das Abwaschen mit Wasser nöthig macht, wodurch Essigsäure verloren geht, indem dieselben vor dem erneuerten Gebrauche wieder mit Essig getränkt werden müssen, da dieser ein kräftiges Säuerungsmittel für den Weingeist ist. Das durch das erste Gradirfass durchgegangene Essiggut lässt man häufig, gewöhnlich mit einem kleinen Zusatze von Branntwein, durch ein zweites, auch wohl durch ein drittes Fass hindurchgehen, um eine möglichst vollständige Umbildung des Weingeistes in Essigsäure zu bewirken. Es ist ersichtlich, dass der auf diese Weise aus einem mehr oder weniger reinen Essiggute gewonnene Essig weniger fremdartige Substanzen enthalten, also reiner sein wird, als der durch die saure Gährung aus einem Essiggute bereitet, welchem die Gährung bedingende und befördernde Substanzen beigemischt werden müssen. Der erstere ist daher zum pharmaceutischen Gebrauche vorzuziehen.

Guter Essig muss völlig klar und durchsichtig und kaum gelblich gefärbt sein, einen reinen sauern Geschmack besitzen und zwischen den Händen gerieben einen angenehmen geistig sauern Geruch entwickeln. Ist der Essig klar und reich an Säure, so erhält er sich an einem kühlen Orte lange, ohne zu verderben; ist er dies aber nicht, so wird er kahmig und verdirbt, so dass er nach und nach alle Säure verliert und endlich in Fäulniss übergeht. Der trübe Essig muss daher durch Ablagern geklärt und auf andere Gefässe abgezogen werden.

Die Stärke des Essigs wird dadurch bestimmt, dass 2 Unzen desselben eine Drachme kohlenensaures Kali neutralisiren. Diese erforderliche Stärke kann ihm aber durch Zusatz einer andern Säure ertheilt worden sein. Schwefelsäuregehalt wird an dem in allen Säuren unauflöslichen Niederschlage erkannt, welchen Barytsalze in dem Essig hervorbringen. Essigsäures Bleioxyd darf nur eine nicht bedeutende Trübung erzeugen, von der im Essig enthaltenen Weinsäure und Aepfelsäure, und diese Trübung muss auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure verschwinden; geschieht dies nur zum Theil, so ist neben den genannten organischen Säuren auch Schwefelsäure vorhanden, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist. Die hierdurch angezeigte Schwefelsäure kann im freien Zustande dem Essig zugesetzt worden sein, sie kann aber auch bei den aus Wein bereiteten Essigen davon herrühren, dass den schlechteren Weinen, die doch nur zur Essigbereitung verwendet werden, Alaun oder Gips zugesetzt worden war, was namentlich in Frankreich nicht selten geschehen soll, um dem Umschlagen der Weine vorzubeugen; endlich wird jeder Essig mehr oder weniger geringe Mengen von schwefelsauren Salzen aus dem dazu benutzten weichen oder harten Wasser enthalten. Um nun die im Essig im freien Zustande befindliche Schwefelsäure als solche zu erkennen, versetzt man, nach R. BÖTTGER, etwa zwei Drachmen desselben mit einem haselnussgrossen Stück krystallisirten Chlorcalciums und erhitzt bis zum Sieden, worauf, wenn freie Schwefelsäure vorhanden war, beim völligen Erkalten eine auffallende Trübung und kurze Zeit nachher ein bedeutender Niederschlag von Gips entsteht, wogegen ein Essig, der nur die gewöhnlichen schwefelsauren Salze enthält, nicht verändert wird. Die Probe ist richtig bis auf einen selbst kleinen Gehalt an Alaun in dem Essig, wenn dieser etwa aus alauhaltigem

Wein bereitet sein sollte, denn in diesem Falle erfolgt gleichfalls Trübung und Niederschlag.

Wenn durch essigsäures Bleioxyd ein bedeutender Niederschlag in dem Essig hervorgebracht wird, so kann dieser auch zum Theil von Salzsäure herrühren, indem das dann entstehende Chlorblei ein in kaltem Wasser schwerlösliches Salz ist. Diese Säure wird noch besonders nachgewiesen durch salpetersaures Silberoxyd, wodurch in Salpetersäure unlösliches Chlorsilber gebildet wird, welches aber in Aetzammoniak leicht löslich ist. Wenn der Essig Schwefelsäure enthält, so kann der durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte Niederschlag von dem schwerlöslichen schwefelsauren Silberoxyd herrühren, welches von Aetzammoniak eben so leicht wie das Chlorsilber aufgelöst wird; es wird daher in diesem Falle eine Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds als Reagens auf Chlor angewandt, oder wenn dieses nicht zu Gebote stehen sollte, die Auflöslichkeit des durch das salpetersaure Silbersalz erzeugten Niederschlages in heissem zugesetztem Wasser geprüft werden.

Eine etwaige, jedoch gewiss nicht leicht vorkommende Verfälschung mit Salpetersäure würde dadurch erkannt werden können, dass aus dem mit Kali neutralisirten Essig nach vorsichtigem Abdampfen ein Salz herauskrystallirt, welches auf Kohlen verpufft.

Eine trügerische Schärfe kann dem Essig durch weissen, langen oder spanischen Pfeffer, durch Bertramwurzel, Seidelbastrinde, Senf, Paradieskörner oder andere scharfe Pflanzenstoffe ertheilt worden sein. Ein solcher Essig wird nach Verhältniss seiner Schärfe wenig Kali neutralisiren und die neutrale Flüssigkeit wird noch auf Zunge und Lippe Schärfe erkennen lassen. Sicherer aber ist das von PETTENKOFER (BUCHN. Repert. 1843. XXXIII, 87) angegebene Verfahren. Es werden 2 bis 3 Unzen des zu prüfenden Essigs fast bis zur Trockne abgedampft und der noch warme syrupartige Rückstand mit wasserfreiem Weingeist vermischt, welcher augenblicklich ein flockiges oder käsiges Coagulum erzeugt. Man neutralisirt hierauf die Säure mit trockenem kohlensaurem Kali und scheidet die geistige Flüssigkeit durch ein Filtrum. Die scharfen Pflanzenstoffe sind in dieselbe übergegangen und man erhält durch Abdampfen einen in der Wärme zähen Rückstand, der durch den Geschmack die Gegenwart scharfer Pflanzenstoffe erkennen lässt. Spanischer Pfeffer, Seidelbast und Bertramwurzel sollen sich dann noch durch Reagentien unterscheiden lassen. Das Extract von unverfälschtem Essig schmeckt blos salzig und bitter, aber nicht scharf. Es kann aber auch einen süsslichen Geschmack erkennen lassen von Zucker, auf dessen Vorkommen WITTSTEIN aufmerksam gemacht hat. Dieser Zuckergehalt rührt wahrscheinlich davon her, dass, wie namentlich in Frankreich, viel Branntwein aus Stärkezucker bereitet wird und dass daher, wenn dieser durch die Gährung nicht völlig zerstört worden ist, der unzerstörte Zucker in den Branntwein und aus diesem in den Essig übergeht.

Schädliche metallische Verunreinigungen des Essigs werden durch Schwefelwasserstoff angezeigt, welches bräunliche Färbung oder bei grösserem Gehalt schwärzlichen Niederschlag hervorbringt. Am ersten zu besorgen ist eine Verunreinigung durch Kupfer, welche ihren Grund haben kann in dem Gebrauche messingener Krähne oder kupferner Heber, oder auch darin, dass man den sauren Nachlauf aus den Branntweimbrennereien mit kupfernen Kühlgeräthschaften, oder sogenanntes Badwasser aus den Zuckersiedereien, in welchem kupferne Geräte gereinigt worden, zur Essigbereitung verwendete, oder auch in der Auskochung der Holzspäne bei der Schnelllessigfabrication in kupfernen Kesseln, u. s. w. Dass das durch Schwefelwasserstoff etwa in dem Essig angezeigte schädliche Metall Kupfer sei, zeigt der rothe Ueberzug von metallischem Kupfer

Dulk's preuss. Pharmakopoe. 5. Aufl.

auf eine blanke Messerklinge an, welche man mit dem durch Kali fast neutralisirten Essig einige Zeit lang in Berührung gelassen hat, ferner die rothe Färbung auch wohl Niederschlag, welche Kaliameisencyanür in einem solchen kupferhaltigen Essig hervorbringt. Eine wahrnehmbare bläuliche Färbung des Essigs durch Uebersättigen mit Aetzammoniak würde schon einen bedeutenden Kupfergehalt verrathen. Ein bleihaltiger Essig würde durch Schwefelsäure getrübt werden. Durch Kaliameisencyanür wird Eisen durch eine blaue, Zinn durch eine weisse Fällung angezeigt. Die aus Wein gewonnenen Essige können bisweilen neben Eisenoxyd auch Thonerde enthalten, welche letztere mit dem Farbstoff verbunden und zugleich mit dem Eisenoxyd durch Aetzammoniak gefällt wird; Aetzkali löst dann die Thonerde, aber nicht das Eisenoxyd auf, und aus dieser alkalischen Auflösung schlägt Salmiak wieder die Thonerde nieder.

Im Allgemeinen muss ein guter Essig nach dem Abdunsten nur einen geringen Rückstand hinterlassen, welcher eingäschert nur eine Spur Asche giebt; hinterlässt er mehr, so enthielt er viel Weinstein oder andere Salze.

Der Essig ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar; er nimmt die Gummiharze auf, ohne sie jedoch wirklich aufzulösen; von dem Kampher aber löst er eine geringe Menge auf. Er wird innerlich und äusserlich angewendet.

Acetum Digitalis. *Purpurfingerhutessig.*

Nimm: Zerschnittene Purpurfingerhutblätter eine Unze.

Giesse auf

Rohen Essig acht Unzen.

Macerire sechs Tage hindurch, presse aus, filtrire und bewahre ihn vorsichtig in einem wohl verstopften gläsernen Gefässe auf.

Er sei klar, von röthlicher Farbe.

Der Purpurfingerhutessig enthält die narkotischen Bestandtheile des Purpurfingerhuts, von denen dort die Rede sein wird, aufgelöst, die sich auch durch den bitteren und scharfen Geschmack zu erkennen geben; er erfordert daher eine vorsichtige Aufbewahrung.

Acetum purum. *Reiner Essig.*

Statt des destillirten Essigs.

Nimm: *Concentrirten Essig ein Pfund,*

Destillirtes Wasser fünf Pfund.

Mische.

Er sei klar, und zwei Unzen müssen hinreichen, um eine Drachme trocknen reinen kohlen-sauren Kali's zu neutralisiren.

Die Darstellung eines reinen Essigs aus dem rohen Essig mittelst der Destillation scheint der Araber ALBUKASIS, der im 11. oder 12. Jahrhundert lebte, zuerst beschrieben zu haben, und zwar in der Weise, wie auch bisher verfahren worden ist. Im Jahre 1786 theilte LOWITZ die von ihm gemachte Erfahrung mit, dass man durch einen Zusatz von $\frac{1}{15}$ gepulverter frisch geglühter Holzkohle das frühe Brenzlichwerden des Destillats verhüten, die Destilla-

tion länger fortsetzen und daher auch einen weit stärkeren destillirten Essig darstellen kann.

Die bisher gebräuchlich gewesene Destillation des Essigs erforderte eine gut verzinnete kupferne Blase, und Helm und Kühlapparat von dem reinsten, bleifreien Zinn. Der Zusatz von ausgeglühter Kohle gewährte allerdings den Vortheil, dass die Destillation bei vorsichtiger Leitung des Feuers länger fortgesetzt, und, da der stärkere Essig weniger flüchtig ist, also erst zuletzt überdestillirt, ein stärkeres Destillat erhalten werden konnte; indessen blieb dennoch stets in der rückständigen schwarzen dicklichen Flüssigkeit, die man *Sapa Aceti* nannte, viel Essigsäure zurück, die verloren ging, da, um das Destillat nicht mit brennlichen Producten zu verunreinigen, die Destillation nicht zu weit fortgesetzt werden durfte. Jetzt ist der destillirte Essig durch in dem Verhältniss von 4 zu 5 mit destillirtem Wasser verdünnten concentrirten Essig ersetzt worden, so dass jetzt auch dieses Präparat stets eine gleiche Stärke haben muss.

Die Verunreinigungen des reinen Essigs können nur die des *Acetum concentratum* sein. Bei einem durch Destillation gewonnenen Essig nach der ältern Bereitungsweise können aber noch die mit Zinn und Kupfer hinzukommen. Frisch destillirter Essig enthält etwas Zinnoxidul aufgelöst, so dass er dadurch ein etwas opalisirendes Aussehen erhält, welches beim Versetzen mit Ammoniak bis beinahe zur Neutralisation noch deutlicher hervortritt, so dass allmählig ein weisser Niederschlag sich bildet, der in einem Ueberschuss von Ammoniak zum Theil wieder auflöslich ist. Goldauflösung bringt im zinnhaltigen Essig eine purpurartige Farbe hervor (CASSIUS'S Goldpurpur). Beim Aufbewahren des Essigs an der Luft nimmt aber das Zinnoxidul allmählig Sauerstoff auf, geht in Zinnoxid über und wird dadurch unauflöslich, scheidet demnach als Bodensatz aus. Kupferhaltig kann der destillirte Essig durch Uebersteigen der Flüssigkeit geworden sein; Kaliumeisencyanür bringt dann eine rothe Färbung hervor und in dem mit Ammoniak nahe neutralisirten Essig überzieht sich eine blanke Messerklinge mit metallischem Kupfer.

Acetum Rubi Idaei. *Himbeeressig.*

Nimm: *Frische Himbeeren ein Pfund,*

Aufgekochten Essig zwei Pfund.

Macerire in einem gut verstopften gläsernen Gefässe, bis die Flüssigkeit eine hellrothe Farbe angenommen haben wird, dann seihe durch, ohne zu drücken, und bewahre die filtrirte Flüssigkeit in angefüllten, gut verschlossenen Flaschen von nicht grossem Umfange auf.

Er sei klar.

Der Himbeeressig hat eine angenehm rothe Farbe und den erquickenden Himbeergeruch und Geschmack. Um das Verderben desselben zu verhüten, muss der Zutritt der atmosphärischen Luft sorgfältig abgehalten werden, daher die Flaschen völlig angefüllt sein müssen, welche verpicht und umgelegt werden.

Acetum Scilliticum. *Meerzwiebelessig.*

Nimm: *Meerzwiebelwurzel zwei Unzen.*

Kleingeschnitten werden sie drei Tage hindurch in

Zwanzig Unzen rohem Essig

macerirt.

Nach gelindem Auspressen filtrire und bewahre ihn in einem wohl verschlossenen Gefässe auf.

Er sei klar und von gelber Farbe.

Der Meerzwiebeleessig bildet eine klare gelbe Flüssigkeit von bitterm und saurem Geschmacke. Er ist dem Schimmeln unterworfen, darf daher nicht auf lange Zeit vorrätig gehalten und muss an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Acidum aceticum. *Essigsäure.*

(Alkohol aceti. *Essigalkohol.* Acetum glaciale. *Eisessig.*)

Nimm: Gepulvertes rohes schwefelsaures Kali dreizehn Unzen,
Rohe Schwefelsäure sieben und eine halbe Unze.

Gemischt werden sie bis zur Trockne abgedampft und dann bei stärkerem Feuer geschmolzen.

Dieser erkalteten und gepulverten Masse mische hinzu

Vollkommen ausgetrocknetes essigs. Natron zwölf Unzen,
die aus ungefähr zwanzig Unzen essigsäuren Natrons durch mässige Wärme gewonnen werden.

Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei gelinder Wärme, unter guter Abkühlung der Vorlage, bis ungefähr sieben Unzen übergegangen sind, welche in einem mit gläsernem Stöpsel verschlossenen gläsernen Gefässe aufbewahrt werden.

Sie sei klar, farblos, bei Einwirkung der Kälte in Krystallen anschliessend, von Brenzlichem und schweflicher Säure frei. Specificisches Gewicht = 1,058 bis 1,060.

Sie enthält in 100 Theilen 84 bis 85 Theile wasserleerer Essigsäure.

Die Essigsäure kann, als eine organische Säure, nur aus organischen Stoffen entstehen und kann aus denselben auf mehrfache Weise bei ihrer Zerstörung hervorgebracht werden, am gewöhnlichsten durch die saure Gährung, und dann durch trockne Destillation nichtstickstoffhaltiger Pflanzenkörper, vorzüglich des Holzes. In allen diesen Fällen wird sie aber nur mit vielem Wasser verdünnt und mit verschiedenen Substanzen verunreinigt erhalten, und schon bei *Acetum concentratum* ist der verschiedenen Vorschriften Erwähnung geschehen, die gegeben und befolgt worden sind, um eine reine und starke Essigsäure zu gewinnen, die indessen noch immer mehr Wasser enthielt, als zu ihrem Bestehen nothwendig ist. Lowitz gab 1789 an, dass er eine reine Essigsäure in so sehr concentrirtem Zustande, dass sie in der Kälte krystallisire, dadurch erhalten habe, dass er durch Frost concentrirten Essig über Kohlen zuerst im Wasserbade destillirte, und dann, als bei diesem Temperaturgrade nichts mehr überging, stärkere Hitze einwirken liess und das jetzt übergehende Destillat besonders auffing. Im Jahre 1793 theilte er dann die Vorschrift mit, 3 Th. getrocknetes essigsäures Natron mit 8 Th. saurem schwefelsaurem Kali gemengt der Destillation zu unterwerfen, und im Jahre 1800, 3 Th. trocknes essigsäures Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Die gewonnene krystallisirende Essigsäure nannte er Eisessig, *Acetum glaciale*. Die vorige Pharmacopöe liess die

Essigsäure aus Bleizucker bereiten. Jetzt ist wieder das 1793 von Lowitz angegebene Verfahren aufgenommen worden.

Hiernach werden 13 Unzen schwefelsaures Kali mit $7\frac{1}{2}$ Unzen concentrirter Schwefelsäure gemischt, zur Trockne abgedampft und dann bei etwas verstärktem Feuer geschmolzen. Es soll nämlich das neutrale schwefelsaure Kali in das saure Salz, in zweifach schwefelsaures Kali, $\overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{H}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}}$ verwandelt werden, wozu hiernach 1 At. schwefelsaures Kali, = 4091, 1 At. Schwefelsäurehydrat, = 613,6, aufnehmen muss. Hieraus finden wir durch Rechnung, dass die 13 Unzen schwefelsaures Kali 7,3 Unzen Schwefelsäurehydrat erfordern, nämlich; $4091 : 613,6 = 13 : 7,3$, was mit der von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Menge übereinstimmt. Die zum Schmelzen des sauren Salzes anzuwendende Hitze darf nicht zu weit, nicht bis zum Glühen, gesteigert werden, weil sonst das schwach gebundene Schwefelsäurehydrat in weissen stechenden Dämpfen sich verflüchtigt und das Salz wenigstens theilweise als neutrales zurückbleibt. Die Salzmasse, die gehörig bereitet $\overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{H}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}}$ ist, wird nun mit 42 Unzen ausgetrocknetem essigsauerm Natron gemischt. Das krystallisirte essigsauere Natron enthält 6 At. oder 39,5 Procent Wasser, so dass 60,5 trocknes Salz in 100 Th. des krystallisirten enthalten sind. Hiernach sind die verlangten 42 Unzen des trocknen Salzes in 49,8 Unzen des krystallisirten enthalten. Die Pharmakopöe giebt an, dass sie aus ungefähr 20 Unzen gewonnen würden. Auch hier darf beim Austrocknen des krystallisirten essigsaueren Natrons nicht zu starke Hitze angewandt werden, weil sonst mit dem Krystallwasser auch zugleich etwas Essigsäure verflüchtigt wird.

4 Atom wasserleeres essigsaueres, = 4034, erfordert 1 At. zweifach schwefelsaures Kali, = 4704,7, um dadurch in überdestillirendes Essigsäurehydrat, neutrales schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron zersetzt zu werden, so dass dieser Erfolg bei 42 Unzen wasserleerem essigsauerm Natron durch 49,8 Unzen zweifach schwefelsaurem Kali herbeigeführt werden, denn: $4034 : 4704,7 = 42 : 49,8$. Die Pharmakopöe lässt die erforderliche Menge des letztern Salzes aus 13 Unzen neutralem schwefelsaurem Kali und $7\frac{1}{2}$ Unze Schwefelsäure bereiten und durch Schmelzen von der adhären den Feuchtigkeit befreien, wodurch gewiss nicht über 20 Unzen trocknes Salz erhalten werden können.

Wird nun das Gemenge der angegebenen Salze, $\overset{\text{Na}}{\overset{\text{A}}{\text{A}}} + (\overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{H}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}})$ in trockenem Glasapparat der Destillation bei nicht zu starkem Feuer und guter Abkühlung der Vorlage (wie bei *Acetum concentratum*) der Destillation unterworfen, so treibt die mächtige Schwefelsäure aus dem Schwefelsäurehydrat die minder mächtige und in der Wärme flüchtige Essigsäure von dem Natron aus, um sich mit demselben zu Glaubersalz zu verbinden, und das bis dahin mit der Schwefelsäure verbunden gewesene Wasser vereinigt sich mit der Essigsäure zu Essighydrat, welches als Destillat erhalten wird. Aus $\overset{\text{Na}}{\overset{\text{A}}{\text{A}}} + (\overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{H}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}})$ entstehen $\overset{\text{Na}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{K}}{\overset{\text{S}}{\text{S}}} + \overset{\text{H}}{\overset{\text{A}}{\text{A}}}$.

Die Essigsäure kann auch aus dem essigsaueren Bleioxyd, dem Bleizucker, bereitet werden. Dieses Salz muss aber gleichfalls von seinem Krystallwasser befreit werden, was dadurch geschieht, dass man es in einer flachen Schale bis zum Schmelzen erhitzt und dann in dieser Temperatur unter fortgesetztem Umrühren erhält, bis es anfängt zu erstarren und das Umrühren nicht mehr fortgesetzt werden kann. Darauf wird die Temperatur noch etwas erhöht und das Salz darin erhalten, bis es staubig trocken geworden ist. Das Salz trägt eine bis 160° R. gesteigerte Hitze, ohne dadurch zersetzt zu werden. Da der krystallisirte Bleizucker 3 At. oder 44,2 Procent Wasser enthält, so müssen

aus 100 Th. des ersteren 85,8 Proc. trocknes Salz erhalten werden. 1 At. wasserleeres essigsäures Bleioxyd, = 2037,7, erfordert 1 At. zweifach schwefelsaures Kali, = 1704,7, um durch dasselbe zersetzt zu werden, also 40 Th. des ersteren 8,4 des letzteren.

Werden also 40 Th. getrocknetes essigsäures Bleioxyd mit 8 Th. zweifach schwefelsaurem Kali, unter den bei *Acetum concentratum* angegebenen Vorsichtsmassregeln in eine trockne Retorte gebracht, so dass nichts in dem Retortenhalse haften geblieben ist, so erhält man durch Destillation dieses Gemenges eine ganz reine Essigsäure. Der Vorgang ist derselbe wie oben, nur mit dem Unterschiede, dass hier in der Retorte schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben.

Man kann das essigsäure Bleioxyd auch durch concentrirte Schwefelsäure, auf 10 Th. des wasserfreien Salzes 3 Th. Säure, zersetzen, aber es entsteht dabei, noch ehe das Bleisalz völlig zersetzt worden ist und ehe es sich mit der Säure genau gemengt hat, eine so hohe Temperatur, dass die Säure anfängt, ohne äussere Wärme abzudestilliren und auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure einzuwirken, so dass Kohlensäure, Wasser und schweflige Säure gebildet werden, und sowohl dieses neugebildete Wasser, als auch das Wasser, welches die zerstörten Antheile der Säure verlieren, vereinigt sich mit der Essigsäure, wodurch dieselbe wasserhaltiger wird, als sie sein soll.



Um diesem Nachtheile zu begegnen, empfiehlt WITTSTEIN, den getrockneten Bleizucker in eine tubulirte Retorte zu schütten, durch die feuchte Blase, mit welcher die Vorlage an den Hals der Retorte anlutirt ist, einen Nadelstich zu machen, damit die sich etwa bildende gasförmige Kohlensäure entweichen könne, und dann den Tubulus der Retorte mit einem Korkstöpsel luftdicht zu verschliessen, durch welchen der untere Schenkel einer zweimal ins Knie gebogenen Trichterröhre geht. Man erwärmt jetzt die Retorte im Sandbade ganz gelinde und giesst nun durch den Trichter die Säure in kleinen Portionen hinzu, wobei sogleich sich dicke weisse Dämpfe entwickeln, die sich in der abgekühlten Vorlage verdichten. Ein Theil der in dem gebogenen Theile der Trichterröhre verbleibenden Säure schliesst die Communication mit der äussern Luft ab und verhindert das Entweichen der Essigsäuredämpfe. Zuletzt wird zum Uebertreiben der Essigsäure noch gelinde Wärme angewandt. Die gewonnene Säure soll dann noch über scharf getrockneten Braunstein rectificirt werden. Auf dieselbe Weise kann auch 1 Th. wasserfreies essigsäures Natron in einer tubulirten Retorte mit 4,48 conc. Schwefelsäure nach und nach übergossen werden, wobei das Verhältniss der Säure hinreicht, um zweifach schwefelsaures Natron zu bilden. Sicherer indessen ist, das zweifach schwefelsaure Kali anzuwenden.

Die Essigsäure ist ein farbloses Liquidum von stark und durchdringend, aber angenehm saurem Geruch und ätzendem Geschmack; sie zieht auf der Haut Blasen und veranlasst Geschwüre, die leicht brandig werden. Bis zu + 3 oder 4° R. abgekühlt, erstarrt sie allmählig zu einer Masse von blättrigen Krystallen, die dann nicht eher wieder schmelzen, als bei + 43° R. Wenn sie ein wenig mehr Wasser als 1 At. enthält, so erstarrt sie erst bei 0° und schmilzt schon einige Grade darüber. Ihr Siedepunkt ist + 96° R., daher sie schon bei geringer Wärme überdestillirt. Angezündet brennt die Säure, wie Alkohol, mit blauer Flamme. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether und mit vielen ätherischen Oelen nach allen Verhältnissen. Mit vielem Wasser verdünnt schmeckt sie angenehm sauer und besitzt den bekannten Essiggeruch. Sie kann nicht für sich, nicht ohne Wasser bestehen, und sie verbindet sich mit Wasser

wenigstens in drei Verhältnissen. Das erste ist die krystallisirende Säure, was 4 At. oder 44,99 Procent beträgt. Dieses Wasseratom kann aus ihr nicht weggenommen werden, ohne durch einen andern oxydirten Körper, durch eine Base, ersetzt zu werden. Diese stärkste Säure ist $\text{H}\bar{\text{A}}$ und hat ein spec. Gew. von 4,063. Wenn sie noch 1 At. Wasser aufnimmt, $\text{H}\bar{\text{A}} + \text{H}$, so krystallisirt sie nicht mehr und hat jetzt durch Verdichtung ein grösseres spec. Gew., nämlich 4,075. Dasselbe steigt noch bis 4,079, wenn die Säure noch 1 Atom Wasser aufgenommen hat, $\text{H}\bar{\text{A}} + 2\text{H}$. Kommt noch mehr Wasser hinzu, so verdünnt dies wieder die Säure und vermindert ihr spec. Gew., so dass, wenn das Essigsäurehydrat noch 7 At. Wasser aufgenommen hat, $\text{H}\bar{\text{A}} + 7\text{H}$, das Gemenge dasselbe spec. Gew. besitzt, wie das reine Hydrat, nämlich 4,063. Dieses Verhalten findet nicht bei andern Säuren statt. GEHLER bemerkte zuerst, dass eine Essigsäure, welche ein grösseres spec. Gew. als 4,063 hat, eine geringere Quantität wasserfreier Säure enthält, als die höchst concentrirte. MOLLERAT wies nachher durch Wägungsversuche nach, dass das spec. Gewicht der concentrirten Säure mit dem Zusatze von Wasser bis zu einem gewissen Maximum steigt und dann in dem Masse, wie mehr Wasser hinzukommt, wieder abnimmt. Bei der Verdichtung, wo das Wasser gleichsam als Krystallwasser aufgenommen zu werden scheint, muss Wärme frei werden, die Temperatur des Gemisches also steigen, wogegen, wenn das verdichtete Fluidum durch mehr zugesetztes Wasser wieder aufgelöst wird, Wärme gebunden also Kälte erzeugt werden muss. Es scheint jedoch nicht die Beobachtung hierauf gleichzeitig gerichtet gewesen zu sein. Folgende Tabelle giebt MOLLERAT'S Bestimmungen:

Das erste Essigsäurehydrat		spec. Gew. = 4,0630		
110 Th. dieser Säure + 10	Th. Wasser	-	-	4,0742
-	22,5	-	-	4,0770
-	32,5	-	-	4,0794
-	43,0	-	-	4,0763
-	55,0	-	-	4,0742
-	66,5	-	-	4,0728
-	97,5	-	-	4,0658
-	108,5	-	-	4,0637
-	148,2	-	-	4,0630

MOHR (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1839. XXXI, 284) hat gleichfalls durch Wägungen eine Tabelle für alle Grade der Concentration gegeben:

Procente an Essigsäurehydrat, $\text{H}\bar{\text{A}}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat, $\text{H}\bar{\text{A}}$	Spec. Gewicht	Procente an Essigsäurehydrat, $\text{H}\bar{\text{A}}$	Spec. Gewicht
100	4,0635	91	4,0724	82	4,0730
99	4,0655	90	4,0730	81	4,0732
98	4,0670	89	4,0730	80	4,0735
97	4,0680	88	4,0730	79	4,0735
96	4,0690	87	4,0730	78	4,0732
95	4,070	86	4,0730	77	4,0732
94	4,0706	85	4,0730	76	4,0730
93	4,0708	84	4,0730	75	4,072
92	4,0716	83	4,0730	74	4,072

Procente an Essigsäure- hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Ge- wicht	Procente an Essigsäure- hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Ge- wicht	Procente an Essigsäure- hydrat $\dot{H}\bar{A}$	Spec. Ge- wicht
73	1,072	48	1,058	23	1,032
72	1,071	47	1,056	22	1,031
71	1,071	46	1,055	21	1,029
70	1,070	45	1,055	20	1,027
69	1,070	44	1,054	19	1,026
68	1,070	43	1,053	18	1,025
67	1,069	42	1,052	17	1,024
66	1,069	41	1,0515	16	1,023
65	1,068	40	1,0513	15	1,022
64	1,068	39	1,050	14	1,020
63	1,068	38	1,049	13	1,018
62	1,067	37	1,048	12	1,017
61	1,067	36	1,047	11	1,016
60	1,067	35	1,046	10	1,015
59	1,066	34	1,045	9	1,013
58	1,066	33	1,044	8	1,012
57	1,065	32	1,0424	7	1,010
56	1,064	31	1,044	6	1,008
55	1,064	30	1,040	5	1,0067
54	1,063	29	1,039	4	1,0055
53	1,063	28	1,038	3	1,004
52	1,062	27	1,036	2	1,002
51	1,061	26	1,035	1	1,001
50	1,060	25	1,034	0	1,000
49	1,059	24	1,033		

Die nach Vorschrift der Pharmakopöe bereitete Essigsäure soll das erste Essigsäurehydrat sein, denn sie soll 84 bis 85 Proc. wasserleerer Säure enthalten; ihr geringster Wassergehalt aber, mit dem die Essigsäure bestehen kann, ist 44,99, also so gut als 45 Procent. Das spec. Gew. dieses Essigsäurehydrats ist aber 1,063, und durch geringe Antheile Wasser, welche die Säure mehr enthält, wird das spec. Gewicht vermehrt. Hiernach kann, Mohr's Tabelle zufolge, das spec. Gewicht des Präparats schwanken zwischen 1,0635 und 1,0655, nicht aber, wie die Pharmakopöe angiebt, zwischen 1,058 bis 1,060, denn ein solches Essigsäurehydrat würde noch 48 bis 50 Proc. Wasser mehr, und nur 35 bis 37 Proc. wasserleerer Säure enthalten.

Die concentrirteste Essigsäure, das reine Essigsäurehydrat, ist $\dot{H}\bar{A} = 750,42$ und besteht hiernach aus 85,04 wasserleerer Säure und 14,99 Wasser.

Die wasserleere Essigsäure, an Basen gebunden, ist $C^4H^3O^3 = C^4H^3 + O^3 = \overset{\text{---}}{\text{A}} = 637,92$ und besteht aus 47,403 Kohlenstoff, 5,869 Wasserstoff und 47,028 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Bezeichnung der wasserleeren Essigsäure als $C^4H^3 + O^3 = \overset{\text{---}}{\text{A}}$ soll andeuten, dass die Essigsäure, ähnlich wie die Schwefelsäure $\overset{\text{---}}{\text{S}}$, als die Verbindung eines Radicals, C^4H^3 , betrachtet werden kann, welches, wie der Schwefel, S, durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff zu einer starken Säure geworden ist. Solche zusammengesetzte Radicale, die sich durch ihr chemisches Verhalten an die einfachen elementaren Körper anschliessen, sind wir genöthigt sowohl in der unorganischen, noch mehr aber in der organischen Chemie anzu-

nehmen, wenn wir auch nicht im Stande sind, dieselben im isolirten Zustande darzustellen, sich aber Verbindungen derselben mit andern Elementen, wie mit Sauerstoff, oft in mehreren Verhältnissen, mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. auf eine bestimmte Weise nachweisen lassen, so dass ein solches Radical, ohne in seine Bestandtheile zu zerfallen, von einem Element auf ein anderes übertragen werden kann. Es wird von solchen zusammengesetzten Radicalen noch bei verschiedenen Gelegenheiten die Rede sein. Diese Radicale werden mit Namen bezeichnet, welche von den lateinischen Benennungen ihrer wichtigsten Verbindung, gewöhnlich mit Sauerstoff, abgeleitet sind. So wird das Radical der Essigsäure Acetyl (von *Acetum*), das der Weinsäure Tartryl (von *Tartarus*), das der Ameisensäure Formyl (von *Formica*) u. s. w. genannt. Hiernach ist der wissenschaftliche Name der Essigsäure: Acetylsäure. Dieses Radical, das Acetyl, hat aber noch zwei niedrigere Oxydationsstufen, die gleichfalls Säuren, jedoch schwächere als die Acetylsäure sind, und dem gewöhnlichen Sprachgebrauche entsprechende Namen erhalten haben, nämlich acetylige Säure und unteracetylige Säure.

Unteracetylige Säure. LIEBIG fand 1835, dass, wenn Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt wird, ein sehr flüchtiger Körper von eigenthümlichem ätherartigem erstickendem Geruch, der schon bei $+ 17,5^{\circ}$ R. siedet, gebildet wird und dessen schon als eines Products von der unvollständigen Oxydation des Alkohols bei *Acetum crudum* Erwähnung geschehen ist. LIEBIG nannte diesen Körper Aldehyd. Derselbe entsteht, wenn aus den Elementen des Alkohols, $C^4H^6O^2$, nur 2 Aeq. Wasserstoff oxydirt werden, so dass $C^4H^4O^2$ übrig bleiben, die man auch als $\dot{H}C^4H^3O$ bezeichnen kann. Bringt man Kalium in kleinen Portionen nach und nach zu Aldehyd, so entweicht Wasserstoff gasförmig, das Kalium oxydirt sich und verbindet sich als Kaliumoxyd mit den übrig gebliebenen Bestandtheilen des Aldehyds zu unteracetyligsaurem Kali, $\dot{K}C^4H^3O$, so dass sich Aldehyd auch als unteracetyligsaures Wasser betrachten lässt.

Acetylige Säure. Wird zu einer Lösung von Aldehyd in Wasser allmählig Silberoxyd in kleinen Portionen hinzugesetzt, so wird Silber reducirt, welches sich als eine spiegelglänzende Haut auf der Innenseite des Glases anlegt, und in der Flüssigkeit ist dann ein Silbersalz aufgelöst. Dabei wird nichts Gasförmiges entwickelt. Wenn 2 At. Silberoxyd, $2AgO$, auf Aldehyd, $C^4H^4O^2$, einwirken, so wird 4 At. Silberoxyd zersetzt, indem der Sauerstoff desselben 4 Aeq. Wasserstoff aus dem Aldehyd wegnimmt, so dass $C^4H^2O^2$ bleiben, wobei das reducirte Silber metallisch ausscheidet, und das zweite Atom Silberoxyd verbindet sich mit der aus dem Aldehyd neu gebildeten Säure, der acetyligen Säure, zu acetyligsaurem Silberoxyd, $\dot{A}gC^4H^3O^2$.

Wir kennen also 3 Oxydationsstufen des Acetyls: $C^4H^3 + O$, $C^4H^3O^2$, $C^4H^3O^3$, die wir auch mit \dot{A} , \ddot{A} und $\ddot{\ddot{A}}$ bezeichnen können. Die höchste Oxydationsstufe des Acetyls, die Acetyl- oder Essigsäure, ist zugleich, wie gewöhnlich, die stärkste Säure.

Wird Essigsäuregas durch ein glühendes Rohr geleitet, so wird die Säure, nach LIEBIG, zersetzt in Kohlensäuregas und in einen alkoholartigen Körper, der Aceton genannt worden ist. Dasselbe ist auch als Heilmittel angewandt worden, scheint indessen schon beinahe wieder ausser Gebrauch gekommen zu sein.

Aceton. Es ist ein Zersetzungsproduct von der Zersetzung der Essigsäure durch Hitze, welches auch durch trockne Destillation der essigsauren Salze

erhalten wird, wozu man am besten das essigsäure Bleioxyd wählt. Eine beliebige Menge dieses Salzes wird in eine irdene (graphitene) Retorte geschüttelt, welche so geräumig ist, dass sie nur zur Hälfte davon angefüllt wird; man legt dieselbe, von einem Ziegelsteine unterstützt, in einen Windofen, kittet an den Hals einen irdenen oder gläsernen Vorstoss luftdicht an, und an diesen mittelst Blase, in welche einige Nadelstiche gemacht sind, eine geräumige Vorlage. Man erwärmt hierauf die Retorte langsam durch untergelegte Kohlen und verstärkt das Feuer erst dann allmählig bis zum Glühen derselben, wenn bereits ein Theil Flüssigkeit übergegangen ist. Während der Destillation muss die Vorlage gut abgekühlt werden. Sobald sich im Halse der Vorlage keine wässrigen Streifen mehr zeigen, lässt man den Apparat erkalten. Der Inhalt der Vorlage, welcher von 20 Th. Bleizucker ungefähr $\frac{4}{5}$ bis $4\frac{1}{2}$ Th. beträgt, wird zur Abstumpfung der freien Säure mit Kalkhydrat geschüttelt, in eine Glasretorte gebracht und $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abgezogen. Dies Destillat ist der *Liquor pyro-aceticus*. Dem Bleizucker vor der Destillation Aetzkalk zuzusetzen, wie von ZEISE vorgeschlagen worden, hat WITTEIN nicht vortheilhaft gefunden, indem er dadurch keine grössere Ausbeute erhielt.

Um aus dem *Liquor pyro-aceticus* das reine Aceton darzustellen, wird die Flüssigkeit über ihr halbes Gewicht geglühtes Chlorcalcium bis zur Hälfte abgezogen, das Destillat in einer verschlossenen Flasche abermals mit der Hälfte seines Gewichts geglühten Chlorcalciums geschüttelt, nach dem Absetzen der leicht flüssige Theil von dem mehr oder weniger feucht gewordenen Chlorcalcium abgegossen und von Neuem aus einer ins Wasserbad gesetzten Retorte so lange rectificirt, bis der Inhalt derselben aufhört zu kochen. Das Destillat wird in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. 20 Th. Bleizucker liefern nach WITTEIN ungefähr 4 Th. reines Aceton.

Bei der Erhitzung des Bleizuckers schmilzt derselbe zuerst in seinem Krystallwasser, wird dann in dem Verhältnisse, wie das Wasser, mit Spuren von Essigsäure überdestillirt, zu einer weissen trocknen Masse, die dann bei stärkerer Hitze wieder vollkommen flüssig wird, sich hierauf grau zu färben anfängt, wobei nur die Producte der trocknen Destillation sich zu entwickeln beginnen, zu deren Beendigung die Hitze bis fast zum Glühen verstärkt werden muss. Der graugelb gefärbte Rückstand in der Retorte ist ein Gemenge von kohlen-saurem Bleioxyd, reinem Bleioxyd und metallischem Blei, welches sich zum Theil in flüssiger Form am Boden ansammelt.

Die Essigsäure $C^4H^3O^3$, könnte geradeauf in 4 At. Aceton, C^3H^3O , und in 4 At. Kohlensäure, CO^2 , zerfallen, welche letztere zum Theil mit Bleioxyd verbunden bleibt, zum Theil gasförmig entweicht, indessen geht nicht nur anfänglich ein Antheil Essigsäure unzersetzt über, sondern es entstehen auch andere Destillationsproducte, nämlich ein brenzliches Oel, Dumasin genannt, und Wasser, wodurch die Ausbeute an Aceton bedeutend vermindert wird. Die unzersetzt übergegangene Essigsäure muss durch Kalkhydrat, das brenzliche Oel und Wasser durch Chlorcalcium weggenommen werden.

Das Aceton bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich ätherischem, fast an Essigäther erinnerndem, entfernt brenzlichem Geruch und stechendem, minzenähnlichem Geschmack. Spec. Gew. = 0,792. Es kocht bei $+44,48^\circ R$. Mit Wasser, Weingeist und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Durch die Luft wird es nicht verändert und lässt sich daher in halb angefüllten Flaschen aufbewahren. Seine elementare Zusammensetzung ist: $C^3H^3O = 366,753$; 62,52 Kohlenstoff, 10,27 Wasserstoff und 27,21 Sauerstoff.

Die Verunreinigungen, die bei dem Essigsäurehydrat vorkommen können, sind dieselben, wie bei *Acetum concentratum*, die Prüfung auf ihre Reinheit daher dieselbe, nur wird hier noch mehr wie dort darauf zu achten sein, dass die Säure, ehe sie mit Salzaufösungen versetzt wird, mit Wasser verdünnt, oder die etwa entstandenen Niederschläge auf ihre Löslichkeit in wenig Wasser geprüft werden, weil die starke Säure dem Reagens das Wasser entzieht und der Niederschlag das unveränderte als Reagens angewandte Salz sein kann.

Acidum aceticum aromaticum. Aromatische Essigsäure.

Nimm: *Gewürznelkenöl eine Drachme,*
Lavendelöl,
Citronenschalenöl, von jedem zwei Scrupel,
Bergamottenöl,
Thymianöl, von jedem einen Scrupel,
Zimmtöl zehn Tropfen,

löse sie auf in

Einer Unze Essigsäure,

Es sei eine klare, aus dem Gelben ins Bräunliche übergehende Flüssigkeit.

Es ist ein Räucheressig von sehr angenehmem und erquickendem Geruche, dem nach andern Vorschriften noch etwas Essigäther zugesetzt wird.

Acidum benzoicum. Benzoësäure.

(Flores Benzoës. *Benzoëblumen.*)

Nimm: Gröblich gepulverte *Benzoë ein Pfund.*

Streue sie gleichmässig auf den flachen Boden eines runden eisernen Topfes auf, dessen Durchmesser acht bis neun Zoll, dessen Höhe ein bis zwei Zoll beträgt. Ueber dem Topfe breite lockeres Löschpapier aus, dessen Ränder an den Topf mit Stärkekleister befestigt werden. Dann setze auf den Topf einen aus dichten Papiere mit Stärkekleister angefertigten Cylinder oder Kegel ohne alle Oeffnung und binde die Ränder desselben unten am Topfe mit einer Schnur fest. Den auf solche Weise vorgerichteten Topf stelle auf eine Eisenplatte, auf welche eine Lage Sand gestreut worden ist, und zünde unter der Platte ein gelindes Feuer an, welches gleichmässig vier bis sechs Stunden unterhalten wird. Nach dem Erkalten kehre den Apparat um, durchschneide die Schnur und nimm den Papiercylinder weg, in welchem man die Benzoësäure findet, welche gesammelt und in einem gut verstopften Gefässe aufbewahrt wird.

Es müssen weisse, halbdurchscheinende, seidenglänzende Krystalle sein, von angenehmem, benzoëartigem Geruche.

Die Benzoësäure findet sich hauptsächlich in dem Benzoëharze, ferner im Drachenblute, und nach A. VOGEL im *Anthoxanthum odoratum* und *Holcus odoratus*. Ihr angebliches Vorkommen in andern Pflanzen und Pflanzensubstanzen bleibt

zweifelhaft, da offenbar verschiedene stearoptenartige Körper früher mit Benzoësäure verwechselt worden sind; die vermeintliche Benzoësäure im Storax, Perubalsam, in der Zimtcassie, im Zimmtöl, ist Zimmtsäure, und die im Harne der Pferde, Kühe u. s. w. ist Hippursäure. Die Benzoësäure kann hervorgebracht werden durch Oxydation des Bittermandelöls und durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure.

Die Benzoësäure ist zuerst 1608 von BLAISE DE VIGENÈRE durch trockne Destillation des Benzoëharzes dargestellt und unter dem Namen Benzoëblumen beschrieben worden. Im Jahre 1703 machte TURQUET DE MATERNE zwei Vorschriften zur Gewinnung der Benzoëblumen bekannt, bei denen beiden jedoch die trockne Destillation zum Grunde lag. 1671 fand ERBENFRIED HAGEDORN, Arzt zu Görlitz, zufällig, als er nämlich die Auflösung des Benzoëharzes in Weingeist zur Darstellung des bekannten Schönheitsmittels, der Jungfernmilch (*Magisterium Benzoës*) mit Wasser gefällt hatte, dass in der vom Niederschlage abgegossenen wässerig-geistigen Flüssigkeit nach Verlauf eines Monats ein den Benzoëblumen an Geruch und Geschmack ähnliches Salz angeschossen war. Doch scheint diese Wahrnehmung nicht weiter berücksichtigt worden zu sein. LICHTENBERG zeigte dann durch Versuche (in CRELL's neuesten Entdeckungen in der Chemie. IV. S. 9), dass dieses Salz eine eigenartige Pflanzensäure sei, die mit Alkalien und Erden leicht auflösliche Verbindungen gebe. SCHEELE gab hierauf 1775 zuerst ein vortheilhaftes Verfahren an, die Benzoësäure aus dem Benzoëharze auf nassem Wege zu gewinnen, wozu er sich des gebrannten Kalks bediente, den er durch Salzsäure wieder von der Benzoësäure lostrennte. GÖTTLING wandte dann 1784 kohlen-saures Kali und GREN 1783 kohlen-s. Natron, beide aber die Schwefelsäure an. 1798 zeigte DEYEUX, dass auch durch Auskochen des Benzoëharzes mit reinem Wasser die Benzoësäure in sehr reinem Zustande erhalten werden könne, welches Verfahren jedoch, wegen der geringen Ausbeute (von 46 Unzen Harz 3—4 Drachmen Säure), wenig Beifall fand. 1801 verbesserte FISCHER (Handbuch der pharmaceutischen Praxis. 1804. S. 24) das Verfahren, dass er die alkalische, vom Harze abgegossene, mit Säure neutralisirte Lauge mit Kohlenpulver kochte, dann noch mit Eiweiss klärte und hierauf durch Säure niederschlug. SUERSEN (Berl. Jahrb. 1806. S. 124) wandte weniger Kali als gewöhnlich an und erhielt eine grössere Menge reiner Säure. BUCHHOLZ (Taschenbuch 1810. S. 50) gab an, dass Digestionswärme hinreichend sei, um vermittelst des kohlen-sauren Natrons aus dem zu Brei angerührten Benzoëharze die Säure auszuziehen. STOLTZE (Berl. Jahrb. XXV. 4. 1823. S. 75) befolgte eine schon von BUCHHOLZ angegebene Methode, dass er zur bessern Aufschliessung des Benzoëharzes dieses in Weingeist auflöste, zur Entfärbung aber, da die benzoë-sauren Alkalien durch Kohle nur schwer entfärbt werden, die frisch gefällte Thonerde vorschlug.

Unsere jetzige Pharmakopöe hat die ursprüngliche Darstellungsweise der Benzoësäure aufgenommen, nämlich die durch Sublimation, weil vielseitig die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass die zur medicinischen Anwendung bestimmte Säure nach dieser alten Weise dargestellt werden müsse, wodurch sie stark nach Benzoë riechend erhalten wird. Das hier vorgeschriebene Verfahren bei der Sublimation ist von MOHR angegeben und ziemlich allgemein als das beste anwendbar. Das gröblich gepulverte Benzoëharz muss keine hohe Schicht auf dem Boden des eisernen Topfes bilden und die darauf einwirkende Hitze eine mehr andauernde als starke sein, damit die Säure aus dem Harze langsam entwickelt und so wenig als möglich brenzliches Oel gebildet werde. Um dieses nun, da dessen Bildung niemals völlig vermieden werden kann, von der Säure zu trennen, wird die Oeffnung des Sublimirtopfes mit lockerem Löschpapiere bedeckt,

welches bekanntlich sehr geneigt ist, wie andere Oele, so auch das brenzliche Oel aufzunehmen und zu verdichten, so dass die gasförmig hindurchgehende Säure nur noch wenig davon mitnimmt. Den kegelförmigen Hut macht man am besten von dickem Packpapiere, auf welchem die Säure sich in schönen glänzenden Krystallen verdichtet, ohne dass sie durch dasselbe hindurchgeht, wenn die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. Ist die Sublimation beendigt und der Apparat erkaltet, so kehrt man denselben um, damit nicht bei der Bewegung desselben die in dem Hute nur lose ansitzenden Krystalle auf das mit brenzlichem Oele mehr oder weniger durchtränkte Löschpapier fallen, wodurch die Säure verunreinigt werden würde. Jedenfalls wird durch das Löschpapier das Zurückfallen der Säure auf die Harzmasse verhindert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 4 Procent. WITTSTEIN giebt an, dass die gewonnene Säure $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{12}$ vom Gewichte des angewandten Harzes betrage, was 6 bis 8 Procent ausmacht.

Die Benzoësäure kann aber auch auf nassem Wege aus dem Benzoëharze gewonnen werden. Obgleich die Benzoësäure in kochendem Wasser ziemlich auflöslich ist, so befindet sie sich doch in so fester Verbindung mit den harzigen Theilen, dass durch Behandeln mit kochendem Wasser allein nur wenig Säure dem Harze entzogen werden kann. Die zum Ausziehen der Säure geeigneten chemischen Agentien sind die Basen, und man kann sowohl Kali als Natron anwenden, und zwar auf 2 Th. Benzoëharz $\frac{1}{2}$ Th. kohlen-saures Kali oder 4 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron. Es bildet sich unter Mitwirkung des siedenden Wassers und unter Austreibung der Kohlensäure leichtlösliches benzoë-saures Kali oder Natron, das sich von der Harzmasse durch Abseihen trennen lässt. Die Alkalien gehen aber auch mit den Harzen oft Verbindungen ein, und solche auflösliche Harzseifen begleiten auch hier die benzoë-sauren Alkalien, so dass, wenn zu der Auflösung derselben verdünnte Schwefelsäure hinzuge-tröpft wird, durch dieselbe nicht bloß die Benzoësäure, sondern auch die mit dem Alkali verbundenen Harztheile ausgeschieden werden, welche sich der Säure beimischen und dieselbe verunreinigen. Um diesem Uebelstande vor-zubeugen, ist es nöthig, anfänglich nur so viel verdünnte Schwefelsäure in kleinen Antheilen hinzuzusetzen, dass das vorwaltende Alkali neutralisirt werde, wobei dann die aufgelöst gewesenen Harztheilchen gefällt und durch Filtration der Flüssigkeit abgeschieden werden. Aus der filtrirten Salzauflösung wird dann durch aufs Neue zugesetzte Schwefelsäure die Benzoësäure niedergeschlagen, die indessen doch stets durch beigemischte Harztheilchen mehr oder weniger gelb, selbst bräunlichgelb, erscheint. Diese Bereitungsweise mit kohlen-saurem Natron hatte die vorige Pharmakopöe vorgeschrieben. Besser ist es, statt der Alkalien Kalk anzuwenden. Es werden 4 Th. recht fein zerriebenes Benzoëharz mit 4 Th. pulverisirtem Kalkhydrat innig vermischt, die Masse mit etwas Was-ser zum Brei angerührt und dann nach und nach in die etwa sechsfache Menge siedenden Wassers eingetragen. Nachdem man sie unter beständigem Umrühren etwa eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten hat, sieht man die Flüssigkeit durch Leinen davon ab und bringt die zurückbleibende Masse mit einer neuen Menge Wassers zum Sieden, sieht wieder ab und wiederholt, weil die benzoë-saure Kalkerde nicht so leicht wie benzoë-saures Alkali aufgelöst wird, dies Auskochen noch einmal. Die Verbindung der Kalkerde mit den Harzen der Benzoë ist in Wasser fast ganz unlöslich und bleibt daher im Rückstande. Die gesammte Flüssigkeit wird filtrirt, bis ungefähr zu $\frac{1}{3}$ eingedampft und mit Salzsäure im kleinen Ueberschuss versetzt, wodurch die Benzoësäure als eine weisse Masse gefällt wird. Schwefelsäure darf nämlich hier nicht angewandt werden, weil dieselbe mit der Kalkerde den schwerlöslichen Gips bildet, welcher gleichzeitig mit der Benzoësäure als Niederschlag ausscheiden würde, wogegen die Salzsäure

mit der Kalkerde das schon an der Luft zerfließende, also aufgelöst bleibende Chlorcalcium giebt. Nach dem völligen Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht die auf dem Filtrum gesammelte Säure ein bis zwei Mal mit kaltem Wasser ab, presst sie aus und löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers auf und scheidet die ungelöst gebliebenen Harztheilchen durch ein Filtrum ab. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure fast gänzlich heraus, doch kann durch Abdampfen der Lauge noch etwas erhalten werden. Will man die Säure ganz farblos haben, so wird, nach STENHOUSE, die filtrirte Auflösung der benzoësauren Kalkerde, die bis auf etwa $\frac{1}{4}$ eingedampft worden, mit einer starken Chlorkalklösung vermischt, im Sieden durch etwas überschüssige Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das Sieden so lange fortgesetzt, bis alles Chlor entwichen ist, wobei jedoch etwas Benzoësäure mit verflüchtigt wird. (Der Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure und der Sauerstoff aus der unterchlorigen Säure des Chlorkalks treten zu Wasser zusammen, und das aus beiden Verbindungen frei werdende Chlor wirkt entfärbend und entweicht.) Sollen die beinahe farblosen Krystalle, denen die letzte Spur Farbstoff durch Thierkohle entzogen werden kann, auch von dem kleinen Rückhalt an harziger Materie befreit werden, so gelingt dies durch wiederholte Krystallisationen aus kleineren Mengen siedenden Wassers. 8 Th. Benzoë geben 4 bis $4\frac{1}{4}$ Th. Benzoësäure.

In wissenschaftlicher Beziehung ist noch die von WÖHLER (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. XLIX, 245) angegebene Bereitungsweise bemerkenswerth. Es wird nämlich der Alkoholauszug der Benzoë mit Salzsäure der Destillation unterworfen, wobei Benzoëäther, d. i. benzoësaures Anthyloxyd, übergeht, welcher durch Aetzkali zersetzt wird, worauf man aus dem entstandenen benzoësauren Kali durch Salzsäure die Benzoësäure abscheidet. Die Säure ist zwar sehr rein, aber die Ausbeute gering.

Die sublimirte Benzoësäure bildet seidenglänzende, sehr dünne lange Nadeln und Blättchen. Unmittelbar aus dem Harze sublimirt, hat sie von anhängendem flüchtigem Oel einen eignen vanilleartigen Geruch. Die auf nassem Wege bereitete Säure erscheint in blassgelblichen Nadeln. Spec. Gew. = 0,667. Die reine Säure ist farblos, geruchlos, von schwach saurem, stechendem Geschmack und bringt im Schlunde ein scharfes, brennendes Gefühl hervor. An der Luft ist sie unveränderlich. In einer Hitze von $96,4^{\circ}$ R. schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei $+494,2^{\circ}$ R. kömmt sie ins Sieden und lässt sich unverändert überdestilliren. An der Luft erhitzt, bildet sie stark zum Husten reizende Dämpfe, entzündet sich und brennt mit heller gelber Flamme. Zur Auflösung bedarf sie ungefähr 200 Th. kalten und 20 Th. siedenden Wassers, so dass eine im Sieden gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln geseht. In Alkohol ist sie leicht und in grosser Menge löslich; auch ist sie löslich im Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von der concentrirten Schwefelsäure wird sie aufgelöst und durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Mit der wasserfreien Schwefelsäure vereinigt sie sich zu der sogenannten Benzoëschwefelsäure, die von MITSCHERLICH als $\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}\overset{\cdot\cdot}{\text{z}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ bezeichnet worden ist, d. h. als eine Verbindung von schwefelsaurer Benzoësäure und schwefelsaurem Wasser, dadurch entstanden, dass 2 At. wasserleerer Schwefelsäure, $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$, sich mit 4 At. wasserhaltiger Benzoësäure, $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}\overset{\cdot\cdot}{\text{z}}$, in der Art vereinigen, dass 4 At. Schwefelsäure die Benzoësäure, das 2. At. aber das Wasser aufnimmt. Nach Versuchen von FEHLING (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1838. XXVII, 322) enthält aber die sogenannte Benzoëschwefelsäure nicht Schwefelsäure, sondern Unterschwefelsäure und die obige Formel kann nicht bei-

behalten werden. Von concentrirter heisser Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzinsäure verwandelt.

Die Producte von der Zersetzung der Benzoësäure durch starke chemische Agentien und Hitze sind von MITSCHERLICH studirt worden.

Die Benzoësäure wird als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals betrachtet, welches aus $C^{14}H^5O^2$ besteht, Benzoyl genannt worden ist und von dem bei *Oleum Amygdalarum amararum* die Rede sein wird. Nimmt das Benzoyl noch 4 At. Sauerstoff auf, so entsteht Benzoësäure. Diese ist also im wasserfreien Zustande $C^{14}H^5O^3 = \ddot{B}z = 4432,545$ und besteht aus 74,43 Kohlenstoff, 4,34 Wasserstoff und 21,23 Sauerstoff. Die krystallisirte oder sublimirte Säure ist $H\ddot{B}z = 4544,959$ und enthält 7,28 Procent Wasser.

Die durch Sublimation gewonnene Säure darf nicht zu stark gefärbt und durch brenzliches Oel verunreinigt sein; beigemengte fremdartige Substanzen würden sich sogleich durch ihr verschiedenes Aussehen zu erkennen geben. Die auf nassem Wege bereitete Säure kann aber durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze oder durch Chlorwasserstoffsäure und andere Chlorverbindungen verunreinigt sein. Erstere werden durch Barytsalze, letztere durch Silbersolution erkannt. Eine reine Benzoësäure muss sich vollständig verflüchtigen und sich leicht und vollständig in Alkohol auflösen. Ist die Säure in der Hitze nicht völlig flüchtig, so muss der Rückstand untersucht werden. Borsäure ist in Weingeist löslich und ertheilt demselben die Eigenschaft, mit schön grüner Farbe zu brennen; Gips kann an seinen Bestandtheilen in der wässrigen Auflösung, Fasergips an seiner Structur erkannt werden. Beigemischter Salmiak wird zwar in der Hitze mit verflüchtigt, bleibt aber fast ganz von Alkohol ungelöst zurück und entwickelt dann mit Aetzkali zusammengerieben Ammoniakdämpfe.

Acidum hydrochloratum. *Chlorwasserstoffsäure.*

(Acidum muriaticum. *Salzsäure.* Spiritus Salis acidus.)

Nimm: *Trocknes Chlornatrium dreissig Unzen.*

Schütte sie in einen hinlänglich geräumigen gläsernen Destillirkolben und giesse auf

Rohe Schwefelsäure funfzig Unzen,

die mit

Neun Unzen gemeinen Wassers

verdünnt worden sind.

An die Mündung des in ein Sandbad gestellten Kolbens werde mittelst Gummi elasticum eine gebogene gläserne Röhre angefügt, die in eine mit drei Oeffnungen versehene Zwischenflasche, die *zwanzig Unzen* Wasser fassen kann, bis auf den Boden reicht. Diese Flasche sei mit einer geraden, fast den Boden berührenden Röhre, deren anderes Ende offen ist, versehen, und durch eine dritte oben gebogene Röhre mit einer Vorlage, die *vierzig Unzen* Wasser fassen kann, auf die Weise verbunden, dass die Mündung der Röhre in das Wasser, welches sie enthalten wird, etwas eingetaucht sei.

Die Zwischenflasche enthalte

Vier Unzen gemeines Wasser,

die Vorlage aber

Dreissig Unzen destillirtes Wasser.

Nachdem die Fugen gut verschlossen worden, werde die Austreibung des Gases durch ein allmählig verstärktes Feuer bewirkt, wobei die Vorlage gut abgekühlt werden muss.

Die in der Zwischenflasche enthaltene Säure werde weggestellt, weil sie nämlich nicht hinreichend rein ist; die in der Vorlage enthaltene aber werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt bis zu dem spec. Gew. = 1,120.

Sie werde in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen aufbewahrt.

Sie sei klar, durchaus farblos, weder durch Schwefelsäure, noch schweflige Säure, noch durch Eisen und Chlor verunreinigt und von dem oben angegebenen specifischen Gewichte.

Sie enthält in 100 Theilen 24,35 Theile wasserleerer Säure.

Acidum hydrochloratum crudum. *Rohe Chlorwasserstoffsäure.*

(Acidum muriaticum crudum. *Rohe Salzsäure.*)

[Spiritus Salis. *Salzspiritus.*]

Eine farblose oder gelbliche, rauchende, ätzende Flüssigkeit, erhitzt vollkommen flüchtig, aussér Chlorwasserstoffsäure meistens Schwefelsäure, bisweilen auch Chlor, schweflige Säure und Eisen enthaltend. Spec. Gew. = 1,180 bis 1,190. Sie wird in chemischen Fabriken aus dem Chlornatrium durch zugesetzte Schwefelsäure bereitet.

BASILIUS VALENTINUS scheint der Erste gewesen zu sein, der die Salzsäure im 15. Jahrhunderte aus dem Kochsalz, und zwar durch Eisenvitriol, ausgeschieden hat, ein Verfahren, welches zum Theil bis jetzt noch von den Laboranten zur Ausscheidung der unreinen eisenhaltigen Salzsäure angewendet wird. BASILIUS VALENTINUS nannte das erhaltene Destillat fressendes Wasser. GLAUBER lehrte 1562 die Salzsäure in einem reineren und stärkeren Zustande durch Schwefelsäure aus dem Kochsalze darstellen, und veranlasste dadurch eine genauere Kenntniss derselben. Die rauchende Salzsäure wurde daher auch lange Zeit GLAUBER's rauchender Salzgeist (*Spiritus salis fumans Glauberi*) genannt. Die gasförmige Salzsäure entdeckte PRIESTLEY 1744 mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate. In demselben Jahre erhielt SCHEELE, als er Braunstein mit Salzsäure behandelte, das gasförmige Chlor, welches er der damaligen Stahlchen Theorie gemäss als eine ihres Phlogistons beraubte Salzsäure ansah, und es also dephlogistisirte Salzsäure nannte. BERTHOLLET, der antiphlogistischen Theorie LAVOISIER's huldigend, suchte 1785 zu zeigen, dass die sogenannte dephlogistisirte Salzsäure als eine mit Sauerstoff in einem grössern Verhältnisse verbundene, als eine oxygenirte Salzsäure zu betrachten sei, welche Meinung bis zum Jahre 1809 allgemein als richtig angenommen wurde. In diesem Jahre machten jedoch GAY-LUSSAC und TRÉNARD eine Reihe von Versuchen bekannt, aus denen hervorging, dass Stoffe, durch ihre grosse Verwandtschaft zum Sauerstoffe ausgezeichnet, als Kohle, Phosphor u. s. w., in der wasserfreien sogenannten oxydirten Salzsäure nicht oxydirt werden können, und dass, wenn dieses geschehe, es nur durch den Gehalt an Wasser geschehe; dass die

sogenannte oxydirte Salzsäure mithin keinen Sauerstoff enthalte, und dass aus dieser Säure nur durch Mitwirkung des Wasserstoffs oder irgend eines wasserhaltigen Körpers gemeine Salzsäure entstehe. Sie folgerten daraus, dass man die sogenannte oxydirte Salzsäure für einen einfachen Stoff halten könne, und zeigten, dass alle chemischen Verhältnisse derselben auch aus dieser Ansicht sich entwickeln lassen. HUMEY DAVY, der schon im Jahre 1808 sehr merkwürdige Versuche über die Salzsäure angestellt und gleichfalls gefunden hatte, dass aus der oxydirten Salzsäure und aus trocknen salzsauren Salzen die Salzsäure nicht anders erhalten werden könne, als wenn Wasser oder die Bestandtheile desselben anwesend seien, setzte im Jahre 1810 seine wichtigen Arbeiten fort, und kann als der eigentliche Schöpfer der Chlortheorie angesehen werden. Mit entschiedener Gewissheit erklärte er die bisher sogenannte oxydirte Salzsäure für einen elementaren Stoff, den er nach der gelbgrünlichen Farbe desselben in Gasform Chlorine (von $\chi\lambda\omega\rho\varsigma$) nannte und welcher mit dem Wasserstoffe die Salzsäure bildet, daher diese denn auch den Namen Chlorwasserstoffsäure erhielt.

Die Chlorwasserstoffsäure kommt natürlich vor in den Dämpfen, die sich aus Vulkanen erheben, und geht aus diesen in nahe gelegene Bäche und Flüsse über, wie in den Essigfluss in Amerika, in welchem sie sich neben freier Schwefelsäure findet. Im reinen Zustande kann sie nur künstlich dargestellt werden.

Die Chlorwasserstoffsäure kann durch unmittelbare Vereinigung ihrer Elemente hervorgebracht werden. Die beiden Gase, Chlorgas und Wasserstoffgas, vereinigen sich zu gleichen Volumtheilen ohne Verdichtung. Im Dunkeln wirken sie nicht auf einander, die Vereinigung erfolgt aber bei gewöhnlicher Temperatur nur unter dem Einflusse des Lichts; im gewöhnlichen Tageslichte geschieht sie allmählig, im directen Sonnenlichte augenblicklich und unter Feuererscheinung. Eine mit gleichen Volumtheilen der Gase im Dunkeln gefüllte und verkorkte Flasche, aus dem Dunkeln in den Sonnenschein geworfen, explodirt in der Luft mit starkem Knall und Zertrümmerung der Flasche. Bei überschüssigem Chlor erfolgt die Explosion zuweilen schon im gewöhnlichen Tageslichte. Auf gleiche Weise wirkt das Licht des indianischen Weissfeuers und eines starken galvanischen Stromes. Unter rothem Lichte geht, nach SEEBECK, die Verbindung nicht vor sich, wohl aber unter blauem. Gleich dem Lichte wirkt eine Temperatur von 420° R. und der elektrische Funke. Die Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner durch die Einwirkung von Chlor auf die meisten Wasserstoffverbindungen, wie es fast alle organischen Substanzen sind, die daher durch Chlor in ihrer elementaren Zusammensetzung verändert werden, indem dieses jenen Wasserstoff entzieht, um sich damit zu verbinden. Am reichlichsten und gewöhnlichsten wird sie durch Schwefelsäure aus den Chlorverbindungen der wasserzersetzenden Metalle entwickelt, und da man seit den frühesten Zeiten, wie jetzt das Chlornatrium, das Kochsalz, auch schlechtweg Salz genannt, anwandte, so erhielt die aus dem Salze entwickelte Säure den auch jetzt noch sehr gebräuchlichen Namen Salzsäure.

Die Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von stechend und erstickend saurem Geruch und scharf saurem Geschmack. Lackmus wird davon stark geröthet. Spec. Gew. = 1,2545. Es ist nicht brennbar. Das Gas wird von Wasser in ungewöhnlich grosser Menge, unter starker Erhitzung desselben, und wenn es rein ist, so momentan absorbirt, dass ein damit angefülltes Gefäss, mit der Mündung in Wasser gebracht, von diesem so plötzlich angefüllt wird, als wenn es luftleer wäre. Der Versuch ist daher nur im kleineren Massstabe und mit starken Gefässen ausführbar, da z. B. eine grössere weitere Glocke durch den plötzlichen Stoss des umstürzenden Wassers zertrüm-

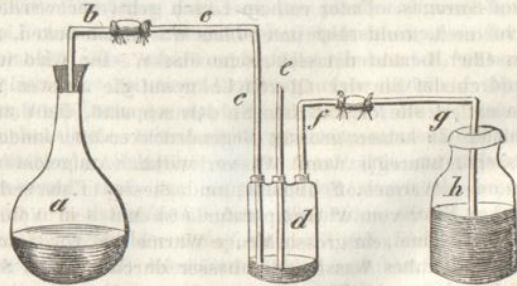
Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

mert werden könnte. Das Gas kann daher nur über trockenem Quecksilber aufgesammelt werden. Das Chlorwasserstoffsäuregas gehört zu den coërcibeln Gasen; unter einem Drucke von 40 Atmosphären condensirt es sich bei $+ 8^{\circ}\text{R}$. zu einem farblosen, höchst leicht beweglichen Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Kalium, Zink, Zinn, Eisen u. s. w. in Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzen dasselbe unter Abscheidung von $\frac{1}{2}$ Volum Wasserstoffgas und Bildung von Chlormetallen. Die Oxyde vieler Metalle, wenn sie in dem Gase erhitzt werden, bewirken gegenseitige Zersetzung, indem Wasser und Chlormetalle entstehen; Baryt- und Strontianerde werden darin schon bei gewöhnlicher Temperatur glühend.

Die wasserleere Chlorwasserstoffsäure ist $\text{HCl} = 455,132$ und besteht aus 97,76 Chlor und 2,24 Wasserstoff. Eine Auflösung dieser gasförmigen Säure in Wasser bildet die liquide Chlorwasserstoffsäure.

Unsere jetzige Pharmakopöe hat den früheren lateinischen Namen dieser Säure: *Acidum hydrochloricum* in *Acidum hydrochloratum* umgeändert, und diese letztere Benennung zugleich zu der officinellen erhoben, so dass die ältere, *Acidum muriaticum*, zurückgestellt worden ist. Es kann gewiss nur gebilligt werden, wenn ältere Namen, die dem jetzigen Stande der Wissenschaft nicht mehr entsprechen, allmählig in den Hintergrund gestellt und durch solche ersetzt werden, welche die chemische Beschaffenheit des Körpers nach unserer jetzigen Vorstellung anzeigen. Dieses gilt jedoch eigentlich nicht von dem hier gewählten Namen, denn nach der Wortbedeutung desselben müsste angenommen werden, dass die Säure durch gechlortes Wasser gebildet werde, wogegen sie in der Wirklichkeit gewasserstofftes Chlor ist, was durch die Benennung *Acidum chlorhydrogenatum* ausgedrückt wird, welche sich daher besser zur officinellen geeignet haben möchte, als die gewählte.

Zur Darstellung der officinellen Chlorwasserstoffsäure werden 30 Unzen trocknes Kochsalz mit 50 Unzen roher Schwefelsäure, die vorher mit 9 Unzen Wasser verdünnt worden, der Destillation unterworfen. Die Vorrichtung hierzu ist die von WÖHLER (Handwörterb. d. Chem. II, 252) angegebene. Der Kolben *a*



wird mittelst Caoutchouc oder mittelst einer durch den Kork, mit welchem der Kolben verschlossen wird, gesteckten, im rechten Winkel gebogenen Röhre *b* durch eine Caoutchoucröhre mit dem Gasleitungsrohre *cc* in Verbindung gebracht. Der abwärts gehende Schenkel *e* reicht bis fast auf den Boden einer mit 3 Oeffnungen versehenen Flasche *d*, in welche ein wenig Wasser eingegossen wird, so dass sowohl dieses Rohr als das in die mittelste Oeffnung der Flasche eingefügte an beiden Enden offene Rohr *e* nur eben in das Wasser intaucht. In die dritte Oeffnung der Flasche wird mittelst Kork wieder eine im rechten Winkel gebogene Röhre befestigt, um damit das Gasleitungsrohr *g* in Verbindung zu setzen,

durch welches das Gas endlich in die Flasche *h* gelangt, welche die zur Absorption des Gases erforderliche Quantität Wasser, nämlich gerade so viel als die angewandte Menge Kochsalz, hier also 30 Unzen, enthält.

Wenn Schwefelsäurehydrat mit getrocknetem Kochsalz in Berührung gebracht wird, so tritt sogleich stürmische Gasentwicklung ein, wenn aber die Säure in dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse mit Wasser verdünnt worden ist, so sieht man kaum einige Gasblasen sich erheben, so dass man mit völliger Mühe die luftdichte Verbindung mit dem übrigen Theile des Apparats bewirken kann. Wenn, wie andere Vorschriften angeben, das unverdünnte Schwefelsäurehydrat auf das Kochsalz gegossen werden soll, so kann dies nur nach und nach in kleinen Antheilen durch einen gebogenen Trichter, wie er bei *Acidum aceticum* abgebildet worden ist, geschehen. Bei Anwendung der nur mit wenigem Wasser verdünnten Schwefelsäure geht bei Anwendung von gelinder Wärme die allmähliche Gasentwicklung von Anfang bis zu Ende ruhig fort. Das ausströmende Chlorwasserstoffsäuregas ist aber mit der atmosphärischen Luft aus dem Apparate vermengt, diese wird nicht vom Wasser, in welches die Gasleitungsröhren eben hineinreichen, absorbiert, geht hindurch und bildet kleine Blasen, die auf der Oberfläche zerspringen. Um dieser durch das Chlorwasserstoffsäuregas verdrängten atmosphärischen Luft einen Ausgang zu gestatten, wird wenigstens im Anfange der Pfropfen in die letzte oder Aufnahme flasche *h* nicht luftdicht eingedrückt, was überhaupt nicht nothwendig ist, da das Chlorwasserstoffsäuregas mit so grosser Begierde von dem Wasser aufgenommen wird, dass nichts davon verloren geht, wenn für gehörige Abkühlung gesorgt ist. Allmählig vermindert sich die Menge der Luft, die aufsteigenden Blasen werden immer kleiner und verschwinden endlich ganz. Das mit Heftigkeit ausströmende Chlorwasserstoffsäuregas wird dann von dem Wasser mit einem klingenden Laute absorbiert, welche durch das Zusammenschlagen der Flüssigkeit bei der Absorption des Gases verursacht wird, und zugleich sieht man eine schwere Flüssigkeit in dicken Streifen unaufhörlich von der Mündung der Röhre herunter nach dem Boden der Flasche fließen, weil die jene Mündung berührenden Theile des Wassers in dem Verhältnisse, wie sie Chlorwasserstoffsäuregas aufnehmen, specifisch schwerer werden. Daher muss man auch nicht die Leitungsröhre tief in das Wasser einsenken, sondern nur die Oberfläche desselben berühren lassen, denn das Wasser wird immer zuerst an dem Boden und zuletzt an der Oberfläche gesättigt. Je weniger die Röhre in das Wasser taucht, desto leichter ist es, den Apparat dicht zu erhalten, weil das ausströmende Gas keinen grossen Gegendruck zu überwinden hat. Da aber das Chlorwasserstoffsäuregas vom Wasser wirklich aufgelöst wird, wobei es seinen gebundenen Wärmestoff abgibt, und dieses in so bedeutender Menge geschieht, dass Wasser von 0° Temperatur 46½ Mal sein Volum an Gas aufnimmt, hierbei also eine sehr grosse Menge Wärme frei wird, so muss die Aufnahme flasche durch kaltes Wasser oder besser durch Eis oder Schnee abgekühlt werden. Das Vermögen der Flüssigkeiten, Gase aufzunehmen, steigt im Allgemeinen mit Erniedrigung der Temperatur und fällt mit Erhöhung derselben. Je mehr also das Wasser in der Aufnahme flasche sich erwärmt, desto weniger kann es Chlorwasserstoffsäuregas aufnehmen, desto verdünnter, desto schwächer muss die flüssige Säure werden. Nur bei 0° Temperatur kann das Wasser die grösste Menge Chlorwasserstoffsäuregas, nämlich 46½ Mal sein Volumen, aufnehmen, nur bei 0° Temperatur kann die concentrirteste flüssige Säure bestehen; mit jedem Grade, um welchen die Temperatur steigt, vermindert sich das Vermögen der Flüssigkeit, das aufgenommene Gas aufgelöst zu erhalten, welches daher, nach Verhältniss, entweicht, von dem beständig in der Atmosphäre

aber vorhandenen Wassergase verdichtet und dadurch zu sichtbarem, einen weissen Rauch bildendem Chlorwasserstoffsäuredampf wird, wodurch die Säure die Eigenschaft erhält, an der Luft zu rauchen. Rauchende Chlorwasserstoffsäure, wie es gewöhnlich die im Handel vorkommende rohe Salzsäure ist, ist demnach eine solche, die bei einem niedrigeren Temperaturgrade als der gewöhnlichen Lufttemperatur mit Gas gesättigt worden ist und daher, dieser ausgesetzt, an der Luft einen Theil des Gases fahren lässt. Es ist demnach auch ersichtlich, dass eine bei der gewöhnlichen Temperatur, bei $42,5^{\circ}$ R., nicht rauchende Salzsäure in einem warmen Zimmer, bei etwa 45 bis 46° R., einen weissen Rauch aufsteigen lassen kann, ohne den Namen rauchende Salzsäure zu verdienen; es ist aber bei der Prüfung auf Ammoniak durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab hierauf Rücksicht zu nehmen.

Das Chlorwasserstoffsäuregas muss, ehe es in die Aufnahmeflasche *h* gelangt, durch eine kleine Schicht Wasser streichen, es muss gewaschen werden, um es von einer schon bei nicht hohen Wärmegraden flüchtigen Verbindung von Chlor und Eisen, die durch das Chlorwasserstoffsäuregas mit hinüber gerissen wird, zu befreien und welche die Säure eisenhaltig machen würde. Man erhält daher, auch bei vorsichtiger Destillation aus einem langhalsigen Kolben, in der Zwischenflasche eine stark rauchende, gelb gefärbte Salzsäure, die sich bei der Prüfung als eisenhaltig zu erkennen giebt.

Die in die mittelste Oeffnung der Zwischenflasche eingefügte, an beiden Enden offene Röhre hat den Zweck, zu verhüten, dass nicht, wenn die Entwicklung des Gases in dem Kolben aufhört und ein luftleerer Raum entstehen könnte, die in der Aufnahmeflasche enthaltene reine Säure durch den Druck der Luft in die Zwischenflasche getrieben werden kann, denn sobald in dieser ein luftleerer oder luftverdünnter Raum entsteht, welcher dem Drucke der atmosphärischen Luft in dem offenen Rohre nicht mehr den gehörigen Widerstand leisten kann, wird die äussere Luft durch die kleine Wasserschicht, in welche das untere Ende der Röhre eintaucht, in die Zwischenflasche eindringen und dadurch das Zurückfliessen der reinen Säure unmöglich machen, so dass man ohne Besorgniss den Apparat bis zur völligen Beendigung der Operation sich selbst überlassen kann.

Alle Fugen des Apparats müssen, bis auf die Aufnahmeflasche, luftdicht verschlossen sein, damit kein Chlorwasserstoffsäuregas entweichen könne, sondern Alles in die letzte Flasche gelange; weisse, um den Apparat sich erhebende Nebel lassen erkennen, dass nicht Alles luftdicht schliesse und wo. Zum Verkitten bedient man sich eines Kitts aus Thon und Leinölfirniss oder des von OENICKE angegebenen Kitts.

Man löst 4 Th. zerschnittenes Caoutchouc in 2 Th. Leinöl über gelindem Kohlenfeuer auf und knetet die Lösung mit 3 Th. oder mehr weissem Bolus so durch, dass daraus eine plastische Masse wird. Der Kitt hält sich ein Jahr lang, ohne weiter als auf der Oberfläche zu trocknen. Er wird etwas weicher in der Wärme, ist jedoch auch dann nicht weniger dicht machend.

Aus dem Chlornatrium, NaCl , wird durch Schwefelsäurehydrat, H_2SO_4 , dadurch Chlorwasserstoff entwickelt, dass die mächtige Schwefelsäure ein Bestreben hat, sich mit einer Base zu verbinden und hierdurch ein Zerfallen des Wassers in seine beiden Bestandtheile veranlasst, so dass der Sauerstoff desselben das Natrium aus dem Chlornatrium oxydirt, welches nun als Natriumoxyd sich mit der Schwefelsäure zu dem nicht flüchtigen, also bei der Destillation im Rückstände bleibenden schwefelsauren Natron vereinigt, wogegen Wasserstoff und Chlor, die gleichfalls, wie bereits oben angegeben, durch mächtige

gegenseitige Verwandtschaft zur Vereinigung hingetrieben werden, zu Chlorwasserstoff zusammentreten, welcher gasförmig entweicht. Aus $\text{NaCl} + \text{H}\ddot{\text{S}}$ entstehen $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{HCl}$.

Zur gegenseitigen Zersetzung würde auf 4 At. Chlornatrium, = 733, 4 At. Schwefelsäurehydrat, = 613, hinreichen, wenn nicht auch hier schon der bei *Acetum concentratum* erwähnte Umstand, dass das Natron mit der Schwefelsäure sich gern zu zweifach schwefelsaurem Natron, $\text{Na}\ddot{\text{S}} + \text{H}\ddot{\text{S}}$, verbindet, die Verdoppelung der Schwefelsäure auf 1226 nöthig machte, was genau dem von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse von 30 zu 50 entspricht.

Die reine flüssige Chlorwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach dem Grade der Stärke einen sauren Geruch oder weissen Rauch ausstösst und einen fressend sauren Geschmack hat. Nach E. DAVY enthält sie bei verschiedenem spec. Gew. und $5,76^{\circ}$ R. Temperatur in 100 Theilen folgende Mengen an wasserleerer Säure:

Spec. Gew.	Säure. Proc.	Spec. Gew.	Säure. Proc.
4,21	42,43	4,10	20,20
4,20	40,80	4,09	18,18
4,19	38,38	4,08	16,16
4,18	36,36	4,07	14,44
4,17	34,34	4,06	12,12
4,16	32,32	4,05	10,10
4,15	30,30	4,04	8,08
4,14	28,28	4,03	6,06
4,13	26,26	4,02	4,04
4,12	24,24	4,01	2,02
4,11	22,22		

Die gesättigte Säure siedet bei sehr niedriger Temperatur, indem Chlorwasserstoffsäuregas weggeht. Eine Säure von 4,19 spec. Gew. kocht bei $+ 48^{\circ}$ R.; der Siedepunkt erhöht sich beständig bis zu $+ 88^{\circ}$ R., wobei die Säure dann, mit 4,094 spec. Gew. und 49 Proc. Säuregehalt, unverändert überdestillirt. Eine Säure von geringerem Gehalte siedet bei niedrigerer Temperatur als 88° R., bis sich durch Entweichung einer wasserhaltigeren Säure ihr Gehalt wieder auf 49 Proc. erhöht hat. Die wasserzersetzenden Metalle werden von der Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, die Oxyde unter Bildung von Wasser und Chlormetallen aufgelöst. Auf organische Substanzen wirkt sie zerstörend wie die Schwefelsäure, wobei sie gleichfalls dieselben schwärzt, doch übt sie diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam, lässt man aber einen Tropfen einer solchen verdünnten Säure auf Leinen oder Baumwolle fallen und die Säure sich durch Verdampfung concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt.

Die rohe Salzsäure des Handels wird jetzt gewöhnlich in grosser Menge als Nebenproduct bei der Sodafabrication gewonnen, indem zur Gewinnung des schwefelsauren Natrons Kochsalz mit Schwefelsäure in grossen eisernen Cylindern destillirt wird, welche durch Röhren mit einem Systeme von WOOLF'schen Flaschen von Steingut, die Wasser enthalten, in Verbindung gesetzt werden. Diese rohe rauchende Säure ist gelb und verunreinigt durch Eisenchlorid, Chlor, Schwefelsäure und schweflige Säure, zuweilen auch durch arsenige Säure, Blei und Zinn. HERBERGER giebt an, auch Spuren von Jod gefunden zu haben. Dergleichen Verunreinigungen, die auch in dem officinellen Präparate vorkommen können, lassen sich durch Reagentien entdecken.

Eine gelbe Farbe der Säure kann zwar auch von organischen Substanzen, von Kork, Lutum u. dergl. herrühren, aber auch von Eisenchlorid. Zur Entdeckung des Eisens kann man sich hier nicht gut, wie überhaupt bei stark sauren Flüssigkeiten, des Blutlaugensalzes bedienen, weil das Reagens selbst allmählig zersetzt, aus dem Cyankalium durch Chlorwasserstoff Cyanwasserstoff gebildet und aus diesem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, so dass durch das Cyan ein Theil des Eisencyanürs aus dem Kaliumeisencyanür in Cyanid verwandelt wird, wodurch Berlinerblau entsteht, welches sich nach einiger Zeit auf dem Boden ablagert. Man übersättigt also einen Theil der Säure mit Ammoniak, es scheidet dann in der Ruhe Eisenoxydhydrat in braunen Flocken aus, die nach dem Abgiessen der Flüssigkeit durch Schwefelammonium schwarz gefärbt werden, oder blauschwarz durch Galläpfelaufguss. Chlor, dadurch in die Säure gebracht, dass die zur Destillation angewandte Schwefelsäure Salpetersäure enthalten hatte, ertheilt der Säure die Eigenschaft, von Blattgold nach einigen Stunden so viel aufzulösen, dass durch Zinnsalzlösung eine rothe Färbung, Goldpurpur, hervorgebracht wird. Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum als in Salpetersäure unlöslicher Schwerspath niedergeschlagen; waren beide Flüssigkeiten concentrirt, so entzieht die Säure dem Reagens das Lösungsmittel, welches zu Boden fällt, durch wenig Wasser aber wieder völlig klar aufgelöst wird. Schweflige Säure wird, wie bei der Essigsäure, durch Zinnsalz und etwas schwefelsaures Kupferoxyd erkannt an dem sich bildenden schwarzen Schwefelkupfer; oder man bringt in die gehörig verdünnte Salzsäure etwas reines Zink und leitet das sich entwickelnde Gas in eine Auflösung von Bleiessig, die etwa vorhandene schweflige Säure wird durch das Wasserstoffgas *in statu nascenti* in Wasser und Schwefelwasserstoffgas verwandelt, welches letztere den Bleiessig braun färbt. Es ist dies eine sehr empfindliche Prüfungsmethode. Selen, aus der Schwefelsäure in die Salzsäure übergegangen, setzt sich nach einigen Tagen als rothes Pulver ab. Chlorblei, dadurch in die Säure gebracht, dass in einigen Fabriken die Destillation in bleiernen Gefässen geschieht, setzt sich in der mit Wasser verdünnten Säure nach und nach in Krystallen ab und kann leicht als solches erkannt werden. Zinn wird durch Goldsolution erkannt. Arsen, von einer arsenikhaltigen Schwefelsäure herrührend, wird in der mit Wasser verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelarsen gefällt in dem MARSH'schen Apparate (s. *Arsenicum album*), in welchem man die zu prüfende Säure auf Zink wirken lässt, als Metallspiegel, und bei der Rectification über Kupferblech als weisser Niederschlag auf demselben erhalten, wobei nach REINSCHE eine völlig arsenfreie Säure gewonnen wird, indem das Chlorarsen sein Chlor an das Kupfer abtritt und das Arsen sich mit dem Kupfer zu Weisskupfer verbindet, welche beide im Rückstande bleiben. Salpetrige Säure, welche in der Salzsäure enthalten ist, färbt die concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul braun.

Die Chlorwasserstoffsäure wird sowohl innerlich als äusserlich in der Medicin angewandt. In der analytischen Chemie ist sie ein unentbehrliches Reagens. Die käufliche Säure findet in Künsten und Gewerben häufige Anwendung. Durch die Verwandtschaft des Chlors zum Eisen ist die Salzsäure sehr geeignet, Tintenflecke in Holz, Leinen u. s. w. zu vertilgen, nur muss die Säure nachher gut ausgewaschen werden.

Acidum hydrocyanatum. *Cyanwasserstoffsäure.*

(Acidum hydrocyanicum. Acidum borussicum. *Preussische Säure.*)

Nimm: In kleine Stücke zerbrochenes gelbes *Eisencyankalium* eine halbe Unze und zwei Scrupel, destillirtes Wasser zwei Unzen, höchstrectificirten Weingeist vier und eine halbe Unze, rectificirte Schwefelsäure eine halbe Unze und zwei Scrupel.

Dann werden sie in eine Glasflasche, wie oben angegeben worden ist, die zwölf Unzen Wasser fassen kann, hineingeschüttet. An die Mündung werde mittelst Gummi elasticum eine gläserne Röhre angefügt, die 2 bis 3 Linien weit, 2 Fuss lang und in einem Winkel von ungefähr 45° gebogen ist, und deren anderes Ende in eine Vorlage, die acht Unzen Wasser fassen kann, eingesenkt und mittelst Blase angefügt wird. Dann werde die Flasche in ein mit Wasser angefülltes Gefäß hineingesetzt, welches über eine angezündete Spirituslampe gestellt wird, und nun geschehe die Destillation in dem kochenden Wasser, unter guter Abkühlung der Vorlage, so lange als ein Tropfen übergeht. Es müssen fünf Unzen übergehen, und wenn etwas am Gewichte fehlt, so werde es durch Hinzufügung von destillirtem Wasser vollgemacht.

Bewahre sie in Gefäßen, die eine halbe Unze fassen und gut verschlossen werden, sehr vorsichtig auf.

Sie sei klar, farblos, von eigenthümlichem Geruche.

100 Theile dieser Säure geben 9,5 bis 10 Gran genau getrocknetes Cyansilber, welche zwei Granen wasserleerer Cyanwasserstoffsäure entsprechen.

DIESBACH und DIPPPEL entdeckten im Jahre 1704 zu Berlin das Berlinerblau, indem sie an dem mit thierischer Kohle durchgeglühten Kali die Eigenschaft bemerkten, mit Eisenaufösungen einen schönen blauen Niederschlag zu geben, welcher in Säuren unauflöslich und an Luft und Licht unveränderlich war. Das nach dem Orte der Entdeckung benannte Berlinerblau oder preussische Blau wurde bald an mehreren Orten fabrikmässig bereitet, und zwar anfänglich nur aus getrocknetem Blute, daher denn das damit geglühte Kali Blutlaugensalz genannt wurde. MACQUER fand 1752 zuerst, dass die Alkalien das Berlinerblau zersetzen, und BERGMAN stellte das blaufärbende Princip unter die Säuren. SCHEELE war aber der Erste, der 1782 diesen Gegenstand einer wissenschaftlichen Untersuchung unterwarf, und zeigte, dass das blaufärbende Princip von flüchtiger Natur und destillirbar sei. Er erforschte zugleich die Zusammensetzung desselben und gab in Folge seiner Untersuchungen an, dass diese Säure keinen Sauerstoff enthalte, dass vielmehr ihre Bestandtheile Ammoniak, Luftsäure und Phlogiston seien. BERTHOLLET bestätigte 1787 die Angabe SCHEELE's, dass diese Säure, welche in Deutschland Berlinerblausäure, in Frankreich *Acide prussique* genannt wurde, keinen Sauerstoff enthalte, fügte aber hinzu, dass sie aus Wasserstoff und Stickstoff fast in denselben Verhältnissen, in welchen beide das Ammoniak bilden, und aus Kohlenstoff bestehe. PROUST und v. ITTNER lehrten viele ihrer Verbindungen kennen. ITTNER stellte zuerst 1809 die wasser-

freie Blausäure dar, die er aus Cyanquecksilber und Salzsäure entwickelte, doch hielt er ihren Dampf für ein permanentes Gas. GAY-LUSSAC erhielt sie zuerst 1811 in tropfbar flüssiger Form, bestimmte 1815 ihre Bestandtheile auch quantitativ und entdeckte das Cyan. Schon C. L. BERTHOLLET hatte beim Zusammenbringen von Chlor mit Blausäure die Bildung einer besondern Materie bemerkt, die er für oxydirte Blausäure hielt. GAY-LUSSAC zeigte später, dass dieses Chlorcyan sei.

Das Radical der Blausäure, der Blaustoff, das Cyan, wird nicht allein, wie oben erwähnt worden, bei dem Glühen thierischer stickstoffhaltiger Körper gebildet, sondern auch bei anderen Operationen, als beim Durchtreiben des Ammoniakgases durch in einer Porzellanröhre stark glühende Kohlen, bei der Behandlung organischer Stoffe mit Salpetersäure, bei angemessener Temperatur und Concentration. Es findet sich aber auch schon häufig gebildet im Pflanzenreiche, nämlich in den Pflanzentheilen einiger Arten von dem Geschlechte *Prunus* und *Amygdalus*, als in den Blättern des *Prunus Lauro-Cerasus*, *P. Padus*, *Amygdalus persica*, in den Kernen von *Amygdalus communis amara*, *persica*, *Prunus armeniaca*, *domestica*, *Cerasus*, in den Blüten von *Prunus spinosa*, *P. Padus*, *Amygdalus persica*, in der Rinde von *Prunus Padus*, ja selbst in der Oberhaut der Aepfelkerne, nach GRASSMANN auch in der Wurzel von *Sorbus aucuparia*. Daher enthält auch das über jene Pflanzentheile abgezogene Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Oel.

Wenn getrocknete thierische Substanzen mit kohlen saurem Kali und Eisen so lange geglüht werden, bis alle flüchtigen Theile verjagt sind und keine blaue Flamme mehr sichtbar ist, so bildet sich aus dem Kohlenstoffe und Stickstoffe der thierischen Substanzen Cyan, um mit dem Kalium aus dem kohlen sauren Kali und dem Eisen zu Kaliumeisencyanür zusammenzutreten. (S. *Ferro-Kalium cyanatum flavum*.) Das auf diese Weise gebildete und an das Kalium gebundene Cyan kann nicht nur auf Eisen, wodurch Berlinerblau entsteht, sondern auch auf andere Metalle, Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Palladium, Kupfer, Zink; Kobalt, Nickel u. s. w. übertragen werden.

Wird Berlinerblau mit rothem Quecksilberoxyde in Berührung gebracht, so erfolgt unter Mitwirkung des Wassers und der Wärme eine gegenseitige Zersetzung, das Cyan aus dem Berlinerblau vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer in Wasser auflöslichen Verbindung, zu Cyan- oder Blaustoffquecksilber, wogegen der Sauerstoff von dem Quecksilberoxyde an das metallische Eisen tritt und dieses in unauflösliches Eisenoxyd umwandelt. Das in der Auflösung befindliche Cyanquecksilber kann durch Verdampfen in Krystallen dargestellt werden, kommt dann, als ein Haloidsalz, in seinen äussern Eigenschaften mit den Sauerstoffsalzen völlig überein und enthält dennoch keinen Sauerstoff. Wird nämlich Cyanquecksilber in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt, so werden Cyan und Quecksilber eben so getrennt, wie Sauerstoff und Quecksilber getrennt werden, wenn rothes Quecksilberoxyd der Hitze ausgesetzt wird; das Quecksilber nimmt Metallform an und das Cyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Das Cyangas ist farblos, hat einen starken, durchdringenden, schwer zu beschreibenden Geruch, der einen eigenen, stechenden Reiz im vordern Theile der Nase und ein eigenes Gefühl in den Augen hervorbringt. Es gehört zu den coercibeln Gasarten und wird bei einem Drucke von $3\frac{2}{3}$ — $\frac{1}{4}$ Atmosphären zu einem farblosen Liquidum condensirt, welches sich noch bei $-14,4^{\circ}$ R. flüssig erhält. Wasser nimmt davon $\frac{1}{2}$ Mal und Alkohol 23 Mal sein Volumen auf. Es ist auch in Aether und Terpenthinöl auflöslich. Es kann entzündet werden und brennt dann mit bläulicher mit Purpurroth gemengter Flamme.

Das Cyangas besteht aus einem Volum gasförmigen Kohlenstoffs und einem Volum Stickstoffgas, zu einem Volum condensirt; erhält die stöchiometrische Zahl $N\text{C} = \text{C}y = 327,276$ und besteht dem Gewichte nach aus 53,85 Stickstoff und 46,15 Kohlenstoff.

Das Cyan ist demnach zwar ein Zusammengesetztes, es verhält sich aber in Rücksicht der Verbindungen, die es eingeht, wie ein elementarer Stoff, und schliesst sich an die sogenannten Salzbilder, also an Fluor, Chlor, Brom und Jod an. Es verbindet sich zwar nicht unmittelbar mit den meisten Metallen, weil seine Affinitäten nur schwach sind, aber einmal mit ihnen vereinigt ist die Verbindung ein Salz. Wird Kalium in Cyangas erhitzt, so entzündet es sich und brennt, und die Verbindung ist Cyankalium, gleichwie das Product der Verbrennung des Kaliums in Chlorgas Chlorkalium ist. Beides sind im Wasser lösliche Salze, und das Cyanquecksilber, welches zur Darstellung des Cyans angewendet wird, hat so viel Aehnlichkeit mit den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers, dass man es lange Zeit auch für ein solches, nämlich für blausaures Quecksilberoxyd, gehalten hat. Diese Cyansalze verbinden sich meist mit einander zu Doppelsalzen, und vorzüglich hat das Eisencyanür die Eigenschaft, mit den Cyaniden der meisten bekannten Körper Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils in Wasser unauflöslich sind; dahin gehören das Kaliumeisencyanür (Cyaneisenkalium, blausaures Eisenkali, Blutlaugensalz), das Natriumeisencyanür (Cyaneisennatrium, blausaures Eisennatron), das Ammoniumeisencyanür (Cyaneisenammonium, blausaures Eisenammoniak) u. s. w.

Das Cyan verbindet sich ferner (ebenso wie das Chlor) mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, und beide Verbindungen sind Säuren, nämlich mit dem ersten bildet es Cyansäure, Knallsäure und Cyanursäure, und mit dem letzteren Cyanwasserstoffsäure, Blausäure; mit keinem von beiden kann es aber unmittelbar verbunden werden. Die Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff erfolgen nur unter Mitwirkung von Basen. Mit dem Wasserstoffe verbindet sich das Cyan weder durch Druck noch durch den elektrischen Funken; werden aber Cyanmetalle mit einer Säure behandelt, so oxydirt sich das Metall auf Kosten des Wassers und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoffe in dem Momente des Freiwerdens. Mit dem Schwefel verbindet sich das Cyan in mehreren Verhältnissen, und diese Verbindungen sind gleichfalls Salzbilder; die Verbindung des Schwefelcyans mit dem Wasserstoffe ist die Schwefelcyanwasserstoff- oder die Schwefelblausäure.

Die Blausäure ist also dem eben Vorgetragenen zufolge Cyanwasserstoffsäure, d. h. eine Verbindung des Cyans mit dem Wasserstoffe, welche sich wie eine Säure verhält. Die von SCHEELE befolgte Methode zur Darstellung derselben war nun folgende: 2 Theile recht fein zerriebenen Berlinerblaus werden mit 4 Th. rothen Quecksilberoxyds in 6 Th. Wasser in einem gläsernen Kölbchen unter stetem Umrühren so lange gekocht, bis die Mischung farblos ist. Das Quecksilber verbindet sich hierbei mit dem Cyan aus dem Berlinerblau zu dem im Wasser auflöslichen Cyanquecksilber, wogegen der Sauerstoff aus dem Quecksilberoxyde das Eisen in unauflösliches Eisenoxyd verwandelt. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste mit 2 Th. kochendem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt. Die erhaltene, das Cyanquecksilber aufgelöste enthaltende Flüssigkeit wird hierauf mit $4\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeilspäne und $\frac{2}{3}$ Schwefelsäure gemengt und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich ausscheidet. Damit hier die Schwefelsäure ihre Verwandtschaft zu dem Eisenoxydul befriedigen könne, wird ein Theil Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff die Eisenfeilspäne oxydulirt, dessen Wasserstoff hier aber nicht entweicht, wie sonst geschieht, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Eisen in

Berührung kommt, sondern wegen näherer Verwandtschaft zum Cyan das Cyanquecksilber zerlegt, das Quecksilber in metallischer Gestalt ausscheidet und sich mit dem Cyan zu Blausäure verbindet, welche durch Destillation aus der abgegossenen Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgeschieden, bis ein Viertel übergegangen ist und von der etwa mit übergegangenen Schwefelsäure durch Rectification über kohlen saurem Kalk befreit wird.

VAUQUELIN gab Anleitung, die Blausäure aus dem Cyanquecksilber dadurch zu bereiten, dass man in eine gesättigte Auflösung des Cyanquecksilbers so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Quecksilber gefällt ist; hierauf schafft man den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff mit etwas kohlen saurem Bleioxyd weg, klärt ab und giesst die Säure in mehrere Flaschchen.

Da nach diesen Methoden immer eine sehr wasserhaltige Blausäure erhalten wird, so schrieb GAY-LUSSAC zur Darstellung einer wasserfreien Blausäure vor, die aus überschüssigem Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure entwickelte Cyanwasserstoffsäure durch eine lange, mit Chlorcalcium und Marmor angefüllte Röhre zu treiben, und die wasserleere Säure in einem künstlich erkälteten Kolben zu verdichten. VAUQUELIN füllte eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber und leitete Schwefelwasserstoffgas darüber, wodurch Schwefelquecksilber und Cyanwasserstoffsäure gebildet wurden, welche durch Umgeben der Röhre mit warmem Wasser in eine erkälte Vorlage abdestillirt werden konnte. Am vortheilhaftesten ist aber die von GAUTIER angegebene und von WÖHLER (Handwörterbuch der Chemie II, 406) verbesserte Bereitungsweise. Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisen-cyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Th. dieses Salzes mit 3 Th. reinem kohlehaltigem kohlen saurem Kali (geglühtem Weinstein) und 4 Th. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm, und übergiesst sie in einem verschliessbaren, ganz anzufüllenden Gefässe mit etwa ihrer sechsfachen Gewichtsmenge Wasser. Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, giesst man die Lösung in eine Tubulatretorte, deren Hals durch eine Glasröhre mit einem zwischenkligen Rohre, von dem jeder Schenkel ungefähr 18 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weit ist, verbunden ist. Das Rohr ist mit kleinen Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums gefüllt, und nur der erste Schenkel enthält obenauf bis zur Höhe von $\frac{1}{3}$ kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium. Das Rohr befindet sich in einem hohen cylindrischen Gefässe, welches mit eiskaltem Wasser gefüllt ist. Der zweite Schenkel des Rohrs ist mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, deren absteigendes Ende in eine hohe und schmale Flasche reicht, die zur Aufnahme der Blausäure bestimmt und mit Eis oder Schnee, am besten aber mit einem Gemenge von Schnee und Kochsalz umgeben ist. In die Retorte wird dann durch den im Tubulus angebrachten Trichter nach und nach in kleinen Antheilen ein erkaltetes Gemisch von gleichen Antheilen Schwefelsäure und Wasser gegossen. Auf 2 Th. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 4 Th. concentrirte Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst ins Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure eingiessen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingiesst. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, so wird mittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder, in welchem das zwischenklige Rohr eingesenkt ist, entfernt und mit Wasser von 24 bis 28° R. angefüllt. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich verdichtete Säure verflüchtigt und in die zu ihrer Aufnahme bestimmte Flasche getrieben.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, tropf-

bare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bittern Mandeln ähnlichen Gerüche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bittern Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr spec. Gew. ist bei $+ 18^{\circ} \text{C.} = 44,4^{\circ} \text{R.}$ 0,6969. Bei $26,5^{\circ} \text{C.} = 21,2^{\circ} \text{R.}$ kocht sie. Bei $- 15^{\circ} \text{C.} = 42^{\circ} \text{R.}$ wird sie fest und krystallinisch. An der Luft verdunstet sie mit solcher Schnelligkeit, dass sie selbst bei $+ 20^{\circ} \text{C.} = 46^{\circ} \text{R.}$ eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Sie ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Die wasserfreie Blausäure ist an der Luft entzündlich, sie verbrennt mit rothen und gelben Flammen zu Kohlensäure, Wasser und Stickgas. Dieselben Producte bilden sich mit Explosion, wenn man in ein Gemisch von Cyanwasserstoffdampf und Sauerstoffgas einen elektrischen Funken gehen lässt. Sie ist sowohl in Gasgestalt als innerlich genommen eins der heftigsten Gifte, mit welchem man mit der grössten Vorsicht umgehen muss.

Wird die Blausäure der Wirkung der galvanischen Säule ausgesetzt, so entwickelt sich das Wasserstoffgas am negativen Pole; das Cyan wird nach DAVY am positiven Pole von dem Platin gebunden zu Cyanplatin. Demzufolge ist der Wasserstoff der positive, das Cyan der negative Bestandtheil der Cyanwasserstoffsäure; es ist also hiernach in der Cyanwasserstoffsäure nicht der Wasserstoff, sondern das Cyan als das säuernde Princip anzusehen. Die Blausäure wird nicht nur durch viele andere Stoffe, sondern auch von selbst zersetzt, wenn sie auch in vollkommen verschlossenen Gefässen, selbst durchaus vor dem Zutritte der Luft geschützt, z. B. in dem leeren Raume des Barometers, aufbewahrt wird. Die Zerlegung beginnt ziemlich schnell. GAY-LUSSAC führt an, dass sie zuweilen schon in Zeit von einer Stunde vor sich gehe, dass er sie zuweilen aber auch $1\frac{1}{2}$ Tage lang ohne eine Spur von Zersetzung habe aufbewahren können. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist unbekannt. Sie fängt damit an, dass sie eine röthlichbraune Farbe annimmt, die nach und nach dunkler wird, und dann setzt sie in Kurzem eine kohlenartige Masse ab, welche sowohl Wasser als Säuren stark färbt und nach Ammoniak riecht. Wenn die Flasche nicht gut verkorkt ist, so bleibt bald nur eine kohlenartige Masse zurück, welche dem Wasser keine Farbe mehr giebt, die aber eine eigene Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff in fester Gestalt ist. Die Säure wird dabei in Cyanammonium, welches verdunstet, bei Gegenwart von Wasser in ameisensaures Ammoniak und in den erwähnten kohlenartigen Körper zerlegt. Das Licht befördert die Zersetzung der Blausäure auf eine auffallende Weise.

Die Cyanwasserstoffsäure ist $\text{H} + \text{C}^2\text{N} = \text{HCy} = 339,76$ und besteht aus 44,220 Kohlenstoff, 52,107 Stickstoff, oder aus 96,327 Cyan und 3,673 Wasserstoff.

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt, und ihr metallisches Radical verbindet sich mit dem Cyan. Diese Verbindungen reagiren und schmecken alkalisch und auch nach Cyanwasserstoffsäure, und wenn das Radical Gelegenheit findet, sich auf Kosten der Luft oder durch Einwirkung auch der schwächsten Säuren auf Kosten des Wassers zu oxydiren, so werden diese Verbindungen auf mancherlei Weise zersetzt. Tritt jedoch zu diesen Verbindungen Eisen hinzu, so erhalten sie, d. h. die jetzt gebildeten Cyandoppelsalze, eine grosse Beständigkeit, so dass z. B. das Cyankalium leicht zersetzt wird, das Kaliumeisencyanür aber sehr beständig ist.

Da mehrere blausäurehaltige Substanzen als Heilmittel gebraucht werden, so hat man auch die Anwendung der reinen Blausäure in der Heilkunst versucht, die jedoch ihrer im höchsten Grade giftigen Eigenschaften wegen nur im verdünnten Zustande hierzu tauglich ist, und es wurde bald als das zweckmässigste

Mittel erkannt, die Blausäure aus dem Blutlaugensalze, dem blausauren Eisenkali, Kaliumeiscyanür zu gewinnen. Als Auflösungsmittel wurde von Einigen, wie von GIESE, das Wasser, von Andern, wie von v. ITTNER, der Weingeist vorgeschlagen, weil er fand, dass die in Alkohol aufgelöste Blausäure nicht so leicht dem Verderben ausgesetzt sei. Aus dem Blutlaugensalze wurde die Blausäure durch Schwefelsäure entwickelt, da aber hierdurch häufig das Destillat mit Schwefelsäure verunreinigt sich zeigte und also über Kreide rectificirt werden musste, wodurch die Stärke der Säure ungewiss wird, so schlug SCHRADER die nicht flüchtige Phosphorsäure vor, welche auch von der vorigen Pharmakopöe vorgeschrieben wurde. GEIGER und HESSE (Annal. d. Pharm. 1832. S. 318) haben jedoch gezeigt, dass bei vorsichtiger Regulirung der Temperatur eine reine und haltbare Blausäure auch mittelst der Schwefelsäure erhalten werde, wenn diese Säure in dem Verhältnisse von 3 oder wenigstens von 2 zu 4 Blutlaugensalz angewandt wird. Wirkt zu starkes Feuer, so bilden sich bei hinreichender Schwefelsäure, vorzüglich gegen Ende der Destillation, andere Producte, wie Ameisensäure und kohlen-saures Ammoniak, und wahrscheinlich scheidet sich auch Cyan aus, unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure. WACKENRODER (Pharm. Centr. Bl. 1842. S. 418 u. 482) erklärte sich deswegen gegen die Anwendung der Phosphorsäure, weil sie gerade dadurch, dass sie eine ameisensäurefreie Blausäure hervorbringt, ein Präparat liefert, welches nicht aufbewahrt werden kann, wogegen die mit Schwefelsäure bereitete Blausäure durch ihren auch noch so unbedeutenden Gehalt an Ameisensäure zu einem haltbaren Präparate wird. Auch unsere Pharmakopöe ist von der Phosphorsäure abgegangen und hat wieder die Anwendung der Schwefelsäure vorgeschrieben. Als Destillations-Apparat war von der vorigen Pharmakopöe ein mit einem Helme versehener Kolben angegeben, jetzt soll an die Oeffnung der gläsernen Flasche, wie bei *Acidum hydrochloratum*, mittelst Caoutchouc eine 2 Fuss lange, im Winkel von ungefähr 45° gebogene Röhre angefügt werden, durch welche die Destillationsproducte, aus Cyanwasserstoffsäure, Weingeist und Wasser bestehend, in die gut abzukühlende Vorlage geführt werden sollen, was hier etwas schwieriger geschehen wird, als bei *Acidum hydrochloratum*, wo allein ein gasförmiger Körper übergehen soll. Dass hier, wo zugleich Weingeist und Wasser mitübergehen sollen, die Anwendung eines Helmes nachtheilig sein könne, ist wenigstens nicht abzusehen. Auch wird Caoutchouc durch heisse Weingeistdämpfe allmählig erweicht. Die Destillation soll dann aus dem Wasserbade geschehen, wobei die destillirende Masse nicht voll eine Temperatur von 400° C. = 80° R. annehmen kann. Früher nahm man die Destillation gewöhnlich im Sandbade vor, und THAULOW (Pharm. Centr. Bl. 1844. 257) giebt in dieser Hinsicht an, dass erst bei 403,75 bis 405° C. = 83 bis 84° R., nachdem die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, die Blausäureentwicklung beginne. Auch WACKENRODER erhitzt das Sandbad durch eine untergesetzte Oellampe. Nach THAULOW liegt die Hauptursache der mangelnden Constanz im Gehalte des Destillats an Blausäure in der langsamen Destillation, wodurch die Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure befördert wird, indem bei Einwirkung einer starken Säure, wie es die Schwefelsäure ist, aus der Cyanwasserstoffsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers Ammoniak, oder richtiger Ammoniumoxyd und Ameisensäure sich bilden, von denen das erstere grösstentheils sich mit der Schwefelsäure verbindet, die Ameisensäure aber mit der unzersetzten Cyanwasserstoffsäure überdestillirt. Aus 1 At. Cyanwasserstoff, C²NH, und 4 At. Wasser, 4H O, entstehen: N H²O und C²H²O³, d. h. 1 At. Ammoniumoxyd und 1 At. Ameisensäure. Bei rascher Destillation erhält man nach THAULOW stets das Maximum an Blausäure. Diese ist sämmtlich überdestillirt, noch ehe der Inhalt in der Retorte dick wird.

Zur Zersetzung des Cyaneisenkaliums schreibt unsere Pharmakopöe eine gleiche Gewichtsmenge rectificirter Schwefelsäure vor. Das Cyaneisenkalium ist ein Doppelsalz, welches aus 2 At. Cyankalium und 4 At. Cyaneisen besteht, $2\text{K}\epsilon\gamma + \text{Fe}\epsilon\gamma$, mithin 3 At. von Metallen enthält, die durch Aufnahme von Sauerstoff zu Basen, nämlich zu 2 At. Kali und 4 At. Eisenoxydul, werden können. Da aber, wovon weiter unten, das Cyaneisen in diesem Doppelsalze durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird, ja selbst ein Theil des Cyankaliums unzersetzt bei dem Cyaneisen bleibt, so würden 2 At. Schwefelsäurehydrat mehr als hinreichend sein. Das Kali ist aber ebenso wie das Natron, ja wohl noch mehr als dieses, geneigt, 2 At. Schwefelsäure zu binden und sich mit denselben zu dem analogen Salze $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ zu vereinigen, so dass es räthlich ist, die 2 At. Schwefelsäurehydrat zu verdoppeln. 4 At. Cyaneisenkalium wiegt 2642, 4 At. Schwefelsäurehydrat aber 613. Von letzterem ist die 4fache Gewichtsmenge, also 2452, anzuwenden, so dass die von der Pharmakopöe vorgeschriebene gleiche Gewichtsmenge mehr als hinreichend ist, wenn auch die rectificirte Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser enthält, als zu ihrem Bestehen nöthig ist, und zwar um so mehr, als, wie bereits erwähnt, nicht die ganze Menge des Cyankaliums zersetzt werden kann. Doch ist der Ueberschuss an Schwefelsäure nicht nachtheilig, und ist, wie THAULOW gefunden hat, die Menge der Schwefelsäure auf das Resultat der Destillation ganz ohne Einfluss, wenn sie nur nicht weniger beträgt als $\frac{3}{4}$ Aequivalent auf jedes Aeq. Cyankalium.

Die Schwefelsäure soll mit 2 Unzen destillirtem Wasser und $\frac{1}{2}$ Unze höchstrectificirtem Weingeist verdünnt und dann 5 Unzen Flüssigkeit durch Destillation abgezogen werden, so dass das Destillat eine stark weingeisthaltende Flüssigkeit ist, weil erfahrungsgemäss in einer solchen die Cyanwasserstoffsäure viel besser der freiwilligen Zersetzung widersteht als in einer wässrigen Flüssigkeit, und sich daher längere Zeit aufbewahren lässt.

Die Cyanwasserstoffsäure, welche als Product der Destillation erhalten wird, ist nicht als solche in dem angewandten Cyaneisenkalium enthalten, sondern wird durch die wasserhaltige Schwefelsäure daraus entwickelt. Dies könnte in der ganzen Masse des Salzes auf die Weise erfolgen, dass sowohl das mit dem Cyan verbundene Kalium, als das Eisen den Sauerstoff des Wassers aufnehmen, um als Kali und Eisenoxydul sich mit der Schwefelsäure zu Salzen zu vereinigen, die bei der Destillation im Rückstande bleiben, wobei gleichzeitig das Cyan aus beiden Verbindungen mit dem Wasserstoffe des Wassers als flüchtige Cyanwasserstoffsäure überdestillirte. Aus $2\text{K}\epsilon\gamma + \text{Fe}\epsilon\gamma + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ könnten entstehen: $2\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{F}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + 3\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{e}}\gamma$. Indessen wird, wie bereits angeführt worden ist, das Cyaneisen aus dem Salze gar nicht durch die Schwefelsäure zersetzt, und es bleibt selbst $\frac{1}{4}$ von dem Cyankalium in dem Cyaneisen in chemischer Verbindung und dadurch gegen die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure geschützt zurück. Wenn das kalte Gemisch aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure allmählig erhitzt wird, so scheidet sich bei 48° R., noch ehe also die Destillation der Blausäure beginnt, ein grüner pulverförmiger Körper ab, der bei Anwendung der Schwefelsäure in grösserer oder geringerer Menge nach THAULOW von gleicher Beschaffenheit ist. Die Farbe desselben ist grün von Anfang bis zu Ende, wenn das Sediment gleich nach beendigter Destillation ausgewaschen wird, wie Scheel'sches Grün. Bleibt aber der Rückstand mit der sauren Flüssigkeit einige Zeit lang in Berührung, so geht die Farbe mit vielen Nüancirungen bis zum vollkommenen Berlinerblau über. Absorption von Sauerstoff ist nicht die Ursache, denn wenn das ausgewaschene trockne Sediment wieder mit Wasser angerührt und einige Tage lang an offener Luft hingestellt wird, so

bleibt die grüne Farbe unverändert; auch etwas aufgelöstes Cyankalium bringt darin keine Veränderung hervor, die aber sogleich eintritt, wenn etwas verdünnte Schwefelsäure zugemischt wird, selbst bei Ausschluss der Luft. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung hat THAULOW nicht finden können. Die grüne Farbe des Eisencyanürs scheint durch chemisch gebundenes Wasser bedingt zu sein, denn das völlig trockne Pulver giebt in steigender Temperatur langsam erhitzt Wasser aus und nimmt ein helles graulich gelbes Aussehen an. Das Wasser beträgt beinahe so viel, dass dessen Wasserstoff mit dem Cyan Cyanwasserstoffsäure bilden könnte. Auch die blaue Farbe des trocknen Berlinerblaus scheint durch chemisch gebundenes Wasser bedingt zu sein, ähnlich wie beim Kupferoxydhydrat, denn auch die Farbe des Berlinerblaus geht beim Erhitzen unter Verlust von Wasser in Blaugrün über. Das grüne Sediment ist aber nicht reines Eisencyanür, sondern es enthält, wie WACKENRODER gefunden und THAULOW bestätigt hat, Cyankalium, denn durch Hitze zerstört lässt es Kali erkennen. Nach THAULOW'S Versuchen bleibt $\frac{1}{4}$ Cyankalium beim Cyaneisen unzersetzt zurück, und nur $\frac{3}{4}$ des Cyankaliums geben ihr Cyan zur Bildung der Cyanwasserstoffsäure ab. Von den zu dem jedesmaligen Versuche angewandten 54 Gran Blutlaugensalz wurden im Durchschnitte 9,54 Gran Cyanwasserstoffsäure erhalten, entsprechend 9,13 Gran Cyan. 54 Gran Blutlaugensalz enthalten aber auf 48,926 Gran Kalium 42,696 Gran Cyan, wovon $\frac{3}{4}$ beträgt 9,522 Gran. Hiermit stimmen auch die Forderungen unserer Pharmakopöe überein. Da in 100 Th. Blutlaugensalz 37,4 Th. Cyan enthalten sind, so müssten aus den vorgeschriebenen $\frac{1}{2}$ Unze und 2 Scrupel = 280 Gran Salz 105,7 Cyan in dem Destillate enthalten sein. Es wird aber das Cyaneisen in dem Blutlaugensalze nicht zersetzt, sondern nur das Cyankalium. 100 Th. Cyankalium enthalten aber 24,93 Cyan, wonach in dem in 280 Gran Blutlaugensalz enthaltenen Cyankalium 68,8 Gran Cyan gebunden sind, welche sich in dem Destillationsproducte finden müssten. Das Destillationsproduct aus 280 Gran Blutlaugensalz soll 5 Unzen wiegen, und jede 100 Gran sollen 2 Gran wasserleerer Cyanwasserstoffsäure enthalten, was auf 5 Unzen, = 2400 Gran, 48 Gran ausmacht = 46,33 Cyan. In 280 Gran Blutlaugensalz sind aber 68,8 Gran Cyan enthalten, wovon $\frac{3}{4}$ betragen 51,6 Gran Cyan, so dass 5,27 Gran auf Verlust durch Zersetzung u. s. w. gerechnet sind. Wenn nichts verloren ginge, so müssten 100 Th. des gewonnenen Destillats 2,23 Gran wasserleerer Blausäure enthalten.

Die officinelle Cyanwasserstoffsäure hat den Namen *Acidum hydrocyanatum* erhalten, was geblausstofftes Wasser bedeutet, also nicht geeignet ist, Kenntniss von der wirklichen Zusammensetzung der Säure zu geben, wogegen der analog dem *Acidum chlorhydrogenatum* gebildete Name *Acidum cyanhydrogenatum* die Bestandtheile und zugleich anzeigen würde, dass das mit dem Wasserstoffe verbundene Element, das Cyan, der vorwaltende Bestandtheil ist, durch den die Eigenschaften der Säure vorzugsweise bedingt werden.

Die officinelle Blausäure ist eine klare, farblose, stark nach bitterm Mandeln und nach Weingeist riechende, höchst giftige Flüssigkeit, die sich in der Wärme leicht und vollständig verflüchtigt. Sie muss in kleinen Gläsern von höchstens $\frac{1}{2}$ Unze Inhalt, vor Luft und Licht sorgfältig geschützt, an einem kühlen Orte mit grosser Vorsicht aufbewahrt werden. Bei dem öfteren Oeffnen der Flasche zum Gebrauche in sehr kleinen Antheilen wird die Blausäure jedesmal mit neuen Quantitäten Luft in Berührung gebracht und ihre Zersetzung dadurch befördert. Um die Säure gegen das Licht zu schützen, ist es zweckmässig, dieselbe in schwarzen Gläsern aufzubewahren. Verunreinigt könnte die Säure sein durch Schwefelsäure, die durch salpetersauren Baryt gefällt wird, und durch die Bestandtheile des Salzes, welche beim Verdampfen der Säure in gelinder Wärme

zurückbleiben. Salzsäure könnte in dieselbe gekommen sein, wenn das angewandte Blutlaugensalz Chlorkalium enthielt. Uebersättigt man die Blausäure mit Ammoniak und dampft in gelinder Wärme ab, so geht das sehr flüchtige Cyanammonium mit den Wasserdämpfen davon, und das erst bei höheren Temperaturgraden flüchtige Chlorammonium bleibt im Rückstande. Ameisensäure, deren Bildung nicht wohl vermieden werden kann und deren Gegenwart in geringer Menge keinesweges nachtheilig ist, giebt sich durch ihre reducirenden Wirkungen zu erkennen, wozu man sich des Quecksilberoxydes bedient, welches dadurch zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Ammoniak, als Cyanammonium, entweder schon bei der Destillation in geringer Menge mitübergegangen, oder später durch Zersetzung der Säure entstanden, neben ameisen-saurem Ammoniak, wird erkannt, wenn man die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, wobei salpetersaures Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, aus der man das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure ausfällt, vom Chlorsilber abfiltrirt und die Flüssigkeit in gelinder Wärme abdampft; die Säuren und das Wasser gehen fort und das Ammoniak bleibt im Rückstande.

Wichtig ist es bei einem solchen energischen Arzneimittel, welches daher nur in ganz kleinen Gaben verordnet werden kann, dass es die geforderte Stärke besitze. Um nun die Säure hierauf zu prüfen, wählte man früher gewöhnlich die Methode, welche auch noch die vorige Pharmakopöe aufgenommen hatte, mit dem Cyan Berlinerblau zu bilden und das Gewicht desselben zu bestimmen. Hierzu muss die Säure mit ein wenig Aetzkalkflüssigkeit vermischt werden, so dass dieses etwas vorwaltet, um das Cyan an das Kalium zu binden, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoffe der Säure sich zu Wasser vereinigt. Wird dann eine an der Luft gestandene Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls, in der sich also etwas schwefelsaures Eisenoxyd gebildet hat, hinzugesetzt, so wird das Kalium beiden Oxyden den Sauerstoff entziehen, um als stärkere Base die Schwefelsäure aufzunehmen, wogegen das Cyan sich mit dem Eisen, und zwar in den zum Theil dem Eisenoxydul, zum Theil dem Eisenoxyd entsprechenden Verhältnissen verbindet, so dass nun eine Verbindung von Eisencyanür und Eisencyanid als Berlinerblau zu Boden fällt. Da aber Aetzkali im Ueberschusse zugesetzt worden war, so wird durch dieses freie Kali gleichzeitig auch Eisenoxyduloxyd von grüner Farbe ausgeschieden, welches sich dem erzeugten Berlinerblau beimischt und daher durch zugesetzte Salzsäure entfernt werden muss, worin das Berlinerblau unlöslich ist. Das erzeugte Berlinerblau aus 100 Gran Säure sollte 4 Gran wiegen, welche 2,25 Gran Cyan entsprechen. Indessen gewährt diese Methode keine genauen Resultate. Dasselbe gilt auch von der Methode, die Blausäure mit einer gewogenen Menge Quecksilberoxyd zu schüttern, und, indem das Unaufgelöstgebliebene dem Gewichte nach bestimmt wird, aus dem Aufgelösten die Menge des Cyans zu berechnen. Quecksilberoxyd und Cyanwasserstoff bilden nämlich Wasser und Cyanquecksilber, welches als ein leicht lösliches Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Da das Quecksilberoxyd durch die beigemischte Ameisensäure zu Metall reducirt wird, welches dem unzersetzt gebliebenen Quecksilberoxyde beigemischt bleibt, so kann das Resultat von dieser Prüfungsmethode kein genaues sein. Das einzig richtige Verfahren ist das zuerst von GORTIUS vorgeschlagene, nämlich das Cyan an Silber zu binden und aus dem Gewichte des Cyansilbers die Menge des Cyans zu berechnen. Bei der reinen Blausäure ist es hinreichend, eine genau abgewogene Menge derselben mit destillirtem Wasser zu verdünnen, eine Auflösung des neutralen salpetersauren Silberoxyds in geringem Ueberschusse hinzuzusetzen, das niedergefallene Cyansilber auf einem gewogenen oder tarirten Filtrum zu sammeln, auszuwaschen und scharf zu trocknen. Das gewogene Filtrum muss vorher bei dem-

selben Temperaturgrade anhaltend getrocknet worden sein, bei welchem nachher der auf demselben gesammelte Niederschlag getrocknet werden soll. Da dieses ohne Trockenapparat nicht gut auszuführen ist, so kann man das Filtrum durch ein Gegenfiltrum tariren, welche beide beim Trockner des Niederschlages derselben Temperatur ausgesetzt werden, und eine möglichst genaue Gewichtsbestimmung des gesammelten Niederschlages gestatten. Damit durch die im Papiere enthaltenen auflöslichen Substanzen kein Gewichtsunterschied herbeigeführt werde, steckt man das Gegenfiltrum zusammengefaltet neben das zur Aufnahme des Niederschlages bestimmte Filtrum, so dass beide Filtra auf gleiche Weise ausgewaschen werden. 100 Gran der officinellen Blausäure sollen 9,5 bis 10 Gran gut getrocknetes Cyansilber geben. 100 Gran Cyansilber enthalten 49,6 Gran Cyan, wonach also 10 Gran Salz 4,96 Gran Cyan enthalten, was genau 2 Gran Cyanwasserstoff entspricht. Bei Flüssigkeiten, welche zugleich organische Substanzen, wie flüchtiges Oel, enthalten, also bei Bittermandelwasser u. s. w., findet die salpetersaure Silbersolution, wie zuerst SCHRADER beobachtete, keine Anwendung, weil hier nur eine ganz unvollständige Fällung entsteht, sondern es muss, nach DÜFLOS's Vorgange, eine Auflösung des salpetersauren Silberoxyds in Ammoniak zugemischt und dann durch Salpetersäure das Cyansilber daraus gefällt werden.

Die Cyanwasserstoffsäure ist selbst in kleinen Gaben ein höchst gefährliches, schnell tödtendes Gift; sie erfordert also grosse Vorsicht bei der Aufbewahrung, wie bei der medicinischen Anwendung. Als Gegenmittel hat man zwar verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit empfohlen, indessen erfolgt gewöhnlich der Tod so schnell, dass jedes Gegenmittel zu spät kommen würde.

Bei einer Vergiftung durch Blausäure zeigt das Blut des todten Körpers eine auffallend dunkle Farbe, und bei der Section der Leiche ist der Geruch nach Blausäure mehr oder weniger deutlich zu erkennen. An dem Körper erscheinen schon einige Stunden nach dem Tode blaurothe Flecke an dem Rücken, den Schenkeln und an verschiedenen Theilen des Körpers, die bald grösser und stärker werden; die Nägel färben sich blau und der Körper geht bald in Fäulniss über. Um die Blausäure in solchen Fällen nachzuweisen, werden die Magencontenta, der Inhalt der dünnen Gedärme und wo sonst der Geruch Blausäure ankündigt, gesammelt, mit einem Zusatze von Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure, um das Cyan aus den etwa eingegangenen salzigen Verbindungen, z. B. mit Ammonium, zu trennen, der Destillation unterworfen und die Vorlage kühl gehalten. Ein Blausäuregehalt des Destillats wird sich schon mehr oder weniger deutlich durch den Geruch zu erkennen geben; um dieselbe aber mit Sicherheit nachzuweisen, setzt man ein Paar Tropfen Aetzkalkflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction hinzu, hierauf eine an der Luft gestandene Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, entfernt das durch das überschüssige Aetzkali gefällte Eisenoxyduloxyd durch im Ueberschusse zugefügte Salzsäure und sammelt das in der Ruhe am Boden sich absetzende Berlinerblau auf einem Filtrum, wodurch dann ein vollständiger Beweis von der Gegenwart der Blausäure gegeben ist. Das mit Aetzkali versetzte Destillat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu fällen, wie LASSAIGNE vorgeschlagen hat, ist weniger zu empfehlen. Der Niederschlag, der, wenn Blausäure vorhanden war, durch die zugetropfte Salzsäure nicht aufgelöst wird, ist Kupfercyanur, welches aber, als von weisser Farbe, nichts so entschieden Charakteristisches darbietet, wie es das Eisencyanürcyanid, das Berlinerblau, thut. Salpetersaures Silberoxyd eignet sich gleichfalls nicht zur Anwendung, weil das Destillat Chlorwasserstoffsäure enthalten kann. Durch das oben angegebene Verfahren konnte aus einer Leiche noch 42 Tage nach dem Tode die Blausäure nachgewiesen werden.

Acidum nitricum. *Salpetersäure.*

(Spiritus nitri acidus.)

Nimm: Gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali acht Pfund.

Schütte sie in eine gläserne Retorte und giesse auf

Rohe Schwefelsäure acht Pfund,

so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

Die Destillation geschehe bei zuerst gelinderer, gegen das Ende allmählig verstärkter Hitze, bis der Rückstand ruhig fliesst. In die überdestillirte Säure tröpfle salpetersaure Silberauflösung hinein so lange als sie davon trübe wird. Sie werde einige Tage hindurch bei Seite gestellt. Die klare decantirte (abgegossene) Flüssigkeit rectificire durch bis fast zur Trockne gehende Destillation und verdünne sie mit *destillirtem Wasser*, bis ihr spec. Gew. ist = 1,200.

Bewahre sie in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei klar, völlig farblos und frei von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Sie enthält in 100 Theilen 27,6 Theile wasserleerer Säure.

Acidum nitricum crudum. *Rohe Salpetersäure.*

(Spiritus nitri. Aqua fortis. Scheidewasser.)

Eine farblose oder gelbliche, ätzende Flüssigkeit, in der Wärme völlig flüchtig, ein wenig rauchend, ausser Salpetersäure bisweilen salpetrige Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, seltener auch Schwefelsäure enthaltend. Spec. Gew. = 1,250 bis 1,260. Wird in chemischen Fabriken aus salpetersaurem Kali oder Natron durch zugesetzte Schwefelsäure bereitet.

Acidum nitricum fumans. *Rauchende Salpetersäure.*(Spiritus nitri fumans. Acidum nitroso-nitricum. *Salpetrige Salpetersäure.*)

Nimm: Gepulvertes gereinigtes salpetersaures Kali vier Pfund.

Schütte sie in eine gläserne Retorte und giesse auf

Rohe Schwefelsäure zwei Pfund,

so dass die Retorte bis zur Hälfte angefüllt sei.

Mit der Retorte bringe eine Vorlage in Verbindung und setze zwischen den Hals der Retorte und der Vorlage eine Glasröhre von zwei Linien Durchmesser ein, durch welche das entwickelte Gas herausgehen kann. Nachdem die Fugen durch ein aus gepulvertem Leinsamen und Wasser bereitetes Lutum verschlossen worden, geschehe die Destillation, unter guter Abkühlung der Vorlage, bei zuerst gelinderer, gegen das Ende auf's Höchste verstärkter Hitze, so lange Säure überdestillirt.

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

Sie werde in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

Sie sei von pomeranzengelber Farbe, an der Luft einen rothen erstickenden Rauch atschauend, aufs Stärkste ätzend, von $\equiv 1,520$ bis $1,525$ spec. Gew., von Chlor aufs Höchste frei.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen bereits die Araber, wie GEBER, die wässrige Salpetersäure dargestellt zu haben. Nach Andern ist es RAYMUNDUS LULLUS, welcher im Anfange der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts zuerst die Salpetersäure aus dem Salpeter mit Hülfe des Thons darstellte. BASILIUS VALENTINUS verbesserte das Verfahren, indem er zur Austreibung der Salpetersäure Eisenvitriol anwandte. GLAUBER endlich lehrte in der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts durch Vitriolöl diese Säure im rauchenden Zustande darstellen, woher sie lange den Namen führte: GLAUBER'S rauchender Salpetergeist (*Spiritus nitri fumans Glauberi*). Die Feststellung der richtigen Verhältnisse von Vitriolöl zum Salpeter, sowie die Darstellung einer reinen Salpetersäure erforschten VAUQUELIN, LICHTENBERG (Berl. Jahrb. 1800. S. 30 und 1803. S. 404), SUERSEN (BUCHHOLZ'S Almanach. 1806. S. 80). Im Jahre 1812 machte BUCHHOLZ (dessen Almanach. 1813. S. 444) die Bemerkung, dass sich bei Ausscheidung der Salpetersäure durch Nordhäuser Schwefelsäure eine grosse Menge Sauerstoffgas entwickle, worüber auch DÖBEREINER (Schw. Journ. VIII. S. 239 und TROMMSD. J. XXIII, 2. S. 49) Versuche anstellte.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen ist zu bemerken, dass zwar schon PRIESTLEY bemerkt hatte, wie ein über Wasser befindliches Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrisiren abnehme und Säure erzeuge, jedoch lehrte erst CAVENDISH 1785 die Bestandtheile und die synthetische Bereitung der Salpetersäure kennen, indem er zeigte, dass feuchtes Sauerstoffgas und Stickstoffgas vollständig zu Salpetersäure vereinigt werden könnten. Diese Säure ist in neueren Zeiten von DAVY, DALTON, GAY-LUSSAC und Andern genau untersucht worden.

Die Salpetersäure kommt in der Natur niemals rein vor, sondern stets an Salzbasen gebunden. Sie bildet sich in der Natur im Grossen überall, wo ihre Bestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, veranlasst werden, in andern Verhältnissen, als in welchen sie die atmosphärische Luft constituiren, zusammenzutreten und mit dargebotenen alkalischen Substanzen in Verbindung zu treten (vergl. Kalinitricum). Solchergestalt an Basen gebunden, kommt sie auch in den Pflanzen vor. Künstlich wird die Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen erzeugt, wenn man durch eine in einer Glasröhre enthaltene feuchte Mischung von Sauerstoffgas und Stickstoffgas in gehörigen Verhältnissen (nämlich 5 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Stickstoff) elektrische Funken einige Stunden lang ununterbrochen hindurchschlagen lässt, in welchem Falle die entgegengesetzten Elektricitäten des Sauerstoffs und Stickstoffs durch das in dem Funken schon zur Ausgleichung gelangte Electricum gleichfalls zur Ausgleichung disponirt werden. Da aber der Stickstoff ebenso wie der Sauerstoff, nur in einem geringeren Grade, zu den negativ-elektrischen Stoffen gehört, mithin nur durch die überwiegende negative Elektricität des Sauerstoffs zur positiv-elektrischen Thätigkeit aufgeregt wird, so erfolgt, eben dieses geringen elektrischen Gegensatzes wegen, die Ausgleichung nur allmählig, und macht ein stundenlang fortgesetztes Durchschlagen des elektrischen Funkens durch die Gasmischung nothwendig, wogegen die heftige, mit Explosion erfolgende Verbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff auf einen starken elektrischen Gegensatz zwischen diesen beiden

Stoffen hindeutet. BERZELIUS giebt als Ursache, warum nicht die ganze Menge Stickgas auf einmal verbrennt, wie es bei dem Wasserstoffgas der Fall ist, sondern nur derjenige Theil, durch welchen der elektrische Funke durchgeht, an, dass das Stickstoffgas, wie alle andere brennbare Körper, eine höhere Temperatur zum Verbrennen erfordert. Da nun durch die Vereinigung des Stickstoffgases mit dem Sauerstoffgas die Temperatur wenig oder gar nicht erhöht wird, und nahegelegene Theile des Gasmengens also auch nicht dadurch erhitzt werden, so könne nur der Theil brennen, dessen Temperatur durch den Schlag des Funkens unmittelbar erhöht wird. Wenn wir aber weiter nach der Ursache fragen, warum hier eine so geringe Temperaturerhöhung entstehe, so kommen wir auf den geringen elektrischen Gegensatz zurück. Aus dem in Hinsicht des Sauerstoffs und Stickstoffs Angeführten scheint es auch erklärlich, nicht nur, warum die Salpetersäure so leicht wieder in die Bestandtheile zerfalle, sondern auch, warum das Product aus der Vereinigung zweier negativ-elektrischer Stoffe wieder ein so kräftig negativ-elektrischer Stoff, eine so starke Säure sei, wogegen das aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildete Wasser ein indifferentere Körper ist. Wenn dagegen Chlor und Wasserstoff in gleichen Raumtheilen sich zu der mächtigen Salzsäure vereinigen, so scheint der Grund hiervon nicht allein darin zu liegen, dass dort 2 Raumtheile Wasserstoff sich mit 4 Raumtheile Sauerstoff zu Wasser vereinigen, sondern auch in dem grossen specifischen Gewichte des negativ-elektrischen gasförmigen Chlors; denn wenn 100 Th. Wasser dem Gewichte nach 11,06 Wasserstoff enthalten gegen 88,94 Sauerstoff, so enthalten 100 Th. Chlorwasserstoffsäure nur 2,86 Wasserstoff gegen 97,14 Chlor; selbst das Wasserstoffhyperoxyd enthält noch in 100 Th. 5,873 Wasserstoff.

Dass die Salpetersäure aus den erwähnten beiden Gasarten bestehe, geht auch daraus hervor, dass sie, durch eine rothglühende Porzellanröhre getrieben, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas zersetzt wird.

Für praktische Zwecke indessen wird die Salpetersäure aus dem salpetersauren Kali durch Schwefelsäure ausgetrieben. Gewöhnlich geschieht dieses aber in Fabriken, in einigen durch Eisenvitriol, in Frankreich durch Thon, welcher, sowie besonders die in demselben enthaltene Kieselerde, gegen das Kali wie eine Säure sich verhält, und nur deswegen die Salpetersäure in der Hitze loszutrennen vermag, weil diese flüchtig, jene aber feuerbeständig ist, wogegen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft die Salpetersäure eine um Vieles mächtigere Säure ist. Wird Eisenvitriol angewandt, so entstehen durch Austausch der Basen schwefelsaures Kali und salpetersaures Eisenoxyd, welches letztere durch die Hitze zerlegt wird, indem die Salpetersäure überdestillirt und das Eisenoxyd nebst dem schwefelsauren Kali zurückbleibt. Wenn man Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters anwendet, so bleibt schwefelsaures Kali allein zurück. Wird hierbei nur so viel Schwefelsäure angewandt, dass mit dem Kali des Salpeters neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird, so erfolgt die Zersetzung des Salpeters nicht vollständig und zugleich, wegen des erforderlichen höheren Hitzegrades, unter partieller Zersetzung der Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoff, mag die Schwefelsäure mit wenig oder viel Wasser vermischt worden sein, wie MITSCHERLICH gezeigt hat. Statt des früher vorgeschriebenen Verhältnisses, auf 100 Th. Salpeter 48,6 Th. Schwefelsäure, müssen nach MITSCHERLICH auf 100 Th. Salpeter 97,2 Th. concentrirter Schwefelsäure genommen werden, damit das Kali als saures schwefelsaures Kali in der Retorte zurückbleibe; denn Salpeter und saures schwefelsaures Kali (welches letztere Salz sich auch dann zuerst bildet, wenn nur 48,6 Th. Schwefelsäure angewandt werden, so dass, nach geschehener Einwirkung, die Masse in der Retorte aus Salpetersäure, unzersetztem Salpeter und saurem schwefelsaurem

Kali besteht) fangen erst bei einer Temperatur von 176° R. an auf einander einzuwirken, und selbst in der Rothglühhitze ist die Zersetzung derselben nicht beendigt. Werden aber 97,2 Th. Schwefelsäure auf 400 Th. Salpeter gegeben, so erfolgt, bei vollständiger Zersetzung des Salpeters, das Ueberdestilliren der Salpetersäure leicht und schnell bei einer Temperatur von 430° C. = 404° R., wobei die Flüssigkeit in der Retorte ruhig kocht und gegen das Ende der Operation sich das saure schwefelsaure Kali absondert, welches nach beendigter Destillation wegen der Leichtauflöslichkeit im Wasser leicht aus der Retorte zu bringen ist. Nur im Anfange der Operation entwickeln sich, wenn der Salpeter etwas Kochsalz oder organische Materie enthält, rothe Dämpfe; wechselt man, wenn sie aufgehört haben, die Vorlage, so ist die Salpetersäure, welche man nachher erhält, chemisch rein. Daher hat auch unsere Pharmakopöe gleiche Gewichtsmengen von salpetersaurem Kali und Schwefelsäure vorgeschrieben, was noch etwas mehr Schwefelsäure als 2 At. ($613 \times 2 = 1226$) auf 4 At. salpetersaures Kali (1266) ausmacht, indem 1266 Th. Salpetersäure nur 1226 Th. Schwefelsäure erfordern. Ist die Schwefelsäure unverdünnt angewendet worden, so hat die überdestillirte Salpetersäure ein spec. Gew. von 4,522 bei $+ 40^{\circ}$ R. und sie enthält dann nach MITSCHERLICH weniger Wasser, nämlich 13,83 Proc., als sie als Salpetersäurehydrat enthalten sollte; wird aber durch Erhitzen die salpetrige Säure ausgetrieben, so hat die Salpetersäure jetzt ein spec. Gew. von 4,521 und enthält nun das richtige Verhältniss von Wasser, nämlich 14,27 Proc.

Das concentrirteste Salpetersäurehydrat, $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} = 787,69$, bildet an der Luft einen weissen Rauch, indem ihr Dampf die Luftfeuchtigkeit condensirt, ähnlich wie es bei der wasserleeren Schwefelsäure der Fall ist. Bei einem spec. Gewichte von 4,522 kocht die Salpetersäure nach MITSCHERLICH bei $+ 68,8^{\circ}$ R. Wird sie überdestillirt, so erleidet sie durch den Einfluss der Hitze eine theilweise Zersetzung und man erhält ein stark gelb gefärbtes Destillat. Werden die Dämpfe der wasserhaltigen Säure durch eine bis zum anfangenden Rothglühen erhitzte Porzellanröhre getrieben, so wird ein grosser Theil der Säure in Sauerstoff und salpetrige Säure zersetzt; ist aber die Röhre bis zum Weissglühen erhitzt worden, so zerfällt die Säure, nach MITSCHERLICH, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas. Wird die Säure in den Sonnenschein gestellt, so färbt sie sich in zunehmendem Grade gelb, und beim Oeffnen des Gefässes wird etwas Sauerstoffgas mit Heftigkeit ausgestossen. Dies findet öfters schon nach einer Stunde statt. Durch einen grösseren Wassergehalt wird diese Zersetzbarkeit vermindert, und bei einer gewissen Verdünnung ist die Wirkung des Sonnenlichtes unmerklich. Die concentrirte Säure muss daher, wenn man sie farblos erhalten will, entweder im Dunkeln oder in einer mit einem undurchsichtigen Futteral umgebenen Flasche aufbewahrt werden. — Sie erstarrt erst bei ungefähr $- 40^{\circ}$ C. = $- 32^{\circ}$ R., eine wasserhaltigere Säure aber bei einem geringeren Kältegrade. Sie hat eine grosse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, welches sie, gleich der Schwefelsäure, in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft anzieht. Sie entzieht das Wasser den Auflösungen mehrerer ihrer Salze, so dass diese dadurch niedergeschlagen werden, was auch selbst mit solchen der Fall ist, die in Wasser sehr leicht auflöslich sind, wie z. B. salpetersaure Kalkerde und salpetersaures Kupferoxyd.

Nicht selten wird es für vortheilhafter gehalten, eine etwas verdünnte Säure durch Destillation zu bereiten, weil man dann eine Zersetzung der Säure nicht zu befürchten hat. Vermischt man die Schwefelsäure vorher mit ungefähr $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Salpeters, so erhält man eine Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 spec. Gew., die zum Gebrauche gewöhnlich noch verdünnt werden muss. Die Operation geht aber dann langsamer, weil das saure schwefelsaure Kali die

verdünnte Säure stärker zurückhält, als die concentrirte, und die Masse befindet sich in einem fortwährenden und spritzenden Kochen, so dass die Säure nachher umdestillirt werden muss, um sie von dem mechanisch mitübergeführten sauren schwefelsauren Kali zu befreien. Um den Hals der Retorte, und dadurch das spätere Destillat, nicht durch die anzuwendende Schwefelsäure zu verunreinigen, muss dieselbe durch den im rechten Winkel gebogenen langen Glastrichter (siehe *Acetum concentratum*) eingegossen werden, wenn nicht eine Tubulat-Retorte zu Gebote stehen sollte.

Zur Bereitung der käuflichen Salpetersäure, des Scheidewassers, wird jetzt ziemlich häufig in chemischen Fabriken das natürlich vorkommende salpetersaure Natron, der Chilialpeter (siehe *Natrum nitricum*) benutzt. Dieses Salz hat aber einen sehr bedeutenden Gehalt an Chlornatrium, so dass es davon erst durch Umkrystallisiren befreit werden muss. Es enthält aber auch grösstentheils Jodverbindungen, nämlich Jodnatrium und jodsäures Natron, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure gleichfalls zersetzt werden, so dass Jodwasserstoffsäure und Jodsauerstoffsäure ausgeschieden werden, welche sich wieder gegenseitig in Wasser und Jod zersetzen, welches letztere zum Theil als solches mitüberdestillirt, zum Theil von der Salpetersäure wieder zu Jodsäure oxydirt wird; jodhaltige bräunliche Salpetersäure entfärbt sich beim Stehen allmählig durch Oxydation des Jods. Die ersten Antheile des Destillats enthalten das freie Jod, und werden diese besonders aufgefangen, so geht in die gewechselte Vorlage nun eine jodfreie Salpetersäure über, bis die Masse in der Retorte dicker wird, wobei nun wieder Jod durch Zersetzung der Jodsäure erscheint; in der dicken Masse lässt sich durch Reduction mittelst schwefliger Säure die Jodsäure leicht nachweisen. Nur durch Behandlung mit salpetersaurer Silbersolution lässt sich eine jodhaltige Säure reinigen. WACKENRODER (Arch. d. Pharm. 1845. XLI, 159) erklärt es daher auch für zweckmässiger, das salpetersaure Kali anzuwenden, aus dem sich, nach dem von ihm beschriebenen Verfahren, seiner Angabe zufolge, auch wenn es nicht ganz frei von Chlorkalium sein sollte, selbst durch eine arsenikhaltige Schwefelsäure eine reine Salpetersäure darstellen lässt.

Um die dem Destillate beigemischte Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, hat ANTHON vorgeschlagen, die Säure in einem Sandbade so lange zu erhitzen, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe mit Silbersolution keine Trübung mehr giebt; die Chlorwasserstoffsäure wird nämlich durch die Salpetersäure zersetzt und das Chlor entweicht. Auch durch fractionirte Destillation lassen sich Chlorwasserstoffsäure und salpetrige Säure entfernen; wird, sobald Retorte und Vorlage nicht mehr gelb gefärbt erscheinen, die Vorlage gewechselt, so ist die dann überdestillirende Säure fast ganz frei von Salzsäure. Sicherer aber ist es, wie auch unsere Pharmakopöe vorschreibt, die Chlorwasserstoffsäure, davon herrührend, dass das zur Bereitung der Salpetersäure angewandte salpetersaure Alkali nicht frei war von Chlorkalium oder Chlornatrium durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd auszuscheiden, wobei der Sauerstoff des Silberoxyds und der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure Wasser bilden, Silber und Chlor aber sich zu dem auch in Salpetersäure unauflöslichen Chlorsilber vereinigen. Bei der concentrirtesten Salpetersäure, wie sie unsere Pharmakopöe zu destilliren vorschreibt, muss die Silbersolution gehörig verdünnt sein, damit dem Salze nicht durch die Säure das Wasser entzogen und es unzersetzt gefällt werde. Das abgelagerte Chlorsilber wird sogleich reducirt (siehe *Argentum nitricum*). Bei der Rectification der Säure bleibt das im Ueberschusse zugesetzte salpetersaure Silberoxyd im Rückstande. Sollte das Destillat bei der Prüfung mit salpetersaurem Baryt sich auch durch Schwefelsäure verunreinigt zeigen, so muss, nachdem der erste Niederschlag, das Chlorsilber, abgeschieden

worden, die Schwefelsäure durch das angegebene Barytsalz völlig ausgefällt und der Niederschlag wieder durch Absetzenlassen und Abgiessen abgesondert werden, ehe man rectificirt.

Das erste Salpetersäurehydrat mit 4 At. Wasser, ohne welches die Salpetersäure weder sich bilden noch bestehen kann, hat das grösste spec. Gewicht, und in dem Verhältnisse, wie das Wasser zunimmt, wird das spezifische Gewicht geringer, so dass durch das letztere die Stärke der Säure angezeigt wird, worüber URE folgende Tabelle geliefert hat, bei der jedoch, wie auch bei der nächstfolgenden, zu bemerken ist, dass zu ihrer Aufstellung reine Salpetersäure angewandt wurde, und dass, wenn man nach ihr den Werth der im Handel vorkommenden Salpetersäure bestimmen will, die Gegenwart von salpetriger Säure und von Salzsäure veranlassen kann, die geprüfte Säure für besser zu halten, als sie es wirklich ist.

Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.	Spec. Gew.	Proc. an Säure.
4,5000	79,700	4,4489	59,775	4,2947	39,850	4,1403	49,925
4,4980	78,903	4,4447	58,978	4,2887	39,053	4,1345	49,123
4,4960	78,106	4,4407	58,181	4,2826	38,256	4,1286	48,334
4,4940	77,309	4,4065	57,348	4,2765	37,459	4,1227	47,534
4,4940	76,512	4,4023	56,587	4,2705	36,662	4,1168	46,737
4,4880	75,715	4,3978	55,709	4,2644	35,865	4,1109	45,940
4,4850	74,918	4,3945	54,993	4,2583	35,068	4,1051	45,143
4,4820	74,121	4,3882	54,196	4,2523	34,271	4,0993	44,346
4,4790	73,324	4,3833	53,399	4,2462	33,474	4,0935	43,549
4,4760	72,527	4,3783	52,602	4,2402	32,677	4,0878	42,752
4,4730	71,730	4,3732	51,805	4,2341	31,880	4,0821	41,955
4,4700	70,933	4,3681	51,068	4,2277	31,083	4,0764	41,158
4,4670	70,136	4,3630	50,211	4,2212	30,286	4,0708	40,361
4,4640	69,339	4,3579	49,444	4,2148	29,488	4,0651	39,564
4,4600	68,542	4,3529	48,618	4,2084	28,692	4,0595	38,767
4,4570	67,745	4,3477	47,820	4,2019	27,895	4,0540	37,970
4,4530	66,948	4,3427	47,023	4,1958	27,098	4,0485	37,173
4,4500	66,155	4,3376	46,226	4,1895	26,301	4,0430	36,376
4,4460	65,354	4,3323	45,429	4,1833	25,504	4,0375	35,579
4,4424	64,557	4,3270	44,632	4,1770	24,707	4,0230	34,782
4,4385	63,760	4,3216	43,835	4,1709	23,910	4,0267	33,985
4,4346	62,963	4,3163	43,038	4,1648	23,113	4,0212	33,188
4,4306	62,166	4,3110	42,241	4,1587	22,316	4,0159	32,391
4,4269	61,369	4,3056	41,444	4,1526	21,519	4,0106	31,594
4,4228	60,572	4,3004	40,647	4,1465	20,722	4,0053	30,797

Die nächstfolgende berechnete Tabelle ist von WACKENRODER (a. a. O.) und SCHRÖN:

Vom spec. Gew.	Procente			Vom spec. Gew.	Procente		
	Al. Wasser	des Wassers	der absoluten Salpetersäure		Al. Wasser	des Wassers	der absoluten Salpetersäure
4,522	1	14,2	85,8	4,114	31	83,7	16,3
4,486	2	24,9	75,1	4,110	32	84,2	15,8
4,452	3	33,3	66,7	4,107	33	84,6	15,4
4,420	4	39,9	60,1	4,104	34	85,0	15,0
4,390	5	45,5	54,5	4,102	35	85,3	14,7
4,361	6	49,9	50,1	4,099	36	85,7	14,3
4,338	7	54,8	46,2	4,097	37	86,0	14,0
4,315	8	57,1	42,9	4,094	38	86,3	13,7
4,297	9	59,9	40,1	4,092	39	86,6	13,4
4,277	10	62,4	37,6	4,090	40	86,9	13,1
4,260	11	64,6	35,4	4,089	41	87,2	12,8
4,245	12	66,6	33,4	4,087	42	87,5	12,5
4,232	13	68,4	31,6	4,085	43	87,7	12,3
4,219	14	69,9	30,1	4,083	44	88,0	12,0
4,207	15	71,4	28,6	4,081	45	88,2	11,8
4,197	16	72,7	27,3	4,079	46	88,4	11,6
4,188	17	73,9	26,1	4,078	47	88,6	11,4
4,179	18	75,0	25,0	4,076	48	88,9	11,1
4,172	19	75,9	24,1	4,074	49	89,1	10,9
4,165	20	76,9	23,1	4,073	50	89,3	10,7
4,159	21	77,7	22,3	4,072	51	89,4	10,6
4,153	22	78,5	21,5	4,071	52	89,6	10,4
4,146	23	79,3	20,7	4,070	53	89,8	10,2
4,141	24	79,9	20,1	4,068	54	90,0	10,0
4,136	25	80,6	19,4	4,067	55	90,1	9,9
4,132	26	81,2	18,8	4,066	56	90,3	9,7
4,128	27	81,8	18,2	4,065	57	90,4	9,6
4,124	28	82,3	17,7	4,064	58	90,6	9,4
4,121	29	82,8	17,2	4,063	59	90,7	9,3
4,117	30	83,3	16,7	4,061	60	90,9	9,1

Die wasserleere Salpetersäure besteht aus 4 Aeq. oder 2 At. oder 2 Vol. Stickstoff und 5 Aeq., At. oder Vol. Sauerstoff, und erhält die Zahl $\text{NO}^5 = 675,25$. Ihr procentliches Verhältniss ist 25,06 Stickstoff und 74,04 Sauerstoff.

Die Salpetersäure gehört zu den stärksten Säuren und folgt in dieser Hinsicht gleich nach der Schwefelsäure. Die Leichtigkeit, mit der sie einen Theil ihres Sauerstoffs abgibt, macht sie zu einem der geeignetsten und gewöhnlichsten Mittel, um auf nassem Wege andere Körper, wie Phosphor, Metalle u. s. w., zu oxydiren, was von der concentrirten Säure bisweilen selbst unter Feuerscheinung geschehen kann. Dabei wird sie in den meisten Fällen zu Stickstoffoxydgas reducirt, welches unter Brausen gasförmig entweicht, jedoch, wenn die Operation bei Zutritt der Luft geschieht, aus dieser sogleich Sauerstoff aufnimmt, sich wieder höher oxydirt und ein röthes Gas bildet, mit welchem sich der Apparat anfüllt. Im Allgemeinen oxydirt eine Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, viel leichter andere Körper, als eine durch Kochen davon befreite. In einer so gereinigten Salpetersäure beginnt die Oxydation sehr schwierig und sie bedarf hierzu oft der Unterstützung durch Wärme; hat aber die Oxydation einmal begonnen, so fährt sie nachher auch in niedrigeren Tem-

peraturen fort. Ferner hat aber auch der ungleiche Concentrationsgrad der Säure einen grossen Einfluss, und eine concentrirtere Säure ist oft ganz ohne Wirkung, wo eine verdünnte lebhaft einwirkt. Dies findet immer dann statt, wenn ihre Verbindung mit dem neugebildeten Oxyd in der concentrirten Säure unlöslich, aber in der verdünnten auflöslich ist. So löst verdünnte Salpetersäure Blei mit Leichtigkeit auf, weil salpetersaures Bleioxyd in der verdünnten Säure auflöslich ist; die concentrirte Salpetersäure greift es dagegen nicht an, weil das Bleisalz darin unlöslich ist. Aus demselben Grunde zersetzt höchst concentrirte Salpetersäure nicht kohlensaure Baryterde oder wasserfreies kohlensaures Natron, weil salpetersaure Baryterde und salpetersaures Natron darin unlöslich sind. Eisen- oder Zinnspäne kann man mit der Säure von 4,522 kochen, ohne dass diese Metalle angegriffen werden. Zink dagegen wird äusserst heftig davon oxydirt. Von einer verdünnten Salpetersäure wird Eisen so heftig oxydirt, dass beim Aufgiessen einer gewissen geringen Menge Säure auf Eisenfeilspäne die Masse nach einigen Augenblicken glühend wird. Eine glühende Kohle auf die höchst concentrirte Säure geworfen, verbrennt auf ihre Kosten mit vermehrtem Glanze. Verdünnte Salpetersäure greift die meisten nicht oxydirten Körper schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an. Andere, wie z. B. Kohle und Schwefel, werden erst im Kochen davon oxydirt. Meistens entweicht dabei das Stickstoffoxydgas unter Aufbrausen, in höchst seltenen Fällen wird jedoch die Salpetersäure nur bis zur salpetrigen Säure desoxydirt, welche in der Flüssigkeit bleibt, so dass dann keine Gasentwicklung stattfindet, z. B. wenn Silber und Palladium in der Kälte in der Säure aufgelöst werden. — Von denjenigen Körpern, die bei der Auflösung in verdünnten Säuren Wasserstoffgas entwickeln, wird die Salpetersäure so zersetzt, dass sich theils ein Gemenge von Stickstoffoxydulgas und Stickstoffoxydgas entwickelt, theils so, dass zugleich Salpetersäure und Wasser in einem solchen gegenseitigen Verhältnisse zersetzt werden, dass sich der Stickstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Wassers zu Ammoniak verbindet, welches mit einer gewissen Menge Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Aus diesem Grunde bildet sich in vielen Fällen Ammoniak bei Behandlung von Körpern mit Salpetersäure; wiewohl diese Bildung nicht eher zu bemerken ist, als bis man das Ammoniak aufsucht. Löst man Zink in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so entsteht zugleich salpetersaures Ammoniak, weil dann das Zink nicht allein der Salpetersäure, sondern, wie auch sonst, zugleich dem Wasser den Sauerstoff entzieht, dessen Wasserstoff mit dem Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak zusammentreten, und gleichzeitig Stickstoffoxydulgas; bei der Oxydation von Zinn durch sehr verdünnte Salpetersäure erhält man dasselbe Salz und Stickstoffoxydgas, und endlich bei der Auflösung von Eisen in einer sehr verdünnten, von salpetriger Säure freien Salpetersäure entwickelt sich kein Gas, sondern das Eisen oxydirt sich zu Oxydul auf gemeinschaftliche Kosten der Säure und des Wassers in einem solchen Verhältnisse, dass sich ein Doppelsalz von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxydul bildet. Das Eisen löst sich dabei; dem Anscheine nach, wie ein Salz im Wasser auf, und die Temperatur der Flüssigkeit erhöht sich. Ist die Säure concentrirter oder die Temperatur nahe $+ 400^{\circ} \text{C.} = 80^{\circ} \text{R.}$, so entwickelt sich Stickstoffoxydgas, aber unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Eisenoxyd. — Organische Stoffe werden eben sowohl von der verdünnten als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letzteren werden sie grösstentheils in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, und verschiedene erhitzen sich damit bis zur Entzündung, z. B. wenn man $\frac{1}{5}$ Loth Sandelöl mit $\frac{1}{2}$ Loth rauchender Salpetersäure (siehe weiter unten) mischt, so entsteht unter starkem Aufbrausen

ein rother und dicker Rauch und die Masse geräth mit einer hohen und schönen Flamme in Brand; 4 Loth Terpentinöl mit $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich ebenfalls. Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Kohlensäure, Zuckersäure und Oxalsäure, bisweilen zugleich in eine Art Fett und in Blausäure, oder auch in verschiedene ganz eigenthümliche Gebilde, deren Kenntniss in die specielle Chemie gehört. Die meisten thierischen Körper werden davon gelb gefärbt. Man bedient sich auch wohl der Salpetersäure als eines Räucherungsmittels gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen. Man gebraucht zu diesem Zwecke feingeriebenen Salpeter und concentrirte Schwefelsäure, welche in einer Theetasse gelinde mit einander erhitzt werden.

Die Salpetersäure findet die ausgedehnteste Anwendung in der Chemie und Pharmacie, dann aber auch in Künsten und Gewerben.

Die officinelle Salpetersäure soll ein spec. Gew. von 1,200 haben, und demnach 27,6 Procent wasserleerer Säure enthalten. Sie darf nicht durch die Auflösung eines Barytsalzes, wodurch Schwefelsäure, noch durch salpetersaure Silbersolution getrübt und gefällt werden, wodurch Chlor oder Jod oder beides zusammen angezeigt wird; das gefällte Chlorsilber ist weiss und, nach Abscheidung von der Säure, leicht in Ammoniak auflöslich, woraus es durch Salpetersäure wieder gefällt wird, wogegen das Jodsilber von blässgelber Farbe und in Ammoniak unlöslich ist, demnach also zurückbleibt, wenn man das durch Silbersolution Ausgefällte mit Aetzammoniak behandelt. Eine jodhaltige Salpetersäure ist mehr oder weniger bräunlich gefärbt und wird erst nach langer Zeit durch die allmähliche Oxydation des Jods zu farbloser Jodsäure entfärbt. Setzt man zu solcher jodhaltiger Säure, nachdem man sie mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt hat, etwas Stärkekleister, so zeigt sich nach kurzer Zeit mehr oder weniger deutlich die bezeichnende blaue Färbung. Bleibt die Reaction aus, so kann noch Jodsäure vorhanden sein, aus der erst durch desoxydirende Substanzen das Jod frei gemacht werden muss, und zwar durch schweflige Säure. Man fügt also der obigen Mischung unter beständigem Umrühren tropfenweise schweflige Säure hinzu, bis sich eine violette oder blaue Färbung zu zeigen beginnt, wobei die schweflige Säure auf Kosten der Jodsäure sich zu Schwefelsäure oxydirt und das frei gewordene Jod auf das Stärkemehl reagirt. Wird zu viel schweflige Säure hinzugefügt, so wirkt diese, wie bekannt, entfärbend, und die blaue Färbung bleibt unbemerkt.

Wenn 100 Th. Salpeter (oder 4 At. = 4266,952) mit 48,6 Th., oder, wie unsere Pharmakopöe vorschreibt, mit 50 Th. concentrirter Schwefelsäure (oder mit 4 At. = 643,645) übergossen werden, so erfolgt die Destillation unter andern Erscheinungen, und das Product derselben ist die sogenannte rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*. Zur Bereitung derselben wird an den Hals der tubulirten Retorte, in welche man den Salpeter geschüttet hat, ein sehr geräumiger Kolben angekittet, welcher aber durch ein dünnes, in ein mit Wasser gefülltes Glas ausmündendes Glasröhrchen der nicht verdichteten Gasarten, welche sonst den Apparat zersprengen würden, einen Ausgang gestattet. Ist der Kitt aus Caoutchouc, Leinöl und Bolus (siehe *Acidum hydrochloratum*), oder aus Leinölfirnis und Bolus, oder auch aus gebranntem Gips und Mehlkleister, gehörig getrocknet, so wird die Schwefelsäure durch den Tubulus der Retorte auf den darin befindlichen Salpeter gegossen und gelindes Feuer gegeben. Bei beginnender Destillation erfüllt sich der Apparat mit einem blutrothen Dampfe, welcher dadurch entsteht, dass die Salpetersäure durch die Hitze zersetzt, Sauerstoffgas entwickelt und eine rothgefärbte Gasart gebildet wird, die weniger Sauer-

stoff enthält als die Salpetersäure, und die blitzähnliche Lichterscheinung, welche zuweilen den obern Theil der Retorte durchzuckt, ist wahrscheinlich eine elektrische Wiedervereinigung der beiden Gase zu Salpetersäure. Der vorgelegte Ballon muss während dessen mit Schnee oder kaltem Wasser stets kalt erhalten werden, denn die übergetriebenen Dämpfe setzen an diesen ihren Wärmestoff ab, wenn sie wieder die tropfbar flüssige Gestalt annehmen sollen, wogegen sie im entgegengesetzten Falle durch die Glasröhre entweichen würden. Je mehr man die Hitze verstärkt, desto mehr Salpetersäure wird zerlegt, so dass gegen den Schluss der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzgrad anwenden muss, das Gefäss [inwendig ganz undurchsichtig wird. Das Wasser, in welches die Glasröhre ausmündet, nimmt eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist mehr oder weniger gefärbt, gelb oder gelbroth, je nach dem verschiedenen Grade der Hitze, bei welcher sie destillirt worden ist. Der Raum über der Säure ist stets mit einem gelben oder gelbrothen Dampfe angefüllt, der sich beim Oeffnen des Gefässes in die Luft erhebt. Sie hat ein spec. Gew. von 4,50 bis 4,55. Wird die rauchende Säure in einer Retorte möglichst schnell bis zum Kochen erhitzt, so geht das rauchende Princip über und es bleibt die concentrirteste Salpetersäure farblos zurück; in dem Destillate, welches gleichfalls auch Salpetersäure enthält, bilden sich nach MITSCHERLICH bei -8° R. zwei Flüssigkeitsschichten von verschiedenem Gehalte an flüssiger und darin aufgelöster gasförmiger Säure und von verschiedenem specifischen Gewichte.

Der rothe Rauch, welcher sich bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure bildet, ist eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, als die Salpetersäure, die auch jetzt noch, wie früher, von BERZELIUS als salpetriche Säure, $\ddot{\text{N}}$, von ANDERN, wie auch von GMELIN, als Untersalpetersäure, $\ddot{\text{N}}$, bezeichnet wird. Wenn 4 Vol. Stickstoffoxydgas, N^2O^2 , und 4 Vol. Sauerstoffgas, O, bei gewöhnlicher Lufttemperatur über Quecksilber vermischt werden, so bildet sich ein dunkel gelblichrothes Gas, welches sich, stark abgekühlt, zu einer dunkelgrünen, bei -46° R. farblos werdenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet.

Dies ist salpetrige Säure, $\ddot{\text{N}}$. Wenn sich 4 Vol. Stickstoffoxydgas, N^2O^2 , und 2 Vol. Sauerstoffgas, O^2 , mit einander condensiren, so entsteht gleichfalls ein rother höchst flüchtiger Körper, der von Vielen als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs angesehen und mit dem Namen Untersalpetersäure, $\ddot{\text{N}}$, bezeichnet wird, der sich aber auch, doppelt genommen, als salpetriche Salpetersäure, $\ddot{\text{N}} + \ddot{\text{N}}$, oder, dreifach genommen, als eine Verbindung von 1 At. Stickstoffoxyd mit 2 At. Salpetersäure, als $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{N}}$, (analog dem schwefelsauren Stickstoffoxyd, $\ddot{\text{N}} + 2\ddot{\text{S}}$) betrachten lässt. Im ganz trocknen Zustande, und wenigstens bis auf -8° R. erkaltet, schießt dieser gasförmige Körper in durchsichtigen Prismen an, die aber, wenn die Gase nur die geringste Spur von Feuchtigkeit enthalten, in den flüssigen Zustand übergehen und eine Flüssigkeit bilden, die bei -20° C. = -46° R. hellgelb, selbst farblos erscheint, bei -8° R. gelb ist, dann orangegelb und bei gewöhnlicher Lufttemperatur roth wird; ihr spec. Gew. ist dann 4,454. Sie kann mit wenig Wasser vermischt werden, ohne dass sie sich zersetzt, aber durch mehr Wasser wird Stickstoffoxydgas daraus entwickelt, wobei sie ihre Farbe zu verändern anfängt. Nach dem Verhältnisse des zugesetzten Wassers wird sie rothgelb, gelb, grün und zuletzt schön blau, und durch noch mehr Wasser wird sie farblos. Bei jedem

Zusätze von Wasser entwickeln sich neue Portionen Stickstoffoxydgas, und wenn Wasser keine Gasentwicklung mehr hervorbringt, so kann durch Sand, Glaspulver oder andere pulverförmige, gegen die Flüssigkeit indifferente Körper noch etwas mehr ausgetrieben werden. Dieselbe rothe Flüssigkeit kann ziemlich rein erhalten werden, wenn man eine recht dunkelrothe rauchende Salpetersäure im Wasserbade in eine stark abgekühlte Vorlage überdestillirt, und die Destillation nicht so lange fortgesetzt wird, bis die in der Retorte zurückbleibende Säure farblos geworden ist. Hiernach ist die rauchende Salpetersäure als eine Salpetersäure zu betrachten, die mehr oder weniger Untersalpetersäure aufgelöst enthält, durch welche ihr Verhalten, namentlich beim Verdünnen mit Wasser, bedingt ist. Ob letztere aber als salzsaures Stickstoffoxyd oder als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs, als Untersalpetersäure, wie es meistens geschieht, betrachtet werden müsse, kann nur durch Darstellung eigenthümlicher untersalpetersaurer Salze entschieden werden. Alkalien und alkalische Erden wirken zersetzend und geben salpetersaure und salpetriche saure Salze; nur mit dem Bleioxyde giebt PELIGOT an ein basisches Salz, $\text{Pb}\ddot{\text{N}} + \text{Pb}\dot{\text{H}}$, dargestellt zu haben, was aber auch, doppelt genommen, $\text{Pb}\ddot{\text{N}} + \text{Pb}\ddot{\text{N}} + 2\text{Pb}\dot{\text{H}}$ sein könnte.

Wir haben also, nach der jetzt ziemlich allgemeinen Annahme, 3 Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche Säuren sind, nämlich die Salpetersäure, die Untersalpetersäure und die salpetriche Säure, in welchen 4 Aequ. Stickstoff mit 5, 4 und 3 Aeq. Sauerstoff verbunden sind, NO^5 , NO^4 , NO^3 , oder $\ddot{\text{N}}$, $\ddot{\text{N}}$, $\dot{\text{N}}$. Ausser diesen 3 Säuren giebt es noch 2 Oxyde, welche nicht zu den Säuren gehören, nämlich das Stickstoffoxyd und das Stickstoffoxydul, NO^2 und NO oder $\dot{\text{N}}$ und $\dot{\text{N}}$; beide sind gasförmige Körper, die aber durch Kälte und Druck zu Flüssigkeiten comprimirt werden können, also coërcible Gase sind; beide unterhalten das Verbrennen brennbarer Körper mit einem fast gleichen Glanze, wie das reine Sauerstoffgas, besonders das Stickstoffoxydulgas, welches letztere noch überdem die merkwürdige Eigenschaft hat, beim Einathmen eine Art Rausch hervorzubringen, woher es auch den Namen Lustgas erhalten hat. Das Stickstoffoxydgas ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, welche dem Stickstoffoxydulgase fehlt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft Sauerstoff aus derselben aufzunehmen und sich zu dem rothen Rauche der Untersalpetersäure oder der salpetriche Säure zu oxydiren.

* *Königswasser.* Aqua regis.

Wird durch Vermischen von 2 Th. starker Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure bereitet.

Beim Vermischen der beiden Säuren verändert sich sogleich das Ansehen der Flüssigkeit, die Farblosigkeit geht in Gelb über und sie nimmt, wenn die Säuren concentrirt waren, einen Geruch nach Chlor und salpetriche Säure an. Die gelbe Farbe rührt, wie man bisher allgemein annahm, sowohl von dem Chlor als von der salpetriche Säure her, welche beide eine gelbe und rothgelbe Farbe haben. Es erfolgt hier nämlich eine Zersetzung beider Säuren, und zwar, nach der bisherigen Annahme, dadurch, dass die Salpetersäure den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser oxydirt, wodurch Chlor frei, sie selbst aber zu salpetriche Säure desoxydirt wird. Das Chlor hat aber allein die Eigenschaft, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen, und davon hat diese gemischte Säure, welche durch ihren Gehalt an Chlor das Vermögen erlangt, Gold aufzulösen, den Namen Königswasser erhalten. Es ist einleuchtend, dass die beiden

Säuren in dem gehörigen Verhältnisse mit einander vermischt werden müssen, weil sonst eine oder die andere zum Theil unzersetzt bleibt und daher verloren geht. Die Zersetzung geht indessen nicht weiter, als bis die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, und es entwickelt sich kein Chlorgas, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt wird, wo dann die Zersetzung so lange vor sich geht, bis eine der Säuren völlig zersetzt ist. Dasselbe geschieht, wenn ein Metall in Königswasser gebracht wird; auch hier dauert die Auflösung des Metalls und die Zersetzung der Säuren so lange fort, bis entweder alles Metall in Chlormetall verwandelt, oder eine der Säuren zersetzt ist. Der Fortgang der Operation beruht hier darauf, dass sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht die Auflösung schneller vor sich, als in der Kälte.

Eine von dieser gewöhnlichen Ansicht abweichende Erklärung von dem eigenthümlichen Vorgange hat BAUDRIMONT (Pharm. C. Bl. 4844. 64 u. Annal. der Chem. u. Pharm. 4846. LIX, 87) veröffentlicht. Nach ihm entwickelt sich, wenn 2 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure bis 68,8° R. erhitzt werden; ein rothes Gas, welches in sehr stark erkälten Röhren zu einer dunkelrothen Flüssigkeit condensirt wird, die bei $-5,76^{\circ}$ R. kocht und die BAUDRIMONT Chlorsalpetersäure nennt. Dieses Gas greift Gold und Platin an; mit Metalloxyden verbindet es sich nicht direct, sondern nur unter Mitwirkung von Wasser, wobei ein Gemenge von Chlorür und salpetersaurem Salze entsteht. Seine Zusammensetzung ist $\text{NO}^3\text{Cl}^2 = 1360$; 12,6 Stickstoff, 22,4 Sauerstoff und 65,0 Chlor. Die Säure entspricht also der Salpetersäure, in welcher aber 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind.

Acidum phosphoricum. *Phosphorsäure.*

Nimm: *Salpetersäure vier und zwanzig Unzen,*
Phosphor zwei Unzen.

Sie werden in eine hinreichend geräumige, mit einer Vorlage lose verbundene tubulirte Glasretorte geschüttet und im Sandbade gelinde erwärmt, bis der Phosphor vollkommen aufgelöst ist, wobei man das Ueberdestillirte von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückschüttet. Hiernach werde die Flüssigkeit in eine Porzellanschale ausgegossen und bis auf sechs bis sieben Unzen Rückstand abgedampft, oder bis weder durch den Geruch noch mittelst eines mit Aetzammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstabes Salpeterdämpfe erkannt werden können. Dann werden *vier und zwanzig Unzen Schwefelwasserstoffwasser* hinzugefügt, damit das etwa beigemischte Arsenik abgeschieden werde. Die Flüssigkeit werde einige Tage hindurch an einem lauwarmen Orte hingestellt, filtrirt und im Sandbade abgedampft, bis alles Schwefelwasserstoffgas aufgetrieben sein wird. Sie werde mit *destillirtem Wasser* verdünnt bis zum spec. Gew. = 1,130 und filtrirt.

Sie sei farblos, von Arsenik, Salpetersäure und Schwefelsäure völlig frei.

Sie enthält in 100 Theilen 16 Theile wasserleerer Säure.

Die Entdeckung und Darstellung des Phosphors im Jahre 1669 aus den im

Harne enthaltenen phosphorsauren Salzen gab bald Gelegenheit, diese Säure auch in andern Substanzen zu entdecken. BOYLE scheint schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die durchs Verbrennen des Phosphors sich bildende Phosphorsäure und mehrere ihrer Eigenschaften gekannt zu haben, jedoch ohne dass sie damals zur allgemeinen Kenntniss gekommen wäre. Erst 1712 scheint sie durch HOMBERG, der sie auf dieselbe Weise bereitete, bekannter geworden zu sein, daher er auch von Einigen als der Entdecker genannt wird. MARGGRAF lehrte 1740 die Phosphorsäure aus dem Urinsalze, SCHEELE 1769 dieselbe aus thierischen Knochen darstellen. Das verbesserte und 1775 bekannt gemachte Verfahren besand darin, die weissgebrannten Knochen in Salzsäure oder Salpetersäure bis zur Sättigung aufzulösen, zu der Auflösung Schwefelsäure zu giessen, so lange als noch ein Niederschlag entstände, alsdann die Flüssigkeit von dem entstandenen schwefelsauren Kalke zu trennen, zu verdunsten und die abgeschiedene Säure durch schickliche Handgriffe rein darzustellen. 1784 gab WIEGLEB zuerst die Veranlassung, die nach NICOLAUS Vorschläge blos durch Schwefelsäure aus den Knochen ausgeschiedene Phosphorsäure durch Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak von dem Kalke zu trennen und das phosphorsaure Ammoniak durch Glühen zu zersetzen, wobei das Ammoniak verflüchtigt wird, die Phosphorsäure aber im Rückstande bleibt. Die Reinigung der aus den Knochen gewonnenen Phosphorsäure, welche wegen des leicht auflöselichen, von FOURCROY und VAUQUELIN entdeckten sauren phosphorsauren Kalkes Schwierigkeiten darbietet, ist auf verschiedene Weise von verschiedenen Chemikern, als TROMMSDORFF, BERZELIUS u. A., versucht worden.

Die Phosphorsäure ist in den meisten thierischen Knochen, in fast allen weichen und flüssigen Theilen und in mehreren Concretionen derselben, an Basen gebunden, vorhanden. Auch in mehreren Pflanzen hat man phosphorsaure Salze entdeckt; ebenso kommen sie auch im Mineralreiche vor; so giebt es z. B. in der spanischen Provinz Estremadura ganze Berge, welche zum grossen Theil aus phosphorsauerm Kalke bestehen. Im Thierreiche findet sich indess die Phosphorsäure am verbreitetsten, und man trifft sie fast in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, die nicht flüchtig sind. Wahrscheinlich giebt es keinen Theil dieser Geschöpfe, welcher nicht Phosphorsäure enthält. Man hat sie aus dem Blute und aus dem Fleische der Land- und Wasserthiere dargestellt, ferner aus dem Käse. Im Harne findet man sie an Ammoniak, Natron und Kalk gebunden; in vorzüglich reichlicher Menge ist sie aber in den Knochen, an Kalkerde gebunden, vorhanden, so dass sie aus diesen am wohlfeilsten dargestellt werden kann. Hierzu müssen die Knochen bis zur Weiss calcinirt, d. h. so lange unter Zutritt der Luft gebrannt werden, bis alle organische Stoffe zerstört und die Knochen wieder weiss geworden sind, so dass sie ihren festen Zusammenhang verloren haben und sich leicht pulvern lassen. Diese Knochenerde besteht zu $\frac{4}{5}$ aus phosphorsaurer und $\frac{1}{5}$ kohlen-saurer Kalkerde; wird dieselbe in dem gehörigen Verhältnisse mit Schwefelsäure und Wasser gekocht, so wird sämmtliche Kohlensäure und ein grosser Theil der phosphorsauren Kalkerde zersetzt, wobei die Kohlensäure entweicht, die abgeschiedene Phosphorsäure sich in Wasser auflöst, aber zugleich auch einen Theil der unzersetzt gebliebenen phosphorsauren Kalkerde mit in die Auflösung aufnimmt und selbige gegen die etwa noch vorhandene freie Schwefelsäure schützt, deren bei weitem grösster Theil sich mit der Kalkerde zu dem schwer löslichen Gips vereinigt hat, welches Salz daher aus der Flüssigkeit ausscheidet. Die von dem Niederschlage abgeseihete Flüssigkeit enthält nur, ausser dem gewöhnlichen geringen Antheile freier Schwefelsäure, die aus der Knochenerde abgeschiedene Phosphorsäure, zugleich aber auch etwas unzersetzt

gebliebene phosphorsaure Kalkerde, in der freien Phosphorsäure aufgelöst. Um die Säure von dem Kalksalze zu befreien, kann man das Fluidum bis zur Syrupsdicke abdampfen und nach dem Erkalten mit der doppelten Menge Alkohol vermischen, welcher nur die Phosphorsäure aufnimmt, so dass die phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Der Alkohol kann dann von der Phosphorsäure abdestillirt oder abgeraucht werden. Dieses Verfahren hatte unsere vorige Pharmakopöe aufgenommen. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man das Fluidum mit Ammoniak etwas übersättigt, wodurch die phosphorsaure Kalkerde vollständig ausgefällt wird. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält phosphorsaures Ammoniak, welches zur Trockne abgedampft und durch anhaltendes Glühen zersetzt wird, indem in der Glühhitze die flüchtige Base, das Ammoniak, davon geht, die beinahe feuerbeständige Säure aber zurückbleibt. Hierbei steigert sich aber das Aufschäumen leicht bis zum Uebersteigen, auch ist eine sehr starke und anhaltende Hitze nöthig, um alles Ammoniak auszutreiben, wobei wahrscheinlich etwas Säure durch die Bestandtheile des Ammoniaks reducirt und dann durch den Phosphor der Platintiegel stark angegriffen wird; daher enthält dann das rückständige Glas mehr oder weniger schwarze Flocken.

Die Knochenerde enthält aber auch etwas phosphorsaure Bittererde, und mit Rücksicht hierauf gab LIEBIG, um aus der Knochenerde eine ganz reine Phosphorsäure zu gewinnen, ein etwas abgeändertes Verfahren an, welches darin bestand, die Kalkerde aus dem sauren phosphorsauren Salze durch überschüssige Schwefelsäure, die phosphorsaure Bittererde aber aus der Phosphorsäure durch Weingeist zu entfernen, dann den Weingeist durch Abdampfen, die überschüssige Schwefelsäure aber durch Glühen zu verjagen. GREGORY (Annal. d. Chem. u. Pharm. 4845. LIV, 94) überzeugte sich, dass zwar die Kalkerde durch Schwefelsäure, nicht aber die Bittererde durch Alkohol vollkommen abgeschieden werden könne, indem sich viel phosphorsaure Bittererde im Alkohol auflöst. Wird nämlich die gewonnene Phosphorsäure abgedampft und im Platintiegel geglüht, so löst sich nachher die rückständige verglaste Säure in kochendem Wasser vollkommen klar auf und enthält zwar keine Kalkerde, aber viel Bittererde. Wird die Auflösung abgedampft und in einer Platinschale eingekocht, bis sie syrupartig und endlich ganz dick wird, wobei sie Dämpfe ausgiebt, die ausser Wasser auch etwas Phosphorsäure enthalten, was ungefähr bei $+ 252^{\circ}$ R. geschieht, so trübt sie sich plötzlich durch die Ausscheidung eines weissen Pulvers. Beim Abkühlen krystallisirt jetzt die Phosphorsäure unregelmässig nach Art des Krümelzuckers, sie löst sich aber leicht in kaltem Wasser auf, wogegen das weisse Pulver gänzlich ungelöst zurückbleibt, obwohl vor dem Abdampfen alles klar aufgelöst gewesen war. Wird das Erhitzen der Säure bis 252° R. $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde hindurch fortgesetzt, so ist die von dem weissen Pulver abfiltrirte Auflösung der Phosphorsäure völlig rein. Das weisse Pulver ist ein aus Mg^2P^3 bestehendes Salz und in kaltem Wasser wie in kalter Phosphorsäure ganz unlöslich.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass die Darstellung einer ganz reinen Phosphorsäure aus den thierischen Knochen mehrere Operationen und einen acht-samen Arbeiter erfordert, sie ist also auch nicht mehr in unserer jetzigen Pharmakopöe aufgenommen worden. Sie wird nur noch dargestellt, um sie sogleich zur Bereitung des phosphorsauren Natrons zu verwenden, wovon daher dort die Rede sein wird.

Die zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Phosphorsäure soll jetzt nur allein durch Oxydation des Phosphors dargestellt werden, und zwar wird hierzu

das gewöhnliche Oxydationsmittel, die Salpetersäure, benutzt, von der bei einer Stärke von 4,200 spec. Gew. 12 Th. erforderlich, aber auch hinreichend sind, um 1 Th. Phosphor zu Phosphorsäure zu oxydiren. Man giesst also 12 Th. Salpetersäure in eine Tubulatretorte, die so geräumig ist, dass sie nur bis zum dritten Theile von der Säure erfüllt ist, bringt nun eine unlutirte Vorlage an und lässt nun durch den Tubulus den in Stücken zerschnittenen Phosphor in die Säure fallen, worauf man das Sandbad gelinde erhitzt. Hierbei giebt die Salpetersäure, NO^5 , 3 At. Sauerstoff ab, durch welche der Phosphor, zu Phosphorsäure oxydirt, verbrannt wird, die übrigbleibende Stickstoffverbindung, das Stickstoffoxyd, NO^2 , gasförmig entweicht, sogleich aber durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zu salpetriger Säure wird, welche den Apparat mit rothem Dampfe erfüllt und zum Theil durch etwas unzersetzt mit übergehende Salpetersäure verdichtet wird, zum Theil entweicht. Das Erhitzen muss sehr vorsichtig geschehen, weil durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor Wärme erzeugt wird, die, wenn sie durch äussere Wärme zu sehr unterstützt wird, sich so weit steigert, dass durch die heftige Gasentwicklung die Stückchen Phosphor auf die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben werden, sich hier entzünden und mit Heftigkeit brennen, so dass dadurch ein Zerspringen der Retorte herbeigeführt werden kann. Will man sich dagegen sichern, so kann man die Phosphorsäure nur nach und nach der Säure hinzusetzen, so dass man nicht eher von Neuem Phosphor einträgt, als bis die vorigen Stücke aufgelöst sind, oder man kann auch die Salpetersäure mit der Hälfte destillirten Wassers verdünnen und die so verdünnte Säure bis zum gelinden Kochen erhitzen, in welchem sie so lange erhalten wird, bis aller Phosphor aufgelöst ist. Das in die Vorlage Ueberdestillirte in die Retorte zurückzugießen, ist meistens nicht nöthig, da die vorgeschriebene Menge Salpetersäure vollkommen hinreicht zur Oxydation des Salpeters, auch bei gehöriger Regulirung des Feuers nur wenig überdestillirt, so dass sich dieser Oxydationsprozess, wenn nicht bedeutende Quantitäten Phosphorsäure bereitet werden sollen, in Ermangelung einer Tubulatretorte auch in einem gewöhnlichen Glaskolben ausführen lässt, ohne dass ein beachtenswerther Verlust an Salpetersäure, salpetriger und phosphoriger Säure dadurch herbeigeführt würde, wie es denn auch die vorige Pharmakopöe vorgeschrieben hatte.

Um den Phosphor von der höchst unbedeutenden Menge Eisen, die sich bisweilen darin findet, vorher zu befreien, hat GEISELER vorgeschlagen, 4 Th. Phosphor unter 4 Th. Wasser, dem man $\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure zugemischt hat, zu schmelzen und umzuschütteln, worauf nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgossen und diese Operation noch zweimal wiederholt wird.

Die auf die obige Weise bereitete Säure enthält ausser der Phosphorsäure noch phosphorige Säure, Salpetersäure und salpetrige Säure. Phosphorige Säure wird im Anfange immer gebildet, und diese führt nicht selten während des Abdampfens eine zum zweiten Male eintretende heftige Reaction herbei, indem sie auf Kosten der noch unzersetzt vorhandenen Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt wird, wobei sich zuweilen zugleich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Die Säure muss also in die Wärme gebracht, und um auch die flüchtige Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen, durch Abdampfen concentrirt werden, bis ein darüber gehaltener mit Aetzammoniak befeuchteter Glasstab keine weissen Nebel entstehen macht. Das Abdampfen darf nicht in einem Glaskolben geschehen, weil die phosphorige Säure ein lange fortgesetztes Abdampfen nöthig macht und die dadurch sehr concentrirte Säure das Glas angreift, was nicht bei einer Porzellanschale und noch weniger bei einer Platinschale zu besorgen ist.

Der Säure, aus 2 Unzen Phosphor bereitet, sollen dann 24 Unzen Schwe-

felwasserstoffwasser zugesetzt werden, um die etwa beigemischte arsenige Säure, durch arsenhaltigen Phosphor in die Säure gebracht, indem Arsen und Phosphor gleichzeitig oxydirt wurden, als unlösliches gelbes Schwefelarsen abzuscheiden, welches die Flüssigkeit zuerst gelblich färbt, dann aber durch einen gelben Niederschlag sich aufhellt. Man kann auch ohne Nachtheil die durch Abdampfen concentrirte Säure mit destillirtem Wasser verdünnen und dann Schwefelwasserstoffgas hineinleiten, bis sie stark darnach riecht und eine durch Absetzen geklärte Probe davon nicht weiter verändert wird, welche Prüfung jedoch nicht unterlassen werden darf. Damit das etwa erzeugte Schwefelarsen sich vollständig ausscheide, muss die Flüssigkeit einige Tage hindurch an einem lauwarmen Orte hingestellt, hierauf filtrirt und im Sandbade bis zur völligen Verflüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases abgedampft werden, worauf sie mit destillirtem Wasser bis zum spec. Gew. von 1,130 verdünnt und nochmals filtrirt wird. Sie enthält dann in 100 Th. 16 Th. wasserfreie Säure.

Der Phosphor kann aber auch unmittelbar durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, wenn er so stark erhitzt oder mit einem erhitzten oder brennenden Körper berührt wird, dass er sich entzündet und mit Flamme brennt, wozu man nur eine etwa 40 Zoll im Durchmesser haltende Glasglocke bedarf. Die Vorrichtung ist dann leicht getroffen. Man bringt in eine kleine Porzellanschale etwas Phosphor, entzündet diesen und stürzt sogleich eine Glasglocke darüber, die sich sogleich mit einem weissen Dampfe erfüllt, der sich bald an den Wandungen der Glocke als eine weisse, schneeartige Masse verdichtet und wasserleere Phosphorsäure ist. Diese zieht aber mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst. Damit nichts von der zerflossenen Säure verloren gehe, ist es zweckmässig, die zur Aufnahme des Phosphors bestimmte kleine Porzellanschale auf Holz- oder Glasstäben ruhend in eine grosse Porzellanschale zu stellen, in welche dann die Glasglocke hohl zu stehen kommt, so dass der atmosphärischen Luft von unten her der Zutritt zum brennenden Phosphor gestattet ist, der jedoch durch öfteres Aufheben der Glocke noch befördert werden muss. Zu diesem Zwecke kann man ferner die Decke der Glocke zweimal durchbohren; die eine Oeffnung ist bestimmt, eine weite gebogene Glasröhre aufzunehmen, deren gebogenes Ende in ein



Becherglas ausmündet, welches so viel destillirtes Wasser enthält, dass die Mündung der Röhre es noch nicht berührt, jedoch nicht sehr weit davon entfernt ist. Durch den jetzt vorhandenen Luftzug wird die durch das Brennen des Phosphors erhitzte, ihres Sauerstoffs beraubte Luft, und mit ihr zugleich ein Theil des weissen Nebels, der erzeugten Phosphorsäure, durch die Glasröhre fortgeführt, letztere aber sogleich von der nahen Wasserfläche aufgesogen, so dass nichts verloren geht, weil dieses Wasser nächher zum Auflösen der Phosphorsäure verwendet wird. Die zweite kleinere, durch einen Korkpfropf verschliessbare Oeffnung dient dazu, nach und nach Phosphorstücke in die kleine Porzellanschale fallen zu lassen, so dass dieses von dem anderweitig beschäftigten Arbeiter als Nebenarbeit ausgeführt werden kann. Es ist jedoch nöthig, von Zeit zu Zeit die Glocke aufzuheben, damit eine möglichst vollständige Erneuerung des ganzen Luftinhalts der Glocke eintreten könne; dennoch kann die Bildung des rothen Phosphoroxydes nicht vermieden werden, welches ungelöst zurückbleibt, wenn man die gewonnene Säure in Wasser auflöst. Dieses rothe Oxyd, welches auch noch fein zertheilten Phosphor enthält, wird in der kleinen Porzellanschale im Sandbade unter Umrühren erwärmt, so dass es unter Funkensprühen grösstentheils zu Phosphorsäure verbrennt,

welche mit Wasser ausgezogen wird. Die aufgelöste Säure wird dann in einer flachen Porzellanschale leicht bedeckt einige Wochen lang an die Luft hingestellt, damit die noch etwa vorhandene phosphorige Säure sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu Phosphorsäure oxydiren könne, und bei der Prüfung keine phosphorige Säure mehr erkannt werden kann, oder besser mit Salpetersäure gekocht, abgedampft und wieder mit Wasser verdünnt. Dass auch diese Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und auf das vorgeschriebene spec. Gew. gebracht werden müsse, ist kaum nöthig zu erwähnen.

Die Phosphorsäure ist eine klare farblose Flüssigkeit, völlig geruchlos, von starkem, angenehm saurem Geschmacke. Sie ist eine der stärkeren Säuren. Im aufgelösten Zustande weicht sie der Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure, allein bei höherer Temperatur treibt sie dieselben aus, weil die nicht flüchtige Phosphorsäure unaufhörlich durch ihre Masse fortwirkt, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der andern Säuren in ihrer Masse vermindert werden, bis auch die letzten Theile derselben durch die Hitze verjagt werden. Die Phosphorsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das einmal von ihr aufgenommene Wasser kann nicht mehr durch Hitze vollständig ausgetrieben werden. Wird Phosphorsäure abgedampft und zuletzt in einem offenen Platintiegel bis zum Glühen erhitzt, so fängt sie an als sichtbarer Rauch abzugestehen. Es ist eine nicht ungewöhnliche Erscheinung, dass Säuren, welche Schmelzung bei Glühhitze vertragen, sich in geringer Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Durch Auflegung des Deckels wird dies verhindert und die Hitze kann alsdann bis zum Weissglühen gesteigert werden, ohne dass die Säure ins Kochen geräth. Dabei verliert sie Wasser, und zwar um so mehr, je länger die Hitze anhält. Nach dem Erkalten bildet sie dann eine harte, farblose, glasähnliche Masse, *Acidum phosphoricum siccum s. glaciale*, welche in offner Luft zerfließt und sich leicht in Wasser auflöst, wobei sie sich stark erhitzt. Das Schmelzen der Säure darf eben so wenig in Thon- oder Porzellantiegeln als in Glasgefäßen geschehen, weil sie dann Kalkerde, Thonerde und Kieselerde mit sich verbindet und dann nach dem Erkalten kaum noch in Wasser löslich ist. In Silbertiegeln wird die Säure fast immer silberhaltig, so dass nur Platintiegel zum Schmelzen der Säure geeignet sind. Allein auch diese können dadurch verdorben werden. Enthält nämlich die Säure brennbare Substanzen, z. B. hineingefallene Kohle, Papier u. dergl., so reduciren diese zwar für sich nicht die Phosphorsäure, allein an den Punkten, wo sie mit dem Platin in Berührung ist, entsteht, in Folge der Verwandtschaft des Metalls zum Phosphor, eine Zersetzung, und es bildet sich Phosphorplatin, und wenn sich dieses durch das Platin hindurch ausbreitet, so bekommt der Tiegel beim Erkalten Risse. Hat man so etwas zu befürchten, so vermischt man die Phosphorsäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure, die eher als die Phosphorsäure zersetzt wird und deren Ueberschuss dann leicht verjagt werden kann.

Bei der Prüfung der officinellen Phosphorsäure hat man auf folgende mögliche Verunreinigungen zu achten: Salpetersäure, von der etwas zurückgeblieben sein kann, wenn das Abdampfen nicht lange genug fortgesetzt worden war. Sie ist beim Erhitzen der Phosphorsäure zum Theil am Geruch, zum Theil an der sauern Reaction der entweichenden Dämpfe auf blaues Lackmuspapier erkennbar, sicherer aber daran, dass beim Erhitzen der Säure in einer Retorte Salpetersäure überdestillirt, die an ihrem chemischen Verhalten und an der verpuffenden Eigenschaft des damit gebildeten Kalisalzes auf Kohle erkannt wird. Enthielt die Säure zugleich noch phosphorige Säure, so gehen neben der Salpetersäure zugleich rothe Dämpfe über, weil die erstere in der Wärme sich auf Kosten der letzteren zu Phosphorsäure oxydirt und das dadurch entstandene

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

Stickstoffoxydgas in Berührung mit der Luft die bekannten rothen Dämpfe bildet. Diese Dämpfe können aber auch von der als solche in der Phosphorsäure enthaltenen salpetrigen Säure herrühren. Salpetersäure, wie auch salpetrige Säure werden noch daran erkannt, dass man, nach WACKENRODER, die zu prüfende Säure mit dem 3 bis 4fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure vermischt und eine frisch bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul aufgiesst; an den Berührungsflächen wird dieselbe schwarzbraun, welche Farbe aber beim Umschütteln verschwindet. Phosphorige Säure, die sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch verräth, bringt folgende Reactionen hervor: wird die Säure mit ein wenig rothem Quecksilberoxyd geschüttelt, so erzeugt sich zuerst ein weisses Salz, welches dann aber grau und zuletzt als regulinisches Quecksilber erscheint, dadurch entstanden, dass die phosphorige Säure dem Oxyde den Sauerstoff entzogen und dasselbe zu Metall reducirt hat. Noch empfindlicher ist die von WÖHLER angegebene Probe: man mischt zu der Phosphorsäure etwas in Wasser aufgelöste schweflige Säure und erhitzt; war phosphorige Säure vorhanden, so fängt sich bald an etwas Schwefel abzusetzen aus der durch die phosphorige Säure reducirten schwefligen Säure, und der Niederschlag wird, wenn zugleich arsenige Säure zugegen gewesen war, eine gelbe Farbe — Schwefelarsen — zeigen. Auf phosphorige Säure ist das von WACKENRODER empfohlene salpetersaure Silberoxyd dadurch ein Reagens, dass die phosphorige Säure reducirend auf Silberoxyd wirkt und dadurch ein fast schwarzer Niederschlag erzeugt wird, wobei aber natürlich die Säure frei von organischen Substanzen sein muss. Schwefelsäure. In die aus dem Phosphor bereitete Säure kann sie dadurch gelangt sein, dass der Phosphor etwas Schwefel (wie Arsen) enthalten hatte, oder dass das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem die Säure behandelt worden war, nicht vollständig durch Erwärmen ausgetrieben wurde und sich in Berührung mit der Luft zuerst in unterschweflige Säure und zuletzt in Schwefelsäure verwandelte. Die aus den thierischen Knochen gewonnene Phosphorsäure kann nach ihrer Bereitungsweise sehr leicht Schwefelsäure enthalten. Aufgelöste Barytsalze erzeugen stets in der verdünnten Phosphorsäure Niederschläge, weil der phosphorsaure Baryt ein schwer lösliches Salz ist, aber diese Niederschläge werden durch einige Tropfen Salpetersäure leicht und vollständig aufgelöst, wenn sie allein aus phosphorsaurem Baryt bestanden; bleibt ein Theil des Niederschlages ungelöst, so ist dieser Schwerspath, schwefelsaurer Baryt. Salzsäuregehalt, wenn eine salzsäurehaltige Salpetersäure angewandt wurde, wird durch Silbersolution entdeckt, indem dann in Salpetersäure unlösliches Chlorsilber entsteht. Ammoniak wird in der aus den Knochen bereiteten Säure sich finden, wenn dieselbe zur Ausscheidung der phosphorsauren Kalkerde mit Ammoniak übersättigt und nachher nicht lange genug erhitzt worden war, um das Ammoniak wieder auszutreiben. Mit Aetzkali übersättigt wird eine solche Säure Ammoniakdämpfe entwickeln, die sich durch den Geruch und durch die weissen Nebel erkennen lassen, welche ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter Glasstab sichtbar macht. Eine aus den Knochen bereitete und nicht weiter gereinigte Phosphorsäure wird in der wässrigen Auflösung durch Zusatz von Alkohol sogleich getrübt durch die ausscheidende phosphorsaure Kalkerde, was auch erfolgt, wenn man die Säure mit Kali, Natron oder Ammoniak neutralisirt. Ist der Niederschlag in Salpetersäure oder Salzsäure auflöslich, so bestand er nur aus phosphorsaurer Kalkerde; bleibt ein Theil ungelöst, wird dieser aber durch Aetzkali aufgelöst, so ist dies Thonerde, und was dann noch zurückbleibt, Kieselerde, beide von den Geschirren herrührend, in welchen die Säure zu weit abgedampft oder geschmolzen worden war. Sicherer wird die Kieselerde noch dadurch erkannt,

Handl. pharm. Journ. 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 2681, 2682, 2683, 2684, 2685, 2686, 2687, 2688, 2689, 2690, 2691, 2692, 2693, 2694, 2695, 2696, 2697, 2698, 2699, 2700, 2701, 2702, 2703, 2704, 2705, 2706, 2707, 2708, 2709, 2710, 2711, 2712, 2713, 2714, 2715, 2716, 2717, 2718, 2719, 2720, 2721, 2722, 2723, 2724, 2725, 2726, 2727, 2728, 2729, 2730, 2731, 2732, 2733, 2734, 2735, 2736, 2737, 2738, 2739, 2740, 2741, 2742, 2743, 2744, 2745, 2746, 2747, 2748, 2749, 2750, 2751, 2752, 2753, 2754, 2755, 2756, 2757, 2758, 2759, 2760, 2761, 2762, 2763, 2764, 2765, 2766, 2767, 2768, 2769, 2770, 2771, 2772, 2773, 2774, 2775, 2776, 2777, 2778, 2779, 2780, 2781, 2782, 2783, 2784, 2785, 2786, 2787, 2788, 2789, 2790, 2791, 2792, 2793, 2794, 2795, 2796, 2797, 2798, 2799, 2800, 2801, 2802, 2803, 2804, 2805, 2806, 2807, 2808, 2809, 2810, 2811, 2812, 2813, 2814, 2815, 2816, 2817, 2818, 2819, 2820, 2821, 2822, 2823, 2824, 2825, 2826, 2827, 2828, 2829, 2830, 2831, 2832, 2833, 2834, 2835, 2836, 2837, 2838, 2839, 2840, 2841, 2842, 2843, 2844, 2845, 2846, 2847, 2848, 2849, 2850, 2851, 2852, 2853, 2854, 2855, 2856, 2857, 2858, 2859, 2860, 2861, 2862, 2863, 2864, 2865, 2866, 2867, 2868, 2869, 2870, 2871, 2872, 2873, 2874, 2875, 2876, 2877, 2878, 2879, 2880, 2881, 2882, 2883, 2884, 2885, 2886, 2887, 2888, 2889, 2890, 2891, 2892, 2893, 2894, 2895, 2896, 2897, 2898, 2899, 2900, 2901, 2902, 2903, 2904, 2905, 2906, 2907, 2908, 2909, 2910, 2911, 2912, 2913, 2914, 2915, 2916, 2917, 2918, 2919, 2920, 2921, 2922, 2923, 2924, 2925, 2926, 2927, 2928, 2929, 2930, 2931, 2932, 2933, 2934, 2935, 2936, 2937, 2938, 2939, 2940, 2941, 2942, 2943, 2944, 2945, 2946, 2947, 2948, 2949, 2950, 2951, 2952, 2953, 2954, 2955, 2956, 2957, 2958, 2959, 2960, 2961, 2962, 2963, 2964, 2965, 2966, 2967, 2968, 2969, 2970, 2971, 2972, 2973, 2974, 2975, 2976, 2977, 2978, 2979, 2980, 2981, 2982, 2983, 2984, 2985, 2986, 2987, 2988, 2989, 2990, 2991, 2992, 2993, 2994, 2995, 2996, 2997, 2998, 2999, 3000, 3001, 3002, 3003, 3004, 3005, 3006, 3007, 3008, 3009, 3010, 3011, 3012, 3013, 3014, 3015, 3016, 3017, 3018, 3019, 3020, 3021, 3022, 3023, 3024, 3025, 3026, 3027, 3028, 3029, 3030, 3031, 3032, 3033, 3034, 3035, 3036, 3037, 3038, 3039, 3040, 3041, 3042, 3043, 3044, 3045, 3046, 3047, 3048, 3049, 3050, 3051, 3052, 3053, 3054, 3055, 3056, 3057, 3058, 3059, 3060, 3061, 3062, 3063, 3064, 3065, 3066, 3067, 3068, 3069, 3070, 3071, 3072, 3073, 3074, 3075, 3076, 3077, 3078, 3079, 3080, 3081, 3082, 3083, 3084, 3085, 3086, 3087, 3088, 3089, 3090, 3091, 3092, 3093, 3094, 3095, 3096, 3097, 3098, 3099, 3100, 3101, 3102, 3103, 3104, 3105, 3106, 3107, 3108, 3109, 3110, 3111, 3112, 3113, 3114, 3115, 3116, 3117, 3118, 3119, 3120, 3121, 3122, 3123, 3124, 3125, 3126, 3127, 3128, 3129, 3130, 3131, 3132, 3133, 3134, 3135, 3136, 3137, 3138, 3139, 3140, 3141, 3142, 3143, 3144, 3145, 3146, 3147, 3148, 3149, 3150, 3151, 3152, 3153, 3154, 3155, 3156, 3157, 3158, 3159, 3160, 3161, 3162, 3163, 3164, 3165, 3166, 3167, 3168, 3169, 3170, 3171, 3172, 3173, 3174, 3175, 3176, 3177, 3178, 3179, 3180, 3181, 3182, 3183, 3184, 3185, 3186, 3187, 3188, 3189, 3190, 3191, 3192, 3193, 3194, 3195, 3196, 3197, 3198, 3199, 3200, 3201, 3202, 3203, 3204, 3205, 3206, 3207, 3208, 3209, 3210, 3211, 3212, 3213, 3214, 3215, 3216, 3217, 3218, 3219, 3220, 3221, 3222, 3223, 3224, 3225, 3226, 3227, 3228, 3229, 3230, 3231, 3232, 3233, 3234, 3235, 3236, 3237, 3238, 3239, 3240, 3241, 3242, 3243, 3244, 3245, 3246, 3247, 3248, 3249, 3250, 3251, 3252, 3253, 3254, 3255, 3256, 3257, 3258, 3259, 3260, 3261, 3262, 3263, 3264, 3265, 3266, 3267, 3268, 3269, 3270, 3271, 3272, 3273, 3274, 3275, 3276, 3277, 3278, 3279, 3280, 3281, 3282, 3283, 3284, 3285, 3286, 3287, 3288, 3289, 3290, 3291, 3292, 3293, 3294, 3295, 3296, 3297, 3298, 3299, 3300, 3301, 3302, 3303, 3304, 3305, 3306, 3307, 3308, 3309, 3310, 3311, 3312, 3313, 3314, 3315, 3316, 3317, 3318, 3319, 3320, 3321, 3322, 3323, 3324, 3325, 3326, 3327, 3328, 3329, 3330, 3331, 3332, 3333, 3334, 3335, 3336, 3337, 3338, 3339, 3340, 3341, 3342, 3343, 3344, 3345, 3346, 3347, 3348, 3349, 3350, 3351, 3352, 3353, 3354, 3355, 3356, 3357, 3358, 3359, 3360, 3361, 3362, 3363, 3364, 3365, 3366, 3367, 3368, 3369, 3370, 3371, 3372, 3373, 3374, 3375, 3376, 3377, 3378, 3379, 3380, 3381, 3382, 3383, 3384, 3385, 3386, 3387, 3388, 3389, 3390, 3391, 3392, 3393, 3394, 3395, 3396, 3397, 3398, 3399, 3400, 3401, 3402, 3403, 3404, 3405, 3406, 3407, 3408, 3409, 3410, 3411, 3412, 3413, 3414, 3415, 3416, 3417, 3418, 3419, 3420, 3421, 3422, 3423, 3424, 3425, 3426, 3427, 3428, 3429, 3430, 3431, 3432, 3433, 3434, 3435, 3436, 3437, 3438, 3439, 3440, 3441, 3442, 3443, 3444, 3445, 3446, 3447, 3448, 3449, 3450, 3451, 3452, 3453, 3454, 3455, 3456, 3457, 3458, 3459, 3460, 3461, 3462, 3463, 3464, 3465, 3466, 3467, 3468, 3469, 3470, 3471, 3472, 3473, 3474, 3475, 3476, 3477, 3478, 3479, 3480, 3481, 3482, 3483, 3484, 3485, 3486, 3487, 3488, 3489, 3490, 3491, 3492, 3493, 3494, 3495, 3496, 3497, 3498, 3499, 3500, 3501, 3502, 3503, 3504, 3505, 3506, 3507, 3508, 3509, 3510, 3511, 3512, 3513, 3514, 3515, 3516, 3517, 3518, 3519, 3520, 3521, 3522, 3523, 3524, 3525, 3526, 3527, 3528, 3529, 3530, 3531, 3532, 3533, 3534, 3535, 3536, 3537, 3538, 3539, 3540, 3541, 3542, 3543, 3544, 3545, 3546, 3547, 3548, 3549, 3550, 3551, 3552, 3553, 3554, 3555, 3556, 3557, 3558, 3559, 3560, 3561, 3562, 3563, 3564, 3565, 3566, 3567, 3568, 3569, 3570, 3571, 3572, 3573, 3574, 3575, 3576, 3577, 3578, 3579, 3580, 3581, 3582, 3583, 3584, 3585, 3586, 3587, 3588, 3589, 3590, 3591, 3592, 3593, 3594, 3595, 3596, 3597, 3598, 3599, 3600, 3601, 3602, 3603, 3604, 3605, 3606, 3607, 3608, 3609, 3610, 3611, 3612, 3613, 3614, 3615, 3616, 3617, 3618, 3619, 3620, 3621, 3622, 3623, 3624, 3625, 3626, 3627, 3628, 3629, 3630, 3631, 3632, 3633, 3634, 3635, 3636, 3637, 3638, 3639, 3640, 3641, 3642, 3643, 3644, 3645, 3646, 3647, 3648, 3649, 3650, 3651, 3652, 3653, 3654, 3655, 3656, 3657, 3658, 3659, 3660, 3661, 3662, 3663, 3664, 3665, 3666, 3667, 3668, 3669, 3670, 3671, 3672, 3673, 3674, 3675, 3676, 3677, 3678, 3679, 3680, 3681, 3682, 3683, 3684, 3685, 3686, 3687, 3688, 3689, 3690, 3691, 3692, 3693, 3694, 3695, 3696, 3697, 3698, 3699, 3700, 3701, 3702, 3703, 3704, 3705, 3706, 3707, 3708, 3709, 3710, 3711, 3712, 3713, 3

dass, wenn man die kalische Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne abdunstet und die trockne Masse wieder in Wasser auflöst, ein körniger sandiger Rückstand bleibt. Metallische Beimischungen werden durch Schwefelwasserstoffgas angezeigt. Entsteht hierdurch ein gelber Niederschlag, so ist dieser Schwefelarsen, und die Phosphorsäure war durch arsenige Säure verunreinigt. Ist der Niederschlag braun oder schwarz gefärbt, so kann er Schwefelzinn oder Schwefelkupfer, von den Gefäßen, in welchen die Knochen mit der Schwefelsäure gekocht wurden, oder auch Schwefelblei, von der Bereitungsweise herrührend, sein. Bei Zinngehalt wird in der Säure durch Goldchlorid CASSIUS's Purpur, bei Kupfergehalt durch Blutlaugensalz blutrothe Färbung erzeugt. War der Niederschlag Schwefelblei (wenn die Säure aus phosphorsaurem Bleioxyd abgeschieden worden), so entsteht, wenn der Niederschlag mit Salpetersalzsäure, Königswasser, gekocht wird, in der sauern Flüssigkeit unlösliches Chlorblei, welches zurückbleibt, wenn man den gewöhnlich noch beigemischten, nicht zu Schwefelsäure oxydirten Schwefel verbrennt.

Die Phosphorsäure wird mit Syrup versüßt und mit Wasser verdünnt innerlich gegeben, wobei man am besten alle Salze, als *Kali tartaricum*, *Kali aceticum*, *Tartarus natronatus* u. s. w. und durchaus alle Erd- und Metallsalze vermeidet.

An der Phosphorsäure hat man ein bemerkenswerthes chemisches Verhalten beobachtet, welches den Chemikern lange Zeit entgangen war. Wenn nach der bisherigen Annahme die Phosphorsäure sich mit einer Auflösung von Eiweiss in allen Verhältnissen vermischen lässt, ohne dass das Albumin dadurch coagulirt wird, wie dies durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure geschieht, so fand ENGELHART dagegen, dass diese Angabe unrichtig sei, indem er auch durch Phosphorsäure eine Coagulation des Albumins eintreten sah. Bald darauf überzeugte er sich, dass diese Eigenschaft nur der durch Verbrennen des Phosphors bereiteten Säure zukomme, welche sie nicht mehr zeigte, wenn sie einige Tage lang in Wasser aufgelöst gewesen war, was auch von der auf nassem Wege bereiteten Säure gilt.

Einige Zeit nachher machte CLARKE die Erfahrung, dass das geglühte phosphorsaure Natron nach der Wiederauflösung in Wasser andere Eigenschaften besitzt, als vor dem Glühen. Er bemerkte, dass das gewöhnliche Salz, welches viel Krystallwasser enthält und dasselbe sehr leicht durch Verwittern verliert, dennoch 4 At. Wasser mit einer solchen Kraft zurückhält, dass es erst beim Glühen daraus weggeht, und dass das Salz, so lange dieses Wasseratom nicht daraus entfernt worden ist, sich nach dem Wiederauflösen unverändert zeigt, dass man aber, wenn dieses Wasseratom daraus ausgetrieben worden ist, ein phosphorsaures Natron mit veränderten Eigenschaften hat, dessen Säure er Pyrophosphorsäure (von πυρ, Feuer) nannte.

CLARKE'S Angaben veranlassten eine ausführlichere Untersuchung über diesen Gegenstand von GRAHAM, aus welcher hervorging, dass Phosphorsäure und phosphorsaure Salze in 3 verschiedenen Modificationen erhalten werden können, von denen die erste die durch die Verbrennung des Phosphors gebildete Säure ist und welche die sauren phosphorsauren Salze nach dem Glühen enthalten; die zweite ist in der von CLARKE entdeckten Modification des phosphorsauren Natrons enthalten, und die dritte ist die auf nassem Wege dargestellte Phosphorsäure und ist in den aus ihr hervorgehenden Salzen enthalten. Nach GRAHAM liegt der wesentliche Unterschied in den chemischen Eigenschaften dieser Säuren darin, dass sich die erstere mit 4 At. der Basen, welche 4 At. Sauerstoff enthalten, zu neutralen Salzen verbindet, die zweite mit 2 und die dritte mit 3 At. Basis. Er unterscheidet sie demnach durch die Benennungen: ein-

zwei- und dreibasische Phosphorsäure, BERZELIUS durch *a*, *b* und *c* Phosphorsäure. In allen ist die Phosphorsäure selbst unverändert enthalten.

Diese reine wasserleere Phosphorsäure kann nur allein durch Verbrennen in trockenem Sauerstoffgase oder getrockneter atmosphärischer Luft gebildet werden, indem man die zum Verbrennen des Phosphors dienende Luft durch ein Rohr mit Chlorcalcium streichen lässt, ehe sie in den Ballon gelangt, aus dem die ihres Sauerstoffs beraubte Luft wieder entfernt werden muss. Die so erhaltene Säure bildet ein weisses lockeres Pulver, in welchem sich unter dem Vergrößerungsglase keine Spur von Krystallisation entdecken lässt. Es lässt sich stark zusammendrücken. Das Verhalten dieser wasserleeren Säure in höherer Temperatur ist nicht mit Sicherheit bekannt. SCHEELE hat sie als flüchtig bezeichnet und auch DAVY von ihr angegeben, dass sie zuerst schmelze und sich dann unter der Glühhitze verflüchtige. Sie ist sehr geneigt, sich mit Wasser zu verbinden, daher sie sich nur mit grosser Vorsicht gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt aufbewahren lässt, und einmal damit verbunden nicht mehr wasserleer dargestellt werden kann. Lässt man sie in Wasser fallen, so entsteht ein Zischen, wie durch ein eingetauchtes glühendes Eisen, in Folge der Hitze, welche dabei in den Berührungspunkten zwischen Säure und Wasser entsteht.

Die wasserleere Phosphorsäure ist $\text{PO}^5 = \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}} = 892,285$, und besteht aus 43,96 Phosphor und 56,04 Sauerstoff.

Die dreibasische Phosphorsäure, dreibasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäuretrihydrat, $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{H}^3\text{P}}} = 1229,725$, enthält in 100 Th.: Phosphorsäure 72,56 und 27,44 Wasser.

Zu einer warmen Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd so lange hinzugesetzt, als ein Niederschlag entsteht, wozu etwas mehr als das gleiche Gewicht essigsaures Bleioxyd erforderlich ist. Das gefällte phosphorsaure Bleioxyd wird ausgewaschen, in kaltes Wasser gerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Der Ueberschuss desselben wird durch Erwärmen entfernt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Wird die durch Abdampfen concentrirte Säure unter der Luftpumpe über Schwefelsäure gestellt, so erhält man sie in dünnen Platten krystallisirt, welche ausserordentlich leicht zerfliessen. In einer Hitze bis zu 203° C. (= 462,4° R.) wird das Trihydrat zu einem Gemisch von Bihydrat und Monohydrat; wird die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert und die Säure einige Zeit hindurch in dieser Temperatur erhalten, so wird ihr Wassergehalt bis auf 4 At., ja selbst bis auf noch weniger, herabgebracht, wobei zugleich viel von dem Hydrat in Dampfgestalt entweicht, aber alles Wasser kann ihm nicht entzogen werden.

Diese Säure ist es, welche auf nassem Wege erhalten wird, sei es aus dem Phosphor durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure, oder sei es aus den thierischen Knochen durch Schwefelsäure ausgeschieden. Sie bildet mit den Basen stets Salze, welche, indem das basische Wasser durch die stärkere Base verdrängt wird, auf 4 Aeq. Phosphorsäure 3 Aeq. Base enthalten. Es sind dies die gewöhnlichen längst bekannten phosphorsauren Salze, in denen aber 4 Aeq. Base durch 4 Aeq. basisches Wasser ersetzt werden kann, welches sich durch Hitze austreiben lässt, z. B. in dem gebräuchlichen phosphorsauren Natron. Bezeichnend für diese Säure ist das dreibasische phosphorsaure Silberoxyd durch seine gelbe Farbe, welches als gelber Niederschlag erhalten wird, wenn das gewöhnliche phosphorsaure Natron oder die durch eine Base neutralisirte Säure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Weder die Säure noch die Salze erleiden beim Aufbewahren oder beim Kochen eine Veränderung.

Zweibasische Phosphorsäure, zweibasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäurebihydrat, Pyrophosphorsäure, $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} = 1117,25$, besteht aus 79,95 Säure und 20,05 Wasser.

Wird das gewöhnliche phosphorsaure Natron der Rothglühhitze ausgesetzt, dann in Wasser aufgelöst, wie vorhin mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, die Phosphorsäurebihydrat ist. Man darf sie nicht erwärmen, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, sondern muss sie in einer flachen Schale 24 Stunden hindurch stehen lassen. Mit Natron neutralisirt giebt sie zweibasisches, pyrophosphorsaures Natron, bildet überhaupt mit Basen Salze, welche auf 4 Aeq. Säure 2 Aeq. Base enthalten, giebt also auch mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von zweibasischem phosphorsaurem Silberoxyd, welches weiss ist. Eine verdünnte Auflösung dieser Säure kann Monate hindurch aufbewahrt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet; setzt man sie aber einige Zeit lang einer höheren Temperatur aus, so verwandelt sie sich in die gewöhnliche dreibasische Säure.

Einbasische Phosphorsäure, einbasisches phosphorsaures Wasser, Phosphorsäuremonohydrat, Metaphosphorsäure. $\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} = 1094,75$. In 100 Th. enthält sie 88,83 Phosphorsäure und 11,17 Wasser.

Zu einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons wird eine Auflösung der gewöhnlichen Phosphorsäure, 4 Aeq., hinzugesetzt, bis durch Chlorbaryum keine Fällung mehr entsteht. In der Flüssigkeit ist jetzt zweifach phosphorsaures Natron, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} + \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$, enthalten, welches nur bei Winterkälte krystallisirt erhalten werden kann. Wird die Auflösung abgedampft und das Salz bis zum Rothglühen erhitzt, so geht sämmtliches basisches Wasser davon und das zurückbleibende Salz ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}} = \overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}$. Wird dasselbe auf die vorhin beschriebene Weise behandelt, so erhält man in der Flüssigkeit das erste Hydrat der Phosphorsäure, die einbasische Säure. Die geschmolzene glasige Phosphorsäure besteht zum grössten Theile aus diesem ersten Hydrat. Dasselbe wird dadurch charakterisirt, dass es in einer Auflösung von Eiweiss einen weissen Niederschlag hervorbringt und dass es in den Auflösungen der Erd- und Metalloxydsalze Niederschläge erzeugt, welche durch ihre zäbe, halbflüssige Beschaffenheit ausgezeichnet sind. Alle diese Salze enthalten nur 4 Aeq. Base auf 4 Aeq. Säure, wie das Hydrat der Säure selbst. GRAHAM nennt sie metaphosphorsaure Salze. Die einbasische Phosphorsäure verwandelt sich beim Kochen der Auflösung sehr schnell in die dreibasische Säure.

Acidum pyrolignosum crudum. *Rohe Holzsäure.*

(Acidum pyroxylicum crudum. Acidum ligni empyreumaticum.
Brenzliche Holzsäure.)

Eine bräunliche oder braune Flüssigkeit von brenzlichem Geruche, Essigsäure, wie auch Kreosot und andere Producte der trocknen Destillation enthaltend. Sie wird aus verschiedenen Hölzern, vorzüglich den härtern, durch trockne Destillation bereitet.

Acidum pyrolignosum rectificatum. *Rectificirte Holzsäure.*

Rohe Holzsäure werde in eine Glasretorte geschüttet und bei ge-

lindem Feuer destillirt, bis drei Viertel übergegangen sind. Bewahre sie in gut verschlossenen Gefässen.

Sie sei von gelblicher Farbe.

Die in dieser Flüssigkeit enthaltene Säure ist die Essigsäure, die aber hier nicht Product eines Gährungsprocesses, wie bei dem rohen Essig, sondern Product einer Zersetzung des Holzes ist, welches in eisernen Retorten einer starken Rothglühhitze ausgesetzt wird, so wie überhaupt diese Säure bei Verkohlungen der Vegetabilien aus ihren elementaren Bestandtheilen gebildet wird. Sehr häufig wird die Holzsäure aber auch als Nebenproduct gewonnen, indem beim Verkohlen des Holzes in den Kohlenmeilern diese mit einem Destillirhelme versehen werden. Als Bestandtheile dieser Flüssigkeit finden wir die gewöhnlichen Producte der trocknen Destillation, welche, ausser den entweichenden gasförmigen Substanzen und der rückständigen Kohle, in einer wässerigen sauren Flüssigkeit, brenzlichem Oel und in einer geringen Menge des sogenannten Holzspiritus, einer dem Weingeist analogen Verbindung, bestehen. Das im Anfange farblos und dünnflüssig übergehende brenzliche Oel wird später gelb, braun, ja sogar schwarz, und in demselben Masse immer dickflüssiger, Theer, und hierdurch wird die mitübergehende wässerige Flüssigkeit, die durch die trockne Destillation gleichzeitig erzeugte Essigsäure enthaltend, gleichfalls braun gefärbt, da das brenzliche Oel und die in demselben enthaltenen anderweitigen Substanzen, von denen weiter unten die Rede sein wird, zum Theil von der sauren Flüssigkeit aufgelöst werden. Durch diese aufgelösten Substanzen erhält die Holzsäure sehr bemerkenswerthe, von denen einer verdünnten Essigsäure von gleicher Stärke sehr abweichende Eigenschaften, nämlich die, auf den lebenden thierischen Organismus höchst nachtheilig zu wirken, so dass bei den von BERNES (Ueber die Holzsäure und ihren Werth. 1823) angestellten Versuchen die bei weitem meisten Thiere diesen Versuchen unterlagen, und von nicht bedeutenden Gaben der rohen Holzsäure schnell, ja plötzlich getödtet wurden. Eine andere höchst ausgezeichnete Eigenschaft der rohen Holzsäure ist ihre faulniswidrige Kraft. Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, trocknet nachher in der Luft, ohne zu faulen, wird aber hart und zähe, so dass es nicht mehr als Speise dienen kann. Diese Eigenschaft ist schon den Aegyptern bekannt gewesen, denn das *Cedrium*, womit nach DIODOR, HERODOT und PLINIUS die ägyptische Balsamirung der Verstorbenen vorzugsweise geschah, wurde eben so bereitet, wie bei uns die Holzsäure in den Theeröfen, wofür besonders eine Stelle in PLINIUS' *Historia naturalis*, Lib. XVI. §. 24. als Beweis gelten kann: *Pix liquida in Europa ex teda (Pinus sylvestris) coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum eius concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet; primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa servantur.* Dieses war aber nicht die einzige Art des Balsamirens bei den Aegyptern, sondern diese hatten nach MINUTOLI nicht, wie HERODOT berichtet, nur drei, sondern fünf Arten des Mumisirens: 1) die mit aromatischen Harzen und Specereien; 2) die mit Cedrium ausgespritzten; 3) die mit Syrmia injicirten und mit Natron imprägnirten; 4) die mit Salz; 5) die mit blosser Asche ausgefüllten und ausgetrockneten Mumien.

Auch in der Heilkunst hat die rohe Holzsäure Anwendung gefunden, um in Krebschäden die Verderbniss und den dadurch entstehenden üblen Geruch zu verhindern. Ebenso ist dieselbe empfohlen worden (DIXL. polytechn. Journ.

XLVI. 1832. 383), um Schiffbauholz, anderes Bauholz, Pfähle, Segeltuch u. s. w. vor dem Verderben zu schützen.

Die rohe Holzsäure ist bereits als ein Product von der trocknen Destillation bezeichnet. Unter trockner Destillation versteht man einen Zerstörungsprozess von Stoffen, die nicht unverändert verflüchtigt werden können und welcher auf die Weise bewerkstelligt wird, dass man die Stoffe in einem Destillationsapparate, ohne dass die Luft hinzutreten kann, einer allmählig steigenden Temperatur aussetzt. Die Wirkung besteht in der Umwandlung des erhitzten Stoffes in einen oder mehrere flüchtige Körper und in einen oder mehrere nicht flüchtige. Wird eine organische Substanz, z. B. Zucker, Stärke, Harz, Holz, zuvor von allem ohne Zersetzung austreibbaren Wasser befreit, der trocknen Destillation unterworfen, so schmelzen einige, gerathen in Fluss und kommen dann ins Sieden, wogegen andere nicht schmelzen. Zuerst geht bei der Einwirkung der Wärme in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die anfänglich farblos ist, dann gelblich wird; bei steigender Temperatur werden die Dämpfe rauchig, das Destillat immer mehr gefärbt und durch den Tubulus der Vorlage entweichen rauchige Gase. Zu der Flüssigkeit mischen sich nun ölige Tropfen, anfangs dünnflüssig und wenig gefärbt, dann immer gefärbter und von dickerer Consistenz, so dass sich der Retortenhal allmählig mit einer zähen, schwarzen, pechähnlichen Substanz anfüllt, die kaum mehr fließt, wenn sie nicht von Aussen erhitzt wird. So lange die Zerstörung in der Retorte fortgeht, erhält sich die Vorlage warm und muss künstlich abgekühlt werden; gegen das Ende fängt sie an zu erkalten, und wenn die Masse in der Retorte glüht, ist sie ganz erkaltet. Von den meisten, z. B. den oben genannten, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Pflanzenstoffen ist die überdestillirte wässrige Flüssigkeit sauer von der entstandenen Essigsäure. Enthielt der Pflanzenstoff zugleich Stickstoff, so vereinigt sich dieser mit dem Wasserstoffe zu Ammoniak und die überdestillirte Flüssigkeit enthält nun essigsäures Ammoniak. Findet sich aber in dem Pflanzenstoffe eine grössere Menge eines Alkalis, oder war dieses beigemischt worden, so verbindet sich der meiste Stickstoff mit Kohlenstoff zu Cyan, welches mit dem metallischen Radicale des Alkalis verbunden in der Retorte zurückbleibt. Ist die Pflanzensubstanz sehr stickstoffreich, wie Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss, Coffein, so ist die überdestillirte Flüssigkeit alkalisch von kohlen-saurem Ammoniak, und sie giebt ganz dieselben Producte, wie die meisten an Stickstoff reichen thierischen Substanzen; auch die brenzlichen Oele sind von denen verschieden, die erhalten werden, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

Die allgemeineren Producte von der trocknen Destillation sind: Brandöl, Brandharz, die saure Flüssigkeit mit darin gelöstem Brandextract, die gasförmigen Producte und die zurückbleibende Kohle. Aus jenen Producten sind verschiedene eigenthümliche Körper abscheidbar.

Das Brandöl ist zu Anfange der Destillation farblos und dünnflüssig, wird aber späterhin gelb und endlich braun, ja sogar schwarz, und in demselben Masse immer dickflüssiger, so dass das, was zuletzt übergeht, nach dem Erkalten der Retorte im hintern Theile des Halses meist in starrer Form gefunden wird. Wenn das pechartige Oel Gelegenheit hat, sich mit dem zuerst übergegangenem zu mischen, so wird es von diesem aufgelöst und man erhält ein braunes Oel, welches einige Consistenz besitzt, falls die Menge des Pechs bedeutend war. Wird dieses von der zugleich übergegangenem wässrigen Flüssigkeit abgeschieden und für sich der Destillation unterworfen, so geht zuerst bei einem niedern Siedepunkte etwas farbloses Oel über; dann aber treten, während der Siedepunkt steigt, wieder durchaus dieselben Erscheinungen, wie bei der ersten Destillation, auf. Das Oel färbt sich gelb, dann braun und endlich

schwarz, wobei es die Consistenz des Pechs annimmt. In der Retorte bleibt Kohle zurück und mit dem Oele geht zugleich etwas braunes saures Wasser über. Wenn man das braune consistente brenzliche Oel mit Wasser destillirt, so geht ein flüchtiges und dünnflüssiges aber gelbes Oel über, welches, um es farblos zu erhalten, ein paar Mal mit Wasser umdestillirt werden muss; und in der Retorte bleibt, neben dem noch nicht überdestillirten Wasser, ein schwarzes durchaus nicht flüchtiges Pech zurück, welches in seinen äussern Eigenschaften sehr viel Aehnlichkeit mit den Pflanzenharzen hat. Das braune schwerflüssige brenzliche Oel ist also, seiner Zusammensetzung nach, den natürlichen Balsamen ähnlich, denn es besteht, wie diese, aus einem oder zwei, vielleicht auch mehreren, flüchtigen, farblosen oder schwach gelben Oelen, die hier wie dort nicht für sich allein, wohl aber in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen, durch Destillation abgeschieden werden können, und aus einem oder mehreren, durch Einwirkung der Hitze gebildeten braunen oder schwarzen Harzen, welche für sich nicht flüchtig sind, aber gemeinschaftlich mit dem Oele theilweise überdestillirt werden können.

In dem brenzlichen Oele sind also die beiden Bestandtheile, Oel und Harz, zu sondern. Das Oel nennt BERZELIUS Brandöl (Pyrelain und Pyrostearin) und das Harz Brandharz (Pyrretin).

Das Brandöl begreift eine grosse Anzahl flüchtiger Oele von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen, je nach dem Stoffe, aus welchem es erhalten worden ist, denen aber folgende Eigenschaften gemeinsam sind. Mehrentheils sind sie dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich. Sie besitzen gewöhnlich einen sehr unangenehmen, an starren Körpern lange haftenden Geruch und einen eigenthümlichen, widrigen, brennenden Geschmack. Sie lassen sich leicht entzünden und brennen mit heller und russender Flamme. Sie verdunsten in atmosphärischer Luft, und dieser beigemischt, geben sie ihr zuweilen die Eigenschaft mit Flamme zu brennen, wenn sie zu einer feinen Oeffnung herausströmt und durch einen brennenden Körper entzündet wird. Hinsichtlich ihres Verhaltens an der Luft theilen sie sich in zwei Arten. Ein Theil wird unter Absorption von Sauerstoff dunkler und allmählig in ein dunkles oder schwarzes Harz verwandelt. Dasselbe geschieht augenblicklich, wenn man das Oel mit einer warmen, neutralen und etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttelt, wobei dieses von dem Oele zu Oxydulsalz reducirt wird. Ein anderer Theil dagegen verändert sich sehr unbedeutend an der Luft, kann daher lange unverändert aufbewahrt werden und lässt sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd sowohl schütteln als kochen, ohne dadurch in Harz verwandelt zu werden. Sie lösen sich bisweilen schwer in Alkohol, aber leicht in Aether, in fetten und flüchtigen Oelen, werden auch von concentrirter Schwefelsäure gelöst, welche mit ihnen chemische Verbindungen bildet, von ähnlicher Natur wie die Aetherschwefelsäure (s. Aether). Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper verwandelt. Von Alkalien werden einige aufgelöst, andere nicht. Mit Ammoniak geben sie Emulsionen, welche sich lange halten. Sie lösen Harze auf und könnten, wenn nicht ihr widriger und lange anhaltender Geruch davon abhielte, zu Firnissen angewandt werden. Sie lösen Caoutchouc auf und lassen es nach Verdunstung in der Wärme mit allen seinen Eigenschaften zurück; enthalten sie aber Brandharz oder verharzbares Brandöl, so entsteht eine weisse klebrige Verbindung von Caoutchouc mit dem Brandharze, welche lange klebrig bleibt.

Das Brandharz macht eine grosse Classe von Verbindungen aus, welche Harzen ähnlich sind, und, wie es scheint, mehr als andere Körper, durch den Einfluss ganz schwacher chemischer Verwandtschaften Veränderungen in ihrer

Zusammensetzung unterworfen sind. Die Brandharze theilen sich in zwei Classen. Die eine derselben wird bei denjenigen trocknen Destillationen gebildet, bei denen eine saure, Essigsäure enthaltende, Flüssigkeit entsteht; diese sind Verbindungen der Brandharze mit Essigsäure und bestehen öfters aus einem Gemisch von mehreren, oder erweisen sich so, wenn sie mit Reagentien behandelt werden. Die andere Classe entsteht, wenn die Flüssigkeit wenig oder gar keine Essigsäure enthält, oder mehr Ammoniak, als die Essigsäure sättigen kann.

Zu den sauren Brandharzen gehört z. B. das vom Birkenholze. Sobald es durch Destillationen mit Wasser von allem Brandöle befreit ist, besitzt es alle Eigenschaften des gewöhnlichen Pechs. Es ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest und bricht mit glasigem Bruche. Es ist schwarz und glänzend, geht im Wasser unter, röthet feuchtes Lackmuspapier, erweicht durch die Wärme der Hand und lässt sich formen, ohne dabei an den Fingern zu kleben, wenn es nicht zu warm wird, und riecht wie Pech. Das Wasser, welches nach dem Abdestilliren des Brandöls über dem Harze zurückbleibt, ist gelb, röthet Lackmuspapier und schmeckt zusammenziehend und bitter. Wird es abgedunstet, so setzt sich anfangs nichts ab, aber was an den Rändern des Gefäßes eintrocknet, ist ein Harz, welches sich wenig oder gar nicht mehr in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit bleibt bis gegen das Ende klar, wo sie beim Vermischen mit Wasser sich trübt und ein weiches Harz absetzt, welches sie auch bei Verdunstung in gelinder Wärme zurücklässt. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das Harz Essigsäure chemisch gebunden enthält, dass das Wasser beim Kochen diese Verbindung bis zu einem gewissen Grade zersetzt, dass eine Verbindung von wenig Harz mit mehr Säure in Wasser löslich ist und dass beim Abdunsten dieser Ueberschuss von Säure verfliehet und das Harz in einem weniger löslichen Sättigungsgrade zurückbleibt. Kocht man das Brandharz lange mit Wasser und wiederholt dies mehrmals mit frischem Wasser, so werden die Lösungen anfangs dunkelgelb und beim Erkalten trübe; die ersten röthen Lackmuspapier stark, die spätern röthen es nicht mehr, erhalten aber diese Eigenschaft, wenn man sie durch Abdunsten concentrirt. Sie fällen Bleizuckerlösung mit gelbgrauer Farbe. Das Brandharz verliert dabei gänzlich die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren und besteht nur aus einem pulverförmigen schwarzbraunen Körper, der theils abgeschieden, theils eingehüllt ist in einen fetten und talgähnlichen, klebrigen Theil. Die wässrigen Lösungen geben nach dem Eintrocknen ein saures Harz. Das in Wasser Ungelöste löst sich nun weit schwerer als zuvor in Alkohol; die Lösung röthet Lackmuspapier nicht. In kohlen-saurem Natron und Wasser löst es sich schwierig. Behandelt man das Brandharz, nach dem Abdestilliren des Oels, mit Alkohol, so wird es von demselben ganz leicht gelöst. Die Lösung ist schwarz und lässt nach dem Filtriren ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, welches nach dem Waschen und Trocknen grau-braun wird. Es ist zart und fein anzufühlen, unlöslich in Wasser, Aether und Ammoniak und löst sich nicht einmal beim Kochen in kohlen-saurem Alkali. Es röthet nicht das Lackmuspapier. Es schmilzt nicht, giebt aber bei der trocknen Destillation von Neuem ein braunes zähes Brandharz und hinterlässt eine zusammengebackene Kohle. In ätzendem Kali löst es sich leicht und mit schwarzer Farbe auf. Die Alkohollösung des Brandharzes reagirt stark sauer. Die Säure kann durch Kochen mit fein zertheiltem kohlen-saurem Kalke nicht fortgenommen werden; es bildet sich ein in Alkohol unlöslicher Harzkalk, ohne dass die saure Reaction aufhört.

Wenn das saure Brandharz für sich noch einmal destillirt wird, so geht zuerst unter starkem Aufschwellen, welches eine vorsichtige Erhitzung nöthig macht, damit die Masse nicht übersteige, ein saures Wasser über. Nachdem

dies aufgehört hat, ist die Masse geschmolzen und bald fängt sie an zu kochen, wobei sich wenig oder gar keine Wasserdämpfe bilden, sondern ein strohgelbes Brandöl überdestillirt, welches allmählig braun und dickflüssig wird, bis zuletzt in der Retorte eine poröse glänzende Kohle zurückbleibt. Wenn die überdestillirte braune Flüssigkeit mit Wasser umdestillirt wird, so erhält man das Brandöl abgeschieden. Dieses ist gelb, wird an der Luft allmählig dunkler und riecht dem Wachsöle nicht unähnlich. Mit Ammoniak giebt es eine blutrothe Emulsion, deren emulsive Theile obenauf schwimmen, wenn das Oel frei ist von Harz, die aber untersinken, wenn es Harz enthält. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es augenblicklich in einen schwarzen pechähnlichen Stoff verwandelt. Es ist folglich nicht dasselbe Oel, welches man unmittelbar aus dem Holze erhält. Das Brandharz ist weich und zähe, reagirt nicht sauer, weicht auch in seinem Verhalten gegen chemische Reagentien ab.

Die saure Flüssigkeit. Diese kommt zu Anfange der Operation in einem grösseren Verhältnisse als späterhin und hört beim letzten Drittel gänzlich auf. Das zuerst übergehende Wasser ist ungefärbt und grösstentheils nur eine Folge der stärkeren Austrocknung des Pflanzenkörpers; dann fängt es an sich zu färben, im Verhältnisse zu der Farbe des gleichzeitig gebildeten brenzlichen Oels, und endlich wird es braun. Wenn man zufällige Einmengen von flüchtigen, nicht zerlegten, sondern blos überdestillirten Stoffen abrechnet, so sind in der Flüssigkeit enthalten: Wasser, Essigsäure oft in bedeutender Menge, selten essigsäures Ammoniak, wenn nämlich stickstoffhaltige Substanzen eingemengt gewesen, seltner andere brenzliche Säuren, ferner Brandöl und Brandharz, ein eigenthümlicher stickstoffhaltiger, extractähnlicher Stoff, von welchem diese Flüssigkeit eine gelbe oder braune Farbe und einen sehr unangenehmen Geruch hat, endlich, wenn die Flüssigkeit aus Holz destillirt worden ist, eine eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, welche Holzgeist genannt wird. Destillirt man die saure braune Flüssigkeit, so geht dieser Holzgeist zuerst über, dann kommen Essigsäure und Wasser mit farblosem brenzlichem Oele und im Rückstande bleibt ein schwarzbrauner extractähnlicher Stoff.

Die aus Holz gewonnene saure Flüssigkeit (der rohe Holzessig) enthält, nachdem der Holzgeist zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden, Essigsäure, eine geringe Menge saures Brandharz, sehr viel Brandöl und gewöhnlich zugleich eine geringe Menge Ammoniak. Sie hat einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydirten Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd etc., so wird sie geschwärzt. Durch das Eisensalz erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie schwarz und lässt man sie nun eine Weile stehen, so setzt sich ein schwarzer, pechähnlicher Stoff ab, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün wird und klar, aber nur gegen helles Tageslicht gehalten durchsichtig. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und dunstet man diese Lösung ab, so scheidet sich daraus allmählig ein schwarzes Pech ab. Diese Erscheinungen rühren davon her, dass die Flüssigkeit eine wirklich chemische Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist und dass das aufgelöste Oel sich durch Oxydation in ein schwarzes, pechähnliches Harz verwandelt, welches nicht in demselben Grade wie das Oel in der Flüssigkeit löslich ist und deshalb niederfällt. Sättigt man die Säure mit einer Base, so geht das Brandöl mit in die Verbindung ein, von der es jedoch mit einer weit schwächeren Kraft zurückgehalten wird, so dass ein Theil davon beim Abdampfen durch den Zutritt der Luft verharzt und darauf abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit dem essigsäuren Salze in Verbindung bleibt.

Die saure Flüssigkeit aus Holz ist aber nicht allein eine Auflösung in Wasser von den Verbindungen der Essigsäure mit Brandöl und mit Brandharzen, sondern auch von einer ganz bedeutenden Menge eines extractähnlichen Stoffes. Wenn diese Flüssigkeit abgedunstet wird, so lässt sie nach Verflüchtigung der Säure und des flüchtigen Oels eine concentrirte braune Auflösung zurück, aus welcher beim Erkalten sich ein schwarzer, weicher, saurer, pechähnlicher Stoff absetzt, der vom Wasser zerlegt wird, in ein saures Brandharz, das ungelöst bleibt, und in eine Lösung desselben in Essigsäure, welche den Geruch, den Geschmack, die Farbe und die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure besitzt, aber nicht den extractähnlichen Stoff derselben enthält. Wird die Flüssigkeit, aus welcher dieser pechähnliche Stoff sich abgesetzt hat, weiter abgedunstet, so bildet sich ein braunes Extract, welches sich in warmem Wasser in geringer Menge löst und welches durch Verdünnung mit vielem Wasser zersetzt wird, indem dasselbe eine bedeutende Menge saures Brandharz niederschlägt. Was im Wasser aufgelöst bleibt, giebt nach dem Abdunsten ein Extract, Brandextract nach BERZELIUS, welches durch Alkohol in einen darin löslichen und in einen darin unlöslichen, ein braunes Pulver darstellenden, Theil zerfällt. Das Brandextract macht den grössten Theil des Rückstandes von der abgedampften sauren brenzlichen Flüssigkeit aus und ist wahrscheinlich gemischt mit mehreren noch nicht abgeschiedenen Stoffen.

Die Gase. Zu Anfang der trocknen Destillation entwickelt sich Kohlenensäuregas mit sehr wenig Kohlenwasserstoffgas. Die Menge des ersteren nimmt dann ziemlich schnell ab, indem es durch Kohlenoxydgas ersetzt wird, ohne jedoch selbst bis zu Ende gänzlich aufzuhören, obgleich es in beständigem Abnehmen ist. Dann kommt Kohlenwasserstoff, welcher anfangs ölbildendes Gas ist, bald darauf aber mit Kohlenwasserstoff im Minimum gemengt ist und zuletzt ganz aufhört, indem nur das letztere, mit reinem Wasserstoffgas gemengt, sich zu entwickeln fortfährt. Die Ursache dieser Veränderungen in der Mischung der Gase liegt darin, dass bei einer gewissen Temperatur das Kohlenensäuregas von der Kohle des Rückstandes in Kohlenoxydgas verwandelt wird, dass das ölbildende Gas eine gewisse höhere Temperatur nicht verträgt, sondern dabei in absetzende Kohle und in Grubengas zerfällt, und dass zuletzt bei noch höherer Temperatur auch dieses in Kohle und reines Wasserstoffgas zerlegt wird. Es beruht daher die Beschaffenheit der Gase sehr auf der bei der Destillation angewendeten Temperatur. Bei einer sehr behutsam geleiteten Hitze entsteht viel ölbildendes Gas, bei einer stärkern fast keins, und ist die Einwirkung der Temperatur auf den Pflanzenstoff während der Destillation ungleich, je nachdem die Theile den Wänden des Gefässes näher gelegen sind, so kann sich aus der Mitte der Masse ölbildendes Gas, aus der zunächst darum liegenden Partie Grubengas und aus der äussersten nur reines Wasserstoffgas entwickeln, die dann mit einander gemengt aus der Retorte entweichen. Aber auch die Zusammensetzung des der Destillation unterworfenen Pflanzenstoffs hat auf die Mischung der Gase bedeutenden Einfluss. Von sehr kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie den Harzen und Oelen, erhält man viel, bis zu $\frac{1}{4}$ vom Volum der Gase, ölbildendes Gas, von Holz dagegen nur sehr wenig und von gewissen pflanzensauren Salzen, z. B. den essigsäuren, bernsteinsäuren, citronensäuren, gar keins.

Ausser diesen beständig gasförmigen Bestandtheilen enthält das Gasgemenge noch andere, die condensirbar sind, besonders nämlich das flüchtigste Brandöl, welches darin abgedunstet ist, und ausserdem ist das Gas gleich anfangs bei der Operation unklar von mechanisch mitgeführten, condensirten, aber nicht abgesetzten Theilen von brenzlichem Oele und Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit absetzen. Das im Gase abgedunstete Brandöl ertheilt ersterem die Eigen-

schaft, auch dann mit leuchtender Flamme zu verbrennen, wenn es gar kein ölbildendes Gas enthält.

Die Kohle. In dem Destillationsgefäße bleibt sämmtlicher Kohlenstoff zurück, welcher sich nicht in Verbindung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, oder mit beiden verflüchtigen konnte. Wenn die Masse vorher schmolz, so ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller Poren, glänzend; spröde, leicht zu pulvern, aber schwer zu Asche zu verbrennen. Sie enthält in diesem Zustande eine kleine Menge Wasserstoff, der sich durch eine äusserst heftige Hitze austreiben lässt. Die schwarze Farbe geht dann in eine dunkelgraue metallglänzende über, ähnlich dem Graphit, womit diese so stark erhitzte Kohle auch wahrscheinlich identisch ist. In diesem Zustande mangelt der Kohle die Eigenschaft, auf riechende und färbende Stoffe in Flüssigkeiten zu wirken. War die Masse nicht geschmolzen, so behält die Kohle die Form derselben bei, ist voller Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzenstoffe waren und welchen diese Kohle ihr ausgezeichnetes Vermögen, Gase einzusaugen und zu condensiren, verdankt. Die Eigenschaften solcher Kohle fallen indessen verschieden aus, je nachdem sie in dem Destillationsgefäße einer stärkern oder schwächern Hitze ausgesetzt war. Wenn endlich der Pflanzenstoff zwar nicht schmolz, aber schmelzbare Stoffe eingemengt enthielt, so wird die Kohle mit Beibehaltung der Form des Pflanzenstoffs metallglänzend und in ihrem Verhalten gerade wie die Kohle von schmelzenden Substanzen. Solche Kohle erhält man von harzhaltigem Holze (Theerkohle), von Roggen, Weizen, Gerste, Bohnen u. dergl., wenn sie der trockenen Destillation unterworfen werden.

Nach diesen allgemeineren Angaben über die Producte von der trocknen Destillation der Pflanzenstoffe kommen wir jetzt zu den Destillationsproducten vom Holze insbesondere. Diese sind zwar schon im Allgemeinen angegeben worden, jedoch muss noch etwas näher darauf eingegangen werden.

Wenn die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene saure Flüssigkeit im Grossen umdestillirt wird, so geht im Anfange eine gelbe Flüssigkeit über, die leichter als Wasser ist, und einen ätherartigen zugleich aber brenzlichen Geruch hat. Sie wird mit dem Namen:

Holzspiritus, Holzgeist, *Spiritus pyrolignicus*, bezeichnet. Sie besteht hauptsächlich aus einer Aetherart von einer eigenthümlichen Art von Alkohol, aus einem flüchtigen Brandöle, einem besondern gelben Farbestoffe und aus einer kleinen Menge essigsäuren Ammoniaks. Der eigenthümliche Alkohol ist 1812 von TAYLOR entdeckt. Die Aetherart wurde zuerst von REICHENBACH aus dem dünnen Theer, welcher bei der Bereitung der Holzsäure mitfolgt, ausgezogen und von ihm Mesit genannt; sie verhält sich zu dem eigenthümlichen Alkohol wie der Essigäther zum Weinalkohol. Sie macht die grösste Menge der auf diese Weise erhaltenen flüchtigen Stoffe aus. Durch fractionirte Destillationen über Chlorcalcium wird dieselbe ziemlich rein erhalten. Mit Kalkhydrat behandelt entsteht, wie beim Essigäther, essigsäure Kalkerde und der Holzalkohol destillirt über, mit mehr oder weniger von dem unzersetzten Aether vermischt, wodurch die verschiedenen Angaben über die chemische Beschaffenheit des Holzalkohols erklärt werden.

Der Holzalkohol, Holzgeist, im reinen Zustande ist farblos, dünnflüssig, von alkoholähnlichem zugleich aber ätherartigem Geruche. Sein Geschmack gleicht dem des Weinalkohols, ist aber brennender. Spec. Gew. bei + 16° R. 0,798. Hinsichts seines chemischen Verhaltens schliesst er sich durchaus an den Weinalkohol an. Angezündet brennt er mit blauer Flamme; an glühendem Platin erleidet er eine langsame Verbrennung. Durch fein zertheiltes Platin wird

er wie der Weinalkohol oxydirt; während bei diesem aber hauptsächlich Essigsäure und Acetal (basischer Essigäther) entstehen, so sind bei der Oxydation des Holzalkohols die hauptsächlichsten Producte Ameisensäure und Formal (basischer Ameisenäther), was hier jedoch bedeutend langsamer erfolgt wie dort. Mit Wasser, Alkohol und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Er löst kleine Mengen von Schwefel und Phosphor auf. Von concentrirten Säuren wird er wie der Weinalkohol in Aether und Wasser verwandelt; mit den Salzbildern giebt er theils dieselben Producte wie der Weinalkohol, theils analoge. Die Hydrate der Alkalien werden davon aufgelöst, aber beim Zutritt der Luft bildet sich auch hier ein gelber harzartiger Körper. Er löst dieselben Salze auf, wie der Weinalkohol und vereinigt sich auch mit verschiedenen in Gestalt von Krystallwasser. Er löst eine Menge Pflanzenstoffe auf, z. B. Harze, flüchtige Oele, Zucker und andere, stets den Weinalkohol nachahmend. Nach DUMAS und PELIGOT besteht derselbe aus 37,7 Kohlenstoff, 42,5 Wasserstoff und 49,8 Sauerstoff. Dies entspricht der Formel $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}} = 201,392$, oder $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}^2} = \text{B}^{\text{H}}^{\text{O}} + \text{H} = 402,784$, denn die Rechnung ergiebt: 37,96 Kohlenstoff, 42,39 Wasserstoff und 49,65 Sauerstoff. Wenn der Holzalkohol an der Luft oxydirt wird, wobei $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}^2}$ 4 At. Sauerstoff, O^4 , mit sich vereinigen, so entstehen 4 At. Ameisensäure, $\text{C}^{\text{H}}^{\text{O}^3}$ und 3 At. Wasser, $3 \text{H}^2\text{O}$. DUMAS und PELIGOT sehen den Holzalkohol, ähnlich wie den Weinalkohol (s. Aether) als das zweite Hydrat einer Kohlenwasserstoffverbindung an, welche sie Methylen nennen, so dass drei Modificationen von gleichen procentlichen Verhältnissen, CH^2 , ölbildendes Gas, C^{H}^4 , Methylen und C^{H}^6 , Aetherin angenommen werden müssten. Nach dieser Ansicht ist der Holzäther, $\text{C}^{\text{H}}^6\text{O}$, das erste Hydrat, $\text{C}^{\text{H}}^4 + \text{H}$, der Holzalkohol aber, $\text{C}^{\text{H}}^6\text{O}^2$, das zweite Hydrat des Methylens, $\text{C}^{\text{H}}^4 + \text{H}$, was sich jedoch mit dem Sättigungsverhältnisse des Holzalkohols nicht vereinigen lässt.

Von dem durch Einwirkung concentrirter Säuren auf Holzalkohol gebildeten Aether, von dessen Verbindungen mit Säuren, von dem Mesit und anderen, wird bei Aether gehandelt werden.

Der Holzgeist kann technisch angewandt, namentlich als Brennmaterial für Lampen benutzt werden, doch giebt er weniger Wärme als der Weingeist und verdunstet rascher. Er ist auch zu Harzfirnissen anwendbar, trocknet rasch davon ab und lässt sich daher nicht gleich gut, wie der Weingeist, zum Poliren von Meubeln brauchen. In England soll man ihn auch als berauschendes Mittel versucht haben.

Der vorhin erwähnte gelbe Farbstoff, welcher die aus Mesit und Methylen gemischte zuerst überdestillirende Flüssigkeit, den rohen Holzspiritus, begleitet, wird grossentheils durch Kalkhydrat daraus abgeschieden und kann aus dieser Verbindung wieder dadurch abgeschieden werden, dass man zuerst mit verdünnter Salzsäure den Kalk entfernt und den Rückstand dann mit kleinen Portionen Weinalkohols behandelt, welcher zuerst das Harz, und, nachdem dieses entfernt ist, den gelben Farbstoff auszieht. Dieser ist von SCANLAN Eblanin, von GREGORY Pyroxanthin (von $\pi\upsilon\rho$, Feuer, und $\xi\acute{\alpha}\nu\theta\omicron\varsigma$, gelb) genannt worden.

Das Pyroxanthin krystallisirt in langen gelben Nadeln. Es ist geruchlos. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt wird es zersetzt; erhitzt man es aber in einem Strome von Luft, so fängt es schon bei $+ 434^{\circ} \text{C.} = 407,2^{\circ} \text{R.}$ an sich zu sublimiren und schmilzt bei $+ 444^{\circ} \text{C.} = 415,2^{\circ} \text{R.}$ beim Erkalten erstarrt es zu einer gelben krystallinischen Masse. Im Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, aus den beiden er-

steren beim Erkalten herauskrystallisirend. Kalilauge und Ammoniak lösen es selbst bei $+ 400^{\circ} \text{C.} = 80^{\circ} \text{R.}$ nur sehr unbedeutend auf. Von Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es mit einer schönen und intensiven purpurrothen Farbe aufgelöst und kann, wenn man die Säure sogleich verdünnt, unverändert wieder gefällt werden; bei längerer Einwirkung der concentrirten Säuren wird es durch dieselben zerstört. Nach der Analyse von GREGORY und ARJONN besteht das Pyroxanthin aus 75,845 Kohlenstoff, 5,547 Wasserstoff und 48,608 Sauerstoff. Die Formel $\text{C}^{21}\text{H}^{\text{O}^4} = 2447,540$ giebt 75,806 Kohlenstoff, 5,304 Wasserstoff und 48,890 Sauerstoff.

Die Holzsäure enthält, wie bereits erwähnt, eine mit vielem Wasser verdünnte Essigsäure, worin ausser den extractiven und harzigen Bestandtheilen noch andere Substanzen sich finden, die REICHENBACH kennen gelehrt hat, und zu denen auch das Kreosot gehört, welchem die rohe Holzsäure ihre eigenthümlichen Wirkungen verdankt, so dass dasselbe sich in den Gebrauch als Heilmittel eingeführt hat, und daher am gehörigen Orte unter seinem Namen ausführlich abgehandelt werden wird. Wird die rohe Holzsäure in einer gläsernen Retorte bei gelinder Hitze bis auf $\frac{3}{4}$ einer Rectification unterworfen, so bleiben die weniger flüchtigen und festen Bestandtheile grösstentheils im Rückstande, und die rectificirte Holzsäure hat jetzt nur noch eine gelbliche Farbe, einen weniger unangenehmen brenzlichen Geruch, und enthält eine weniger verunreinigte Essigsäure, steht aber in den eigenthümlichen Wirkungen der rohen Holzsäure nach, so dass sie nicht häufig angewandt wird. Es gelingt zwar auch, eine ganz reine Essigsäure aus der Holzsäure darzustellen, indessen sind hierzu mehrfache Operationen erforderlich. Man benutzt sie zur Bereitung einiger technisch angewandten essigsäuren Salze, z. B. des Bleizuckers.

Ausser dem eben erwähnten Kreosot hat REICHENBACH aus den öl- und theerartigen Producten, die bei der trocknen Destillation des Holzes erhalten werden, eine Menge interessanter Stoffe abgeschieden, von denen nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass sie alle als solche darin enthalten sind, indem manche von ihnen leicht durch die Einwirkung der zu ihrer Ausziehung angewandten starken chemischen Agentien hervorgebracht sein können.

Paraffin (von *parum affinis*), so genannt wegen seiner Eigenschaft, keine andern Verbindungen als Auflösung und Zusammenschmelzung einzugehen. Diese Substanz ist in den theerartigen Massen der trocknen Destillation von Pflanzen- und Thierstoffen, Braunkohlen, verschiedenen Alaunschiefern und in mehreren dickflüssigen Arten von Petroleum enthalten. Destillirt man Theer von Buchenholz, so bekommt man in der Vorlage drei Schichten von Flüssigkeiten, die unterste enthält das Paraffin. Man trennt sie von den andern; sie besteht aus einem Brandöle, in welchem das Paraffin gelöst ist. Wird sie destillirt, so geht zuerst ein sehr flüssiges Brandöl über; in dem Augenblicke, wo die Masse sich zu erheben anfängt, wechselt man die Vorlage. Es geht nun ein Gemisch von Brandöl und Paraffin über, wobei man die Destillation so lange fortsetzt, bis nichts mehr übergeht. Das Product ist dick und mit krystallinischen Schuppen von Paraffin angefüllt. Man löst es in einem gleichen Volum Alkohols von 0,833. Diese Lösung, die vollkommen klar ist, mischt man mit kleinen Mengen Alkohol, bis ihr Volum 6 bis 8 Mal so gross geworden ist. Der Alkohol, welcher anfänglich das Gemisch von Paraffin und Brandöl gelöst hatte, fällt allmählig das Paraffin aus dieser Lösung, weil er die auflösende Kraft des Brandöls immer mehr vermindert. Man wäscht den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten Alkohols, bis er fast farblos geworden ist, löst ihn darauf in kochendem, aus dem er sich nachher beim Erkalten in Flittern und mikroskopischen Nadeln absetzt.

Das Paraffin ist krystallinisch, farblos, glänzend, fettig anzufühlen, ohne Geruch und Geschmack und von 0,87 spec. Gew. Man kann es zwischen den Fingern kneten. Es schmilzt bei $+ 43,75^{\circ} \text{C.} = 35^{\circ} \text{R.}$ und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, farblosen, glasigen Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Es ist flüchtig, sublimirt sich ohne Veränderung, entzündet sich schwierig, verbrennt aber, nachdem es einmal Feuer gefangen hat, mit leuchtender Flamme. Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. Weder concentrirte Säuren noch ätzende Alkalien bewirken irgend eine Veränderung darin. 4 Th. Aether löst davon 1,4 Th. 100 wasserfreier Alkohol lösen beim Kochen 3,45 Paraffin auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse. Bei einer Temperatur von $20^{\circ} \text{C.} = 46^{\circ} \text{R.}$ hält 80procentiger Alkohol nur $\frac{1}{300}$ seines Gewichts in Auflösung zurück. Es löst sich in flüchtigen und fetten Oelen und vereinigt sich durch Schmelzen mit Talg, Schmalz, Wachs, Walrath und Colophonium, aber nicht mit Kampher, Naphthalin, Pech und Benzoë. Es besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen wie das ölbildende Gas.

Picamar, Theerbitter (von *Pix*, Theer, und *amarus*, bitter), wird nach REICHENBACH aus dem in der letzten Hälfte der Theerdestillation übergehenden Theile, dessen spec. Gew. zwischen 0,9 und 1,15 ist, dadurch erhalten, dass man diesen Theil in seinem achtfachen Gewichte einer Aetzkalilauge von 1,16 spec. Gew. auflöst und einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen lässt, wobei allmählig Picamarkali in Krystallen anschießt, welche, von der Flüssigkeit abgesondert, mehrmals durch Auflösen in warmer Kalilauge umkrystallisirt und dann durch Salzsäure zersetzt werden. Das sich abscheidende Oel, das Picamar, wird umdestillirt.

Das Picamar ist ein schwerflüssiges, farbloses, öartiges Liquidum, welches einen schwachen Geruch und äusserst bitteren Geschmack hat. Spec. Gew. 1,095. Siedepunkt bei $+ 270^{\circ} \text{C.} = 216^{\circ} \text{R.}$ Es erstarrt noch nicht bei $- 46^{\circ} \text{C.} = 42,8^{\circ} \text{R.}$ Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wässrige Lösung süsslich und nach Rauch schmeckt, wogegen das Picamar bitter schmeckt. Wasser löst $\frac{1}{1000}$ davon auf. Dagegen lösen 100 Th. Picamar in der Wärme 5 Th. Wasser auf, welches nachher davon abdestillirt werden kann. Mit wasserfreiem oder wenig Wasser haltendem Alkohol mischt es sich in allen Verhältnissen, sowie auch mit Holzgeist, Aether, fetten und flüssigen Oelen, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Mit Eupion, wovon weiter unten, verbindet es sich in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme; beim Erkalten wird es jedoch daraus wieder abgeschieden. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich damit nicht, mit Ausnahme der Essigsäure, welche eine grosse Verwandtschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hilfe der Wärme Selen. Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwicklung. Goldchlorid wird davon hochblau gefärbt. Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte organische Säuren auf. Es löst Harze, Kampher, aber nicht Caoutchouc. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft; damit zusammengesmolzen scheidet es sich beim Erkalten wieder aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen. Das Picamar ist ein elektro-negativer Körper und verbindet sich mit Salzbasen. Es ist noch nicht analysirt.

Kapnomor (von *καπνος*, Rauch, und *μορφα*, Antheil). Dieser Körper findet

sich unter den gewöhnlichen ölartigen Producten der trocknen Destillation vegetabilischer und thierischer Substanzen, und zwar in demjenigen Theile der durch fractionirte Destillation erhaltenen Flüssigkeit, welche im Wasser untersinkt, die also vorzugsweise aus Kreosot besteht, von welchem es durch Behandeln mit Kalilauge u. s. w. abgeschieden werden muss.

Das *Kapnomor* bildet ein wasserklares, farbloses, flüchtiges Oel von demselben Lichtbrechungsvermögen wie das Kreosot. Sein Geruch ist nicht stark, aber angenehm, gewürzhaft, besonders wenn man es in der Hand reibt. Sein Geschmack ist anfangs nicht bemerkbar, wird aber nach einigen Secunden unerträglich stechend, verschwindet jedoch bald und ohne Spur wieder. Es fühlt sich fast gar nicht fettig an. Spec. Gew. 0,9775 bei $+20^{\circ}$ C. = 16° R. Es ist ein Nichtleiter der Elektrizität, giebt Fettflecke auf Papier, die aber ohne Rückstand verdunsten, verändert sich nicht in halbgefüllten Gefäßen, kocht bei $+448^{\circ}$ R., wird durch Umdestilliren nicht verändert, brennt nicht ohne Docht und dann mit russender Flamme. Es ist neutral. In kaltem Wasser ist es fast ganz unlöslich, in heissem etwas löslich. Dagegen löst das *Kapnomor* Wasser auf. Mit Weingeist giebt es eine Auflösung, zu der man viel Wasser setzen kann, ohne dass sie getrübt wird. Mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es löst Phosphor und Schwefel auf, in der Wärme bedeutend mehr als in der Kälte; Selen nur in der Wärme. Es löst Chlor, Brom und Jod, wobei es jedoch zersetzt wird, indem Wasserstoffsäuren und eine ölartige Verbindung mit dem Salz bilde entstehen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine purpurrothe Verbindung, die beim Erhitzen geschwärzt und zersetzt wird. Durch Salpetersäure werden daraus Oxalsäure, Welther'sches Bitter und eine noch nicht untersuchte krystallisirte Substanz gebildet. Von den organischen Säuren löst blos die concentrirte Essigsäure ein wenig ($\frac{1}{300}$) *Kapnomor* auf, wogegen dieses selbst mehrere organische Säuren auflöst. Von Kalium und Natrium wird es nur unbedeutend verändert, und die Metalle überziehen sich darin allmählig mit einer braunen Kruste. Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf, sowie auch leicht reducirbare Metalloxyde selbst beim Kochen nicht darauf wirken. Das *Kapnomor* löst mehrere Salze, vegetabilische Salzbasen, eine Menge fettiger und anderer Pflanzenstoffe, Harze, Farbstoffe, selbst Indigblau auf, welches letztere aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder ausscheidet. Caoutchouc schwillt darin auf und wird in der Wärme davon aufgelöst, und bleibt nach Verdunstung des *Kapnomors* elastisch zurück.

Cedriret, ebenfalls von REICHENBACH unter den Producten der trocknen Destillation entdeckt, und nach dem alten Namen für das saure Wasser, *Cedrium*, und von *Rete*, Netz, so genannt, weil die Krystalle, die sich aus der ölartigen Flüssigkeit durch Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxyds oder auch durch den Sauerstoff der Luft bilden, sich auf dem Filter wie ein Netz in einander weben. Das *Cedriret* krystallisirt in freien rothen Nadeln, es lässt sich entzünden, lodert dabei stark auf und verbrennt ohne Rückstand. Allein schmilzt es nicht, wird aber schon in gelinder Hitze zersetzt und in noch höherer verkohlt. Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf; von concentrirter Salpetersäure wird es gänzlich zersetzt. Essigsäure von 1,07 spec. Gew. nimmt beim Kochen ein wenig auf. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol, Aether und Aetherarten, Terpenthinöl, Eupion, Picamar, *Kapnomor*, Petroleum, Mandelöl und in geschmolzenem Paraffin. Dagegen löst es sich in der Kälte in Kreosot mit Purpurfarbe auf und kann aus dieser Lösung durch Alkohol krystallinisch ausgefällt werden. Die Lösung wird sowohl durch Sonnenlicht als auch durch Erhitzung in der Art zerstört, dass darin das *Cedriret* zerstört und gelb gefällt wird.

Pittakall. REICHENBACH hat ferner in dem Theeröle eine Substanz gefunden, die von Baryterde indigblau gefärbt wird und die er Pittakall (von πῖττα, Harz, und καλός, schön) nennt. Als Beweis von der Gegenwart dieses Stoffes im Theeröle wird folgende Probe angegeben: Wenn man den in Wasser unter-sinkenden Theil desselben, der also erst bei vorgerückter Destillation erhalten wird, mit Kali behandelt, so dass der grösste Theil der Säure gesättigt wird, das Oel aber noch eine schwach saure Reaction auf Lackmuspapier behält, und dann unter Umrühren Barythydrat zusetzt, so wird das Oel überall da, wo es von der Luft getroffen wird, dunkelblau. Keine andere Base als Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Farbe bleibt nicht in diesem Gemenge, sondern wird allmählig schwarz; im reinen Zustande erhält sie sich jedoch unverändert. Wird reines Pittakall aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdunstung erhalten, so vereinigt es sich zu einer dunkelblauen festen spröden und abfärbenden Masse, die, wie andere dunkelblaue Farben, einen kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakall gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe und ein dünner Ueberzug davon reflectirt ein gelbes Licht, wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig, und giebt bei der trockenen Destillation Ammoniak. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber im aufgeschlemmten Zustande wird es davon aufgenommen, so dass es aus einer verdünnten Lösung allmählig ganz niederfällt, was jedoch mit einer mehr concentrirten nicht der Fall ist. Durch einen Zusatz von Alkali zur Flüssigkeit wird es abgeschieden. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich ins Rothe. Sie lösen dasselbe auf und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau, wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme, indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. Mit Thonerde und Zinnoxid kann dieser blaue Farbstoff niedergeschlagen werden, und auf Baumwolle und Leinen ein so dauerhaftes Blau geben, dass es dem Einflusse von Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin widersteht.

Eupion (von εὔ, gut, und πῶν, Fett) ist ein flüchtiges Oel, gleichfalls von REICHENBACH aus den Destillationsproducten ausgeschieden, welches sich durch seine vollkommene Unveränderlichkeit auszeichnet, worauf sich der ihm gegebene Name bezieht. Dieses Oel begleitet das Paraffin und hängt demselben hartnäckig an. Von den andern Brandölen unterscheidet es sich dadurch, dass es in wasserfreiem Alkohol viel weniger löslich ist, sowie es mit dem Paraffin der Fall ist. Nach REICHENBACH bekommt man am meisten davon durch Destillation stickstoffhaltiger Körper. Es scheidet sich in flüssigem Zustande gleichzeitig mit dem Paraffin ab, wenn man dieses mit concentrirter Schwefelsäure reinigt, von dem es durch Destillation geschieden wird. Am reinsten soll es nach REICHENBACH aus den Destillationsproducten von Rüböl erhalten werden. Durch wiederholte Rectificationen kann es bis auf ein spec. Gew. von 0,655 gebracht werden. In diesem reinen Zustande ist es farblos, wasserklar, besitzt eine sehr geringe lichtbrechende Kraft, hat einen angenehmen Blumengeruch, aber keinen Geschmack; man empfindet auf der Zunge nur eine Kühlung. Es fühlt sich weder fettig noch rauh an. Seine Leichtflüssigkeit übertrifft die aller andern Flüssigkeiten. Es kocht bei + 37,6° R. Durch Wärme dehnt es sich mehr aus, als die meisten Körper. Es breitet sich nicht auf der Oberfläche des Wassers aus. Es ist ein Nichtleiter für die Electricität. Es ist vollkommen neutral, verändert sich nicht bei der Aufbewahrung; auch Licht trägt zu seiner Zerstörung nichts bei. Es brennt mit einer hellen leuchtenden Flamme. In Wasser ist es unlöslich; mit wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, aber wenig löslich in Alkohl von 0,82. Auch mit den Aetherarten und einem grossen Theile der fetten und flüchtigen Oele ist das Eupion in allen Verhältnissen mischbar. Es löst selbst

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

ein wenig Phosphor und Schwefel auf, jedoch mehr in der Wärme als in der Kälte. Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit, ohne es zu zersetzen, und die beiden letzteren werden von Eupion aus Wasser ausgezogen. Kalium wird durch Eupion nicht verändert und kann darin aufbewahrt werden. Unorganische concentrirte Säuren wirken darauf weder lösend noch zersetzend. Alkalien lösen es nicht, wenn es nicht mit einem andern Körper, z. B. Kreosot, vermischt ist. Leicht reducirbare Metalle haben darauf keinen Einfluss. Das Eupion löst weder Salze noch Pflanzenbasen, noch im Allgemeinen Harze auf; mit Copaivabalsam aber lässt es sich mischen. Im Allgemeinen gehört das Eupion zu den indifferentesten Körpern und lässt sich nur mit verschiedenen fetten Substanzen und Aetherarten mischen. Nach einer Analyse von HESS besteht es aus 83,57 Kohlenstoff und 16,41 Wasserstoff; die Formel $C^8H^6 = 457,07$ giebt 83,617 Kohlenstoff und 16,383 Wasserstoff.

LAURENT hat noch zwei andere Stoffe in dem am wenigsten flüchtigen Theile des Theers entdeckt, die bei weiter fortgesetzter Destillation in einer neuen kleineren Retorte erhalten werden und welche er Chrysen und Pyren nennt, die jedoch hier nur kurz erwähnt werden können.

Theer und Pech (*Pix liquida* und *Pix sicca*) wird ein brenzliches Oel genannt, das gewöhnlich bedeutend mit unzerstörtem Harze gemengt ist, und durch eine Art von abwärts gehender Destillation der harzreicheren Theile mehrerer Pinusarten gewonnen wird, welche Operation man das *Theerschwelzen* nennt. Zu Anfange der Operation kommt viel Holzsäure mit einem dünnern Theere, dann aber beständig weniger Flüssigkeit und mehr consistenter Theer. Die zurückbleibende glänzende dichte und schwere Kohle nennt man Theerkohle.

Der Theer ist eine zähe, braune, halbflüssige Masse von eigenem Geruche, die sich lange weich erhält, ohne zu erhärten. Er besteht aus mehreren mit Essigsäure verbundenen Brandharzen und aus Colophon, die sämmtlich theils in Terpenthinöl, theils in Brandölen zu der halbflüssigen Masse aufgelöst sind. Wird Theer mit Wasser angerührt, so bekommt dies eine gelbe Farbe und den Geschmack des Theers, sowie die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Diese Auflösung wird Theerwasser, *Aqua picea*, genannt, früher als Heilmittel, jetzt noch in der Gerberei zum Schwelen der Häute und mehrern andern Behufe gebraucht. Der Theer ist übrigens in Alkohol und Aether löslich, und lässt sich mit fetten und flüchtigen Oelen mischen. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht ein Gemenge von Terpenthinöl mit viel Brandöl und etwas Brandharz über, das braun ist und einen starken unangenehmen Geruch hat. Dieses Oel wird Pechöl genannt. Durch Umdestilliren mit Wasser wird es farblos. In der Destillirblase bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten erhärtet und Pech (*Pix sicca* oder *navalis*) genannt wird. Gewöhnlich wird indessen das Pech durch Einkochen des Theers in offenen Kesseln bei gelinder Wärme bereitet. Es besteht aus Brandharz und Colophon, ersteres jedoch im überwiegenden Verhältnisse. Bei + 33° C. = 26,4° R. wird es weich, so dass es sich kneten und ausziehen lässt, und wird eine eben in den Händen geknetete Kugel von weichem Pech heftig auf den Boden geworfen, so zerspringt sie mit glasigem Bruche. Das Pech schmilzt in kochend heissem Wasser, ist in Alkohol, und sowohl in ätzenden als in kohlen-sauren Alkalien auflöslich. Die technische ausgedehnte Anwendung von Theer und Pech ist bekannt.

Kohle. Bei Bereitung der Holzsäure bleibt das in Kohle umgewandelte Skelet des Holzes zurück. Oft wird jedoch bei der Verkohlung des Holzes auf die flüchtigen Producte keine Rücksicht genommen, sondern man lässt sie verloren gehen und macht nur die Kohle zum Gegenstande der Operation, in den

sogenannten Kohlenmeilern. Das chemische Verhalten der Kohle wird bei *Carbo praeparatus* angegeben werden.

An die Producte von der trocknen Destillation des Holzes schliessen wir hier noch Einiges an über die Producte von der trockenen Destillation der Steinkohlen, die bekanntlich sehr häufig unternommen wird zur Gewinnung des Leuchtgases.

Steinkohlentheer und Steinkohlenöle. Die Steinkohlen geben bei der trocknen Destillation viel weniger wasserhaltige Producte als Holz, und diese bestehen aus einer Auflösung von kohlen saurem und schwefligsaurem Ammoniak, die zur Bereitung von reinem kohlen sauren Ammoniak und zu Salmiak benutzt werden. Das Meiste, was in flüssiger Form übergeht, besteht aus reinem Theer, der im Aeussern etwas dem Theer aus Holz gleicht, im Geruche und vielen andern Verhältnissen aber von demselben verschieden ist. Er ist wie der Holztheer eine Auflösung von Brandharz in Brandöl, aber dieses Brandharz ist nicht sauer, sondern im Gegentheile eine Verbindung von Brandharz mit Ammoniak. Wird dieser Theer mit Wasser destillirt, so bekommt man in der Vorlage ein dunkelgelbes, dem Petroleum nicht unähnliches Brandöl, welches auf einer zugleich mit überdestillirenden Auflösung von kohlen saurem Ammoniak schwimmt. Bei wiederholter Destillation mit einer neuen Menge Wassers hinterlässt es noch etwas Brandharz und geht nur strohgelb über. Es besitzt einen starken, durchdringenden und eigenthümlichen Geruch, und hat mit Naphtha oder Petroleum viel Analogie. Spec. Gew. 0,770. Es ist so flüchtig, dass es, auf die Hand getropft, sehr schnell verdunstet und die Haut trocken lässt. Es brennt mit klarer und russender Flamme; es löst Caoutchouc auf, welches nach Abdampfen des Oels bei $+ 400^{\circ}$ C. = 80° R. mit Beibehaltung seiner Elasticität zurückbleibt. Von dieser auflösenden Kraft des Oels auf Caoutchouc wird technische Anwendung gemacht zur Bereitung wasserdichter Zeuge.

Bei Untersuchung des Brandöls von Steinkohlen hat RUNGE 3 basische und 3, wenn nicht saure, doch wenigstens elektro-negative Oele gefunden, denen er nach der Farbe, die sie bei einer gewissen Reaction annehmen, Namen gegeben hat, wie *Kyanol*, *Leukol*, *Pyrröl*, von *Olum*, Oel, und *κύανος*, blau, *λευκός*, weiss und *ρυθρός*, roth; *Rosolsäure*, von *roseus*, roth, *Brunolsäure*, von *brunus*, braun, und *Karbolsäure*, von *Carbo*, Kohle, mit Hinzufügung der ersten Sylbe von *Oleum*. REICHENBACH hat zu zeigen gesucht, dass mehrere dieser Körper identisch seien mit den von ihm in den Destillationsproducten von Holz entdeckten und beschriebenen Substanzen.

Naphthalin. Der Steinkohlentheer enthält ausserdem noch einen Körper, der zuerst von GARDEN beobachtet und nachher von KIDD ausführlich beschrieben und benannt worden ist. Man erhält denselben, wenn grössere Quantitäten von Steinkohlentheer für sich, ohne Wasser, bei einer sehr gelinden, allmählig verstärkten Wärme erhitzt werden. Zuerst geht Brandöl allein über, dann kommt Brandöl mit aufgelöstem Naphthalin, und darauf sublimirt sich Naphthalin allein in Krystallen. Wird die Operation bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so kommen zuletzt die Producte von der Zerstörung des Brandharzes. Das Naphthalin wird vom Oele durch Auflösen in Alkohol und langsames Erkalten oder freiwillige Verdunstung gereinigt, wodurch man es krystallisirt erhält.

Das Naphthalin entsteht, wie REICHENBACH gezeigt hat, eigentlich nur, wenn die Producte von der trocknen Destillation einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, z. B. durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Darum findet man es nicht in dem Holztheer, wohl aber in dem Brandöle, welches sich in den Gasfabriken ansammelt, in denen Theeröl oder flüssiger Theer angewandt werden. Aus anderweitigen Versuchen scheint ferner hervorzugehen, dass, wenn der Steinkoh-

lentheer einer gelinden Oxydation ausgesetzt wird, sich Naphthalin in noch grösserer Menge bildet.

Das Naphthalin ist ein farbloser, durchsichtiger, krystallinischer Körper. Es besitzt einen eigenthümlichen, in der Ferne nicht unangenehmen Geruch. Es schmeckt brennend und aromatisch. Aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirt es beim langsamen Abdampfen, sowie bei langsamer Sublimation in einem Glaskolben, dessen Boden längere Zeit gelind erwärmt wird, oder in einem langhalsigen Glaskolben, worin man es mit Wasser kocht, in dünnen rhombischen Tafeln. Wenn es aus einer Auflösung in 40 Th. anschießt, so spielen die Krystalschuppen mit allen Regenbogenfarben. Als Pulver fühlt es sich zart an. Es sinkt im Wasser unter. An der Luft verdunstet es langsam, den eigenthümlichen Geruch verbreitend. Es schmilzt leicht beim Erhitzen und fängt bei $+ 82^{\circ} \text{C.} = 65,6^{\circ} \text{R.}$ an zu erstarren, wobei es krystallinisch wird: bei $+ 240^{\circ} \text{C.} = 468^{\circ} \text{R.}$ kommt es ins Kochen und sublimirt sich. Mit Wasserdämpfen destillirt es mit der grössten Leichtigkeit über und kann auf diese Weise am besten von fremden nicht flüchtigen Einmischungen gereinigt werden. In offener Luft entzündet es sich schwer und verbrennt mit russender, leuchtender Flamme und unter Absetzung von ausserordentlich viel Russ, der rundherum in Flocken niederfällt. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem wenigstens in solcher Menge aufgenommen, dass dieses beim Erkalten milchig wird, die filtrirte Flüssigkeit riecht und schmeckt schwach nach Naphthalin. In Alkohol und Aether ist es leicht auflöslich. 4 Th. Naphthalin wird von $\frac{1}{4}$ Th. warmen Alkohols aufgelöst: die Auflösung gesteht beim Erkalten durch eine Zusammenhäufung von Krystallen. Auch in flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Auch mit den Säuren vereinigt sich das Naphthalin. Mit Schwefelsäure giebt es eine eigenthümliche Verbindung. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und in der Wärme zersetzt. Von Salzsäure wird es im Kochen unbedeutend aufgelöst; die Säure färbt sich roth mit einem Stiche ins Purpurfarbene. Von Oxalsäure und Essigsäure wird es leicht mit einer klaren rothen Farbe aufgelöst. Die in der Wärme gesättigte Auflösung in Essigsäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Nach den übereinstimmenden Analysen von FARADAY, LAURENT und MITSCHERLICH ist das Naphthalin $\text{C}^2\text{H}^2 = 407,449$, oder, da es in chemische Verbindungen mit der doppelten Anzahl der Aequivalente eingeht, $\text{C}^{10}\text{H}^4 = 814,198$, und besteht in 100 Theilen aus 93,87 Kohlenstoff und 6,13 Wasserstoff.

Des Leuchtgases wird bei Carbo Erwähnung geschehen.

Acidum succinicum. *Bernsteinsäure.*

(Acidum succinicum album. Sal Succini album. *Weisse Bernsteinsäure. Weisses Bernsteinsalz.*)

Weisse, bisweilen in einer Rinde zusammenhängende Krystalle, der Luft ausgesetzt nicht veränderlich, von saurem Geschmacke, nur einen schwachen Geruch nach Bernsteinöl aushauchend, im Feuer völlig flüchtig, in fünf Theilen Wasser und auch in Weingeist löslich. Sie werden in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Wird in chemischen Fabriken aus dem Bernsteine bereitet. Man hüte sich vor der unreinen.

Die Bernsteinsäure ist im Jahre 1546 von AGRICOLA zuerst aufgeführt, BOYLE hat sie aber erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts als Säure erkannt.

Diese Säure ist vorzüglich in dem Bernsteine enthalten; sie ist aber auch in der Braunkohle von MUSCAU durch RABENHORST (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1838. XXXVIII. 397.) aufgefunden worden. Nach LECANU und SANGIORGIO (BUCHN. Repert. XV. 102.) findet sie sich auch in den Terpenhinarthen, was auch anderweitig bestätigt ist. Ihr angebliches Vorkommen in Wermuth ist wenigstens zweifelhaft. Sie scheint aber auch unter verschiedenen Umständen erzeugt zu werden. Als unzweifelhaftes Oxydationsproduct ist sie aus Bienenwachs, japanischem Wachs, Wallrath, Margarinsäure und Stearinsäure erhalten worden. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1842. XLIII. 346). BEISENHIRTZ und JOHN (Berl. Jahrb. d. Pharm. 1848. XIX. 158) haben sie aus einem der Essiggährung unterworfenen Gemische, und zwar in weissen Nadeln sublimirt, erhalten.

Aus dem Bernsteine wird die Bernsteinsäure durch trockne Destillation gewonnen. Diese kann in einer Glasretorte mit tubulirter Vorlage vorgenommen werden, geschieht aber gewöhnlich in den Fabriken in eisernen Retorten. Zuerst destillirt ein saures Wasser über, dann condensirt sich zugleich Bernsteinsäure im Halse der Retorte und es fließt ein farbloses Oel in die Vorlage, und gegen das Ende der Operation setzt sich ein gelber Anflug in den hintern Theil des Retortenhalses. Während dessen entwickelt sich beständig Gas, welches jedoch nach DRAPIEZ (Schw. J. XXX. 144.) nicht mehr als 0,014 vom Gewichte des Bernsteins beträgt und ölbildendes Gas ist, welches verdampftes Brandöl enthält. Die saure Flüssigkeit enthält, ausser Bernsteinsäure, auch Essigsäure, deren Menge DRAPIEZ zu 0,015 vom Bernsteine angiebt. Die Bernsteinsäure beträgt ungefähr 0,0465. Beim Rösten des Bernsteins zur Firnissbereitung kann eine beträchtliche Menge dieser Säure gesammelt werden, denn der geröstete Bernstein ist gerade in dem Zeitpunkte, wo die Entwicklung der Säure aufhört, zur Auflösung in Alkohol oder in fetten Oelen am tauglichsten.

Eine reichlichere Ausbeute an Säure wird erhalten, wenn man auf 2 Pfund grob zerstoßenen Bernstein 40 Drachmen mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure gießt und ihn nun auf einem flachen steinernen Gefäße röset, bis er kaffeebraun wird, worauf man ihn in die Retorte bringt und destillirt. Ein Zusatz von Schwefelsäure ist zuerst von BARTH empfohlen und von GEHLEN und MEYER als nützlich bestätigt (BUCHN. Repert. II. 300. und VII. 246.). Die Säure scheint nämlich im Bernsteine an das Harz gebunden zu sein, und wenn von demselben die Bernsteinsäure durch die mächtigere Schwefelsäure getrennt worden, so kann die Bernsteinsäure leichter sublimiren, und die Ausbeute erreicht das Doppelte.

Dieser Erfolg scheint darauf hinzudeuten, dass die Säure im Bernsteine schon gebildet bestehe, und nicht erst ein Product der Destillation sei. Denn auch schon durch bloße Behandlung des Bernsteins mit kochendem Wasser oder mit Weingeist, oder noch besser mit Kalilösung, wird ein Theil Säure ausgezogen, und BERZELIUS hält sich überzeugt, dass man durch Kochen von äusserst feins geriebenem Bernsteine mit Aetzkalilauge, und Ausziehen des ungelösten Theils mit warmer verdünnter Salzsäure alle Bernsteinsäure aus dem Bernsteine erhalten könne, ja LAMPADIUS ist es gelungen, durch Auflösen des Bernsteins in Schwefelkohlenstoff die ganze im Bernsteine enthaltene Menge der Säure als Rückstand zu erhalten.

Die gewonnene Säure ist gelb oder gelblichbraun und stark durch Brandöl verunreinigt, von dem sie sich schwer abscheiden lässt. Sie wird in dem bei der Destillation erhaltenen sauren Wasser aufgelöst und durch feuchtes Papier gesiehet, wodurch ein grosser Theil des beigemengten Oeles zurückgehalten und nach dem Abdampfen ein schon etwas gereinigtes Bernsteinsalz gewonnen

wird, welches zum Theil in diesem Zustande in den Handel kommt, zum Theil schon von den Fabrikanten noch weiter gereinigt wird.

Wenn die im Handel vorkommende gereinigte Bernsteinsäure einer nochmaligen Reinigung bedarf, so wird durch Auflösen, Filtriren und Umkrystallisiren derselben allerdings ein Theil des verunreinigenden Oels entzogen werden können, doch wird, wenn die Auflösung sehr braun gefärbt ist, ein Zusatz von thierischer Kohle, am besten von Blutlaugenkohle, mit welcher man die braune Auflösung digerirt, sehr nützlich sein. Die durch das Filtrum gegangene ungefärbte Flüssigkeit wird zum Krystallisiren abgedampft. Dieses Verfahren reinigt jedoch die Säure nicht von dem beigemengten Oele, sondern benimmt diesem bloß die Farben. Daher wird die anfangs ungefärbte Flüssigkeit beim Abdampfen nach und nach wieder gelb und braun, weil sich das Oel dabei oxydirt und dunkler färbt. Durch dieses Kochen mit Kohlenpulver wird nicht, wie Fournroy behauptet hat, die Natur der Säure verändert.

Man reinigt die aufgelöste und wieder eingekochte Säure auch durch Sublimation, die aber bei möglichst geringer Hitze vorgenommen werden muss. Will man aber die Säure vollkommen rein haben, so wird diese mit kohlensaurem Kali gesättigt, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, die Lauge mit dem obenerwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsäure Bleioxyd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. 40 Th. bernsteinsäures Bleioxyd erfordern 3 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die vorher mit 20 bis 30 Mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Hierdurch entstehen unauflösliches schwefelsäures Bleioxyd und auflösliche Bernsteinsäure, welche aus der Auflösung durch Krystallisation gewonnen wird. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure mit verloren, weil das bernsteinsäure Bleioxyd nicht völlig unauflöslich ist, allein die gewonnene Säure ist völlig rein. Man hat auch vorgeschlagen, die Säure mit Salpetersäure zu kochen, wodurch die Bernsteinsäure nicht verändert wird, aber es entstehen neue Körper aus dem die Säure begleitenden Oele, welche die Säure verunreinigen.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden prismatischen Krystallen. Sie besitzt einen eigenen, schwach säuerlichen Geschmack, der immer etwas von dem der Säure anhängenden Oele an sich behält, auch in salzigen Verbindungen fast ungeschwächt bemerkbar ist. Sie ist flüchtig und lässt sich ohne Rückstand sublimiren, wenn sie vom Oele frei ist; ist noch Oel beigemischt, so bleibt ein geringer kohligter Rückstand. Die Dämpfe sind brennbar und reizen sehr zum Husten und Niesen. 25 Th. kaltes und 3 Th. kochend heisses Wasser lösen 4 Th. Bernsteinsäure auf. Von kaltem Alkohol wird sie langsam, aber von $4\frac{1}{2}$ Theil kochendem aufgelöst. Von Schwefel- und Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Spec. Gew. = 1,55. Die wasserleere Säure besteht aus 48,043 Kohlenstoff, 3,991 Wasserstoff und 47,066 Sauerstoff, und erhält die Zahl $C^4H^2O^3 = C^4H^2 + O^3 = 625,44$; betrachten wir nämlich die Säure als das Oxyd eines zusammengesetzten organischen Radicals, und bezeichnen dieses letztere mit dem Namen: Succinyl, so erhält die Bernsteinsäure die wissenschaftliche Benennung Succinylsäure, $\overset{\text{---}}{\text{Sc}}$, unter welchem Namen sie von BERZELIUS abgehandelt ist. Demselben Radical C^4H^2 begegnen wir in der Weinstein säure, in der es den Namen Tartryl erhält, so dass Succinylsäure und Tartrylsäure nur durch ihren Sauerstoffgehalt verschieden sind. Die krystallisirte Bernsteinsäure enthält 1 At. oder 15,243 Proc. Wasser. Wird diese beim Sublimiren längere Zeit hindurch in einer Temperatur von 430° bis 440° C. = 404 bis 442° R. erhalten, so lässt sie nach D'ARCEZ ein halbes Atom Wasser fahren, und das zweite halbe Atom geht erst bei wiederholten Sublimationen

fort, oder wenn man einen wasserbegierigen Körper, wie wasserleere Phosphorsäure, beigemischt hat. Mit den Basen bildet sie die bernsteinsäuren Salze, welche die neutralen Eisenoxydsalze mit einer eigenen blässrothen Farbe fallen und durch trockne Destillation zerlegt werden, indem die Säure in brenzliches Oel, Wasser, Essig, kohlen-saures Gas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt wird. Wird Bernsteinsäure in einem Strome von Ammoniakgas gelinde erhitzt, so bildet sich ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher krystallisirender Körper, den D'ARCET Succinamid nennt und der kein Ammoniaksalz zu sein scheint, denn erst beim Erhitzen mit Kali wird Ammoniak daraus entwickelt (Pharm. Centrabl. 1835. S. 471 und 463).

Die Bernsteinsäure ist ihres hohen Preises wegen Verfälschungen unterworfen, die jedoch früher wohl häufiger vorgekommen sein mögen als jetzt. Schon die äussere Beschaffenheit der Säure wird eine solche Muthmassung erregen, wenn sie nicht gehörig krystallisirt ist. Ein zu grosser Gehalt an brenzlichem Oele, wodurch sie zum medicinischen Gebrauche untauglich wäre, wird durch die braune Farbe und den starken Geruch nach brenzlichem Bernsteinöle angezeigt. Es soll aber saures schwefelsaures Kali, mit Gips untermischt, ferner Weinstein, Weinsteinsäure, Sauerkleesalz, Salmiak, Zucker, Salpeter und Kochsalz beigemischt vorkommen. Eine unabsichtliche Verunreinigung durch bernsteinsäure Kalkerde rührt vielleicht zum Theil von der bei der Sublimation der Säure mechanischen Mitverflüchtigung dieses Salzes, grösstentheils aber wahrscheinlich von der zur Reinigung angewandten thierischen Kohle her.

Die meisten dieser Verfälschungsmittel bleiben im Rückstande, wenn man die Säure mit 2 Th. Alkohol digerirt, in welchem sich die reine Bernsteinsäure vollständig auflöst, oder auch, wenn man etwas von der Säure im Platinlöffel erhitzt, wo sie leicht zum Flusse kommen, ruhig wie Oel fliessen, beim Erkalten krystallisiren, bei stärkerer Hitze sich vollständig verflüchtigen muss, bis etwa auf einen geringen kohligen Rückstand, welcher von brenzlichem Oele herrühren kann. Bleibt ein weisser Rückstand, der in der wässrigen Auflösung sauer reagirt, dessen Auflösung mit essigsauerm Bleioxyd einen in wenig Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag (schwefels. Bleioxyd). mit salzsaurem Baryt gleichfalls einen Niederschlag giebt, so war es saures schwefelsaures Kali. Eine geringe Beimischung von Schwefelsäure kann aber davon herrühren, dass bei der Sublimation der Säure dem Bernsteine etwas Schwefelsäure zugesetzt und etwas davon mit in die Höhe gerissen worden ist.

Beigemischte Weinsteinsäure kann nur in grösserer Menge an dem niederfallenden Weinstein erkannt werden, wenn man zu der wässrigen Auflösung der Säure etwas concentrirte Kalilösung setzt, so jedoch, dass die Säure vorwaltet bleibt. Weit empfindlicher ist folgende Prüfungsmethode: es werden einige Gran der zu prüfenden Säure mit eben so viel zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben und in einer Proberöhre mit 3 bis 4 Th. kalten Wassers übergossen, wobei die Auflösung bei vorhandener Weinsäure durch den entstehenden Weinstein trübe wird, und die rothe Farbe derselben unter Gasentwicklung in eine gelbbraune übergeht, weil die abgeschiedene Chromsäure durch die Weinsäure zum Theil zu Chromoxyd reducirt wird. Erhitzt man dann noch das trübe Gemisch über der Weingeistlampe, so tritt noch stärkere Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit wird klar, aber zugleich von dunkel rothbrauner, ins Grüne ziehender Farbe, so dass sie bei auffallendem Lichte fast schwarz erscheint. In der Wärme wirkt auch noch die Weinsäure aus dem in der Kälte niedergefallenen Weinstein desoxydierend auf die Chromsäure, und die Aenderung der Farbe tritt noch bedeutender hervor. Die Eigenschaft der Weinsäure, auf die Chrom-

säure desoxydirend zu wirken, theilt dieselbe nun zwar noch mit vielen andern Körpern, aber nicht mit der Bernsteinsäure.

Eine nach dem Verbrennen des Rückstandes zurückbleibende kalihaltige Kohle kann aber auch von Sauerkleeesalz herrühren. Dann wird, gleicherweise auch bei einer Verfälschung mit reiner Kleesäure, eine Auflösung der zu prüfenden Säure mit schwefels. Kalke den unauf löslichen klees. Kalk erzeugen. Von Weinstein ist der Rückstand nach dem Verbrennen eine schwarze kalihaltige Masse, die gleichfalls mit Säuren braust.

Bleibt ein neutral reagirender Rückstand, so ist dieser Gips, wenn er in Wasser schwer auflöslich ist, Kochsalz aber, wenn er sich leicht auflöst und die Auflösung durch Silbersolution gefällt wird, auch das durchs Verdunsten wieder gewonnene Salz in der Hitze knistert (Spuren von salzsauren Salzen können durch Kochen der Bernsteinsäure mit ungereinigtem Kohlenpulver hineingekommen sein). Findet auf glühenden Kohlen eine Verpuffung statt, so war es Salpeter. Sollte der Rückstand nach dem Glühen Boraxsäure sein, so brennt der damit in Berührung gebrachte Weingeist mit grüner Flamme, und vor dem Löthrohre schmilzt sie zu einer Glasperle.

Salmiak ist in Alkohol unauflöslich und entwickelt beim Zusammenreiben mit Aetzkali oder Aetzkalk ammoniakalische Dämpfe. Zucker wird durch den süßen Geschmack erkannt, welchen das auf ein gleiches Gewicht Säure gegossene Wasser annimmt, und durch den Geruch nach verbranntem Zucker auf glühende Kohlen gestreut.

Die Bernsteinsäure wird als innerliches Heilmittel angewandt. Ihr Gehalt an brenzlichem Oele war in früheren Zeiten im Allgemeinen bedeutender als jetzt, wo sie häufig von beinahe völlig weisser Farbe vorkommt.

Acidum sulphuricum crudum. *Rohe Schwefelsäure.*

(Oleum vitrioli. *Vitriolöl.*)

Eine farblose, aufs Höchste ätzende Flüssigkeit von der Dicke eines Oels, aus Schwefelsäure und Wasser bestehend, bisweilen Blei, Eisen, auch Salpetersäure und andere fremdartige Substanzen enthaltend. Die Säure werde verworfen, welche durch Arsenik verunreinigt ist. Spec. Gew. = 1,840 bis 1,845.

Bewahre sie vorsichtig auf. Sie wird in chemischen Fabriken bereitet.

Acidum sulphuricum dilutum. *Verdünnte Schwefelsäure.*

(Spiritus Vitrioli. *Vitriolspiritus.*)

Nimm: Rectificirte Schwefelsäure ein Pfund.

Durch Eintröpfeln mische sie mit

destillirtem Wasser fünf Pfund.

Sie sei klar, farblos.

Acidum sulphuricum rectificatum seu depuratum. *Rectificirte oder gereinigte Schwefelsäure.*

(Acidum seu Oleum Vitrioli rectificatum seu depuratum. *Rectificirte oder gereinigte Vitriol-Säure oder Oel.*)

Rohe Schwefelsäure rectificire aus einer in ein Sandbad gesetzten gläsernen Retorte, wobei der zuerst übergehende sechszehnte Theil verworfen wird. Die erhaltene Säure bewahre vorsichtig in mit Glasstöpseln verschlossenen Gefässen.

Sie sei farblos, aufs Höchste ätzend, von schwefelsaurem Blei, Arsenik, wie auch von Salpetersäure frei. Spec. Gew. = 1,845.

Sie enthält in 100 Theilen 81 Theile wasserleerer Säure.

Die Schwefelsäure kommt zwar auch in der Natur in freiem Zustande, und zwar meistens in vulkanischen Gegenden, vor, jedoch mit so vielem Wasser verdünnt, dass sie technisch nicht benutzt werden kann. So fand HUMBOLDT dieselbe in dem Pusambio (Essigfluss), welcher in einer Höhe von 1700 Toisen (= 10,000 Fuss) bei den Vulkanen Puracé und Satara (in der mittleren Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, und dessen Wasser so sauer ist, dass die Fische darin sterben, und dass der feine Wasserstaub in der Luft Schmerzen in den Augen erregt. RIVERO hat dieses Wasser untersucht und in einem Litre (= 0,87 Preuss. Quart) desselben gefunden: 16,68 Gran Schwefelsäure, 2,84 Gran Salzsäure, 3,7 Gran Thonerde, 2,47 Gran Kalkerde und eine Spur Eisen. Die Oeffnung der genannten Vulkane ist mit einer 48 Zoll starken Schwefelkruste bedeckt, und dasselbe zeigt sich bei den Spalten des Berges. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei einigen Vulkanen auf Java, wo sich ebenfalls viele Schwefeldämpfe entwickeln, die sich an den festen Gegenständen ansetzen, so dass auch hier die Krater ganz mit Schwefel inkrustirt sind. In dem Krater des Berges Idjeng auf der östlichen Seite der Insel findet sich der sogenannte Schwefelsäuresee, aus dem sich fortwährend Schwefeldämpfe entwickeln. Das Wasser dieses Sees ist weiss und enthält, nach einer Analyse von VAUQUELIN, als vorwaltenden Bestandtheil freie Schwefelsäure, demnächst schwefelichte Säure, Salzsäure, schwefelsaure Thonerde, eine kleine Quantität gewöhnlichen Alauns, Gips, schwefelsaures Eisenoxydul und Spuren von Schwefel (SCHWEIGGER-SEID. N. Jahrb. 1832. VI, 225). Freie natürliche Schwefelsäure findet sich ferner in der Grafschaft Tennessee in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Der Ort, wo diese Säure sich bildet, ist unter dem Namen der sauren Quellen bekannt. Dieselben entspringen an einem kleinen, etwa 5 Fuss über der Erde sich erhebenden Hügel, der aus angespültem Erdreiche von graulichlicher Farbe besteht, in welchem sich eine grosse Menge Eisenkies in unendlichen kleinen Körnern befindet, die der allmählichen Verwitterung unterliegen. Bei trockenem Wetter nimmt die Menge der Säure zu (FRONIER'S Notizen 1829. Nr. 524. S. 230). An Basen gebundene Schwefelsäure kommt in allen Reichen der Natur vor, am häufigsten in Mineralreiche, in Gips, Vitriol, Alaun u. dergl.

Zur technischen Anwendung gelangt indessen nur die künstlich dargestellte Schwefelsäure, welche auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wird, und dieselben entsprechende zwei verschiedene Arten von Schwefelsäure darstellt, je nachdem dieselbe aus dem Eisenvitriol durch Hitze ausgetrieben oder aus dem Schwefel durch Oxydation gewonnen wird.

Im 15. Jahrhunderte zeigte BASILIUS VALENTINUS zuerst, dass man aus dem

Eisenvitriol durch Destilliren eine höchst ätzende Säure von ölicher Consistenz gewinnen könne, daher der Name Vitriolöl. Die fabrikmässige Gewinnung scheint aber zuerst in Nordhausen in Sachsen betrieben worden zu sein, daher heisst die auf diese Weise gewonnene Schwefelsäure auch jetzt noch Nordhäuser oder Sächsisches Vitriolöl, obgleich gegenwärtig auch in andern Ländern Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol destillirt wird.

Die Methode, durch Verbrennen des mit Salpeter gemengten Schwefels Schwefelsäure zu gewinnen, soll schon im Jahre 1697 in England erfunden worden sein, doch wurde sie erst im 18. Jahrhunderte fabrikmässig benutzt, und die so gewonnene Säure erhielt den Namen Englische Schwefelsäure, welchen Namen sie auch jetzt noch führt, obgleich dergleichen Schwefelsäurefabriken nachher in allen Ländern errichtet worden sind.

Die Schwefelsäure kommt demnach im Handel unter dem Namen Sächsisches Vitriolöl und Englische Schwefelsäure vor, je nachdem sie nach der ersten oder zweiten Methode bereitet worden ist.

Die sächsische Schwefelsäure kann nur aus dem Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) und nur an den Orten, wo dieses Salz sehr wohlfeil erzeugt wird, wie am Harz, in Böhmen u. s. w., gewonnen werden; die schwefelsauren Salze mit sehr mächtigen Basen, wie schwefelsaures Kali, Natron, Baryt, Kalkerde u. s. w., lassen auch in der stärksten Hitze ihre Säure nicht fahren; andere, wie schwefelsaure Thonerde, Kupferoxyd, erfordern eine so grosse Hitze zur Austreibung der Schwefelsäure, dass diese dabei in Sauerstoff und schweflichte Säure, welche beide gasförmig entweichen, zerfällt, was bei dem Eisenvitriol nur zu einem kleinen Theile und aus einem andern Grunde erfolgt. Dieses Salz enthält nämlich 7 Atome Krystallwasser, von denen 6 At. ihm leicht durch Erhitzen entzogen werden können. Dieses geschieht in Calciniröfen, worauf das weisse calcinirte, noch 1 At. Wasser enthaltende Salz in Kruken von Steingut gebracht wird, welche man in einem sogenannten Galeerenofen, in dem 120 Kruken durch eine Feuerung erhitzt werden, einlegt. Bei langsam angehender Feuerung wird zuerst das in dem Salze enthaltene Eisenoxydul auf Kosten eines Theils der Schwefelsäure oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt, wobei die eines Theils Sauerstoff beraubte Schwefelsäure als Schweflichtsäuregas entweicht. Sobald die Entwicklung dieses Gases aufhört, wird nun bei verstärkter Hitze auch das schwefelsaure Eisenoxyd in der Art zersetzt, dass die bei hohen Hitzgraden flüchtige Schwefelsäure zuerst noch mit dem von dem Salze zurückgehaltenen Wasser, dann aber im wasserleeren Zustande in die nun angefügte Vorlage überdestillirt, das feuerbeständige Eisenoxyd aber zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen unter dem Namen Colcothar, *Caput mortuum Vitrioli*, englisch Roth, als Farbmaterial in den Handel gebracht wird.

Die Säure kommt gewöhnlich in steinzeugenen Flaschen, ungefähr 40 Pfund enthaltend, vor, ist mehr oder weniger dunkel gefärbt und hat bisweilen ein spec. Gewicht von 1,890. In Berührung mit der Luft stösst sie einen weissen Rauch aus, was darin seinen Grund hat, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, deren Erörterung weiter unten folgen wird; von dieser Eigenschaft führt sie auch die Benennung rauchende Schwefelsäure.

Die sächsische Schwefelsäure steht höher im Preise als die englische, weil die Bereitungskosten grösser sind, dennoch wird sie gesucht, weil sie eine eigene Anwendung hat, wozu die englische nicht mit gleichem Vortheile gebraucht werden kann, nämlich zur Auflösung des Indigo für die Art der Färbung von Wolle, welche den Namen sächsisches Blau erhalten hat.

Die englische Schwefelsäure wird durch Verbrennung des Schwefels auf Kosten des Sauerstoffs der Luft bereitet. Der Schwefel kann sich aber hierbei,

selbst im reinen Sauerstoffgase, nicht höher als zu schweflichter Säure oxydiren, es muss daher die höhere Oxydation derselben bis zur Schwefelsäure auf andere Weise herbeigeführt werden. PHILLIPS in Bristol hat zwar gezeigt, was auch von MAGNUS und Andern bestätigt worden ist, dass dies unmittelbar durch die Luft mittelst Platindraht oder Platinschwamm bewirkt werden könne, indessen hat bis jetzt diese Methode bei der Fabrikation im Grossen noch nicht Anwendung gefunden. Es wird nämlich das durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies in einem besonders dazu eingerichteten Ofen erzeugte Schweflichtsäuregas in gehörigem Verhältnisse mit atmosphärischer Luft gemengt und mittelst einer Luftpumpe durch bis zum starken Glühen erhitzte Röhren von Platin oder Porzellan, welche Platinschwamm oder Platindraht enthalten, getrieben und das hier durch unmittelbare Oxydation gebildete Schwefelsäuregas beim Heraustreten aus der Röhre durch Wasser verdichtet. Diese jedenfalls in wissenschaftlicher Beziehung bemerkenswerthe Einwirkung des Platins ist von derselben Art, wie bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, wovon bei *Acetum crudum* die Rede gewesen ist, und bei der Entzündung des Wasserstoffgases in den Platinfeuerzeugen.

In den Fabriken wird die Oxydation des durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelkies unter Zutritt der Luft gebildeten Schweflichtsäuregases zu Schwefelsäure durch salpetriche Säure oder auch selbst durch Salpetersäure bewirkt. Die Operation geschieht in aus Bleiplatten gebildeten Kammern von etwa 50 Fuss Länge, 27 Fuss Breite und 45 Fuss Höhe, von denen bisweilen 2 bis 3 mit einander in Verbindung gesetzt werden. Auf den Boden derselben wird einige Zoll hoch Wasser gegossen, um die Luft auf dem Maximum der Feuchtigkeit zu erhalten. Der Schwefel wird entweder auf einer Platte innerhalb der Kammer selbst, oder in einem darunter gestellten Ofen verbrannt, dessen Schornstein in die Kammer führt. Behufs der Oxydation des hierbei entstehenden Schweflichtsäuregases zu Schwefelsäure werden Schalen, die $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{9}$ Salpeter von dem angewandten Schwefel enthalten, in den Schwefel gestellt, wobei das salpetersaure Kali in der Art zerlegt wird, dass die Salpetersäure so viel Sauerstoff an die schweflichte Säure abtritt, dass diese zu Schwefelsäure wird, welche sich zum Theil mit dem Kali des Salpeters zu schwefelsaurem Kali verbindet, sie selbst aber bis zum Stickstoffoxydgas reducirt wird. Dieses Gas nun ist ausgezeichnet durch das Bestreben, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in salpetriche Säure überzugehen, welches wieder, wenn sie mit schweflichter Säure in Berührung kommt, den eben aufgenommenen Sauerstoff an diese abtritt, welche dadurch zu Schwefelsäure wird, wogegen das eben wieder durch theilweise Desoxydation der salpetriche Säure entstandene Stickstoffoxydgas seine vorige Einwirkung auf die atmosphärische Luft wiederholt, wenn nur die ihres Sauerstoffs beraubte Luft aus der Bleikammer fortgeführt und durch frische sauerstoffreiche ersetzt wird. In diesem letzteren Falle geschieht die Verbrennung des Schwefels nicht in einer grossen geschlossenen Bleikammer, sondern bei fortwährendem Luftzuge und bei mehreren kleineren in Verbindung gesetzten Bleikammern, deren letzte in einen hohen Schornstein ausmündet. In allen Kammern muss Wasser vorhanden sein, weil, wenn auch Stickstoffoxydgas durch Aufnahme von Sauerstoff zu Salpetriche Säuregas wird, Salpetriche Säuregas und Schweflichtsäuregas im vollkommen trocknen Zustande nicht auf einander einwirken, und Wasser zur Verdichtung des gebildeten Schwefelsäuregases nothwendig ist, damit dieses nicht mit der unverbrauchten Luft durch den Schornstein fortgeführt werde.

In andern Fabriken wird das erforderliche Stickstoffoxydgas durch Destillation des Zuckers mit Salpetersäure gewonnen, welches man in die Bleikammern

hineinleitet, wobei man als Rückstand in der Retorte Oxalsäure erhält, deren häufige technische Anwendung in der Färberei zum grossen Theile die Kosten deckt. Oder man lässt ein Gemenge von Schweflichtsäuregas und Salpetersäuregas in einem gleichmässigen Luftstrom, der durch das Verbrennen des Schwefels unterhalten wird, durch zwei längliche mit einander verbundene Kammern hindurchgehen, so dass die in den Schornstein heraustretende Luft alle Schwefelsäure an das Wasser der zweiten Kammer abgegeben hat. Oder es wird auch das Schweflichtsäuregas mit aus besondern Gefässen verdampfender Salpetersäure in Berührung gebracht, in welchem Falle die Bildung der Schwefelsäure durch die leichte Zersetzbarkeit der Salpetersäure und die grosse Neigung der schweflichten Säure, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers in flüssige Schwefelsäure überzugehen, bedingt ist. Bei dieser Fähigkeit der schweflichten Säure, die Salpetersäure zu zersetzen, scheint nun das wirkliche Vorkommen der letzteren in der käuflichen Schwefelsäure, wovon weiter unten, unerklärlich zu sein, indessen erfolgt diese Zersetzung nur, wenn die Salpetersäure in einer bedeutenden Menge Wasser aufgelöst und die schweflichte Säure in grossem Ueberschusse vorhanden ist. Salpetersäure, die in einer concentrirten Schwefelsäure enthalten ist, wird durch hinein geleitetes Schweflichtsäuregas nicht zerstört, was aber vollständig erfolgt, wenn die Säure mit Wasser verdünnt wird. Diese Reinigungsmethode ist denn auch in mehreren Fabriken bereits eingeführt, in der Art nämlich, dass die Schwefelsäure im verdünnten Zustande unter der Einwirkung von überschüssiger schweflichter Säure in den Kammern hervorgebracht wird.

Das Verbrennen des Schwefels wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit in den Bleikammern ein spec. Gew. von 1,35 bis 1,45 hat, worauf dieselbe in eine Bleipfanne abgezapft und hier so weit eingekocht wird, bis ihr Kochpunkt bis 168° R. und ihr spec. Gew. bis 1,75 gestiegen ist. Das Wasser ist nämlich flüchtiger als die Schwefelsäure und verdunstet deshalb mit Hinterlassung der Säure. Um aber alles Wasser wegzuschaffen, welches auf diese Weise abgeschieden werden kann, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als das Blei vertragen kann, weshalb dann die Säure in grosse Retorten von Glas, oder in Destillirkessel von Platin gezapft und darin weiter erhitzt wird, und zwar so lange, als noch Wasser überdestillirt, oder besser das in den obern Theil des Destillirkessels von Platin luftdicht eingefügte Thermometer die Temperatur angenommen hat, bei welcher die concentrirteste Schwefelsäure verdampft. Die übergegangene schwächere Säure wird zurück in die Bleikammer gegeben. Die concentrirte Säure lässt man dann erkalten und zapft sie in grosse Gefässe von Glas oder Fayence, mit Pfropfen von Glas oder Fayence, welche durch geschmolzenen Schwefel befestigt und noch überbunden werden, um die Abstossung des Schwefels zu verhindern. Diese Gefässe werden, mit Stroh umgeben, in Körben verwahrt, um das Zerbrechen derselben zu verhüten, weil in diesem Falle die Säure Alles, was sie trifft, zerstören würde. Diese in den Handel kommende sogenannte englische Schwefelsäure ist wasserhaltige Schwefelsäure, deren spec. Gew. 1,850 ist. Sie enthält indess verschiedene fremde Materien, welche theils von dem Wasser herrühren, welches auf den Boden der Kammer gegossen wird, theils von der Operation; nämlich schwefelsaures Kali, welches bei der Verbrennung in kleinen Theilen umhergeworfen oder von dem Dampfe mit fortgerissen worden (und eine durch dieses Salz verunreinigte Schwefelsäure kann durch gehöriges Einkochen selbst bis zu einem spec. Gew. von 1,90 gebracht werden), schwefelsaures Blei und schwefelsaures Eisen, häufig auch Arsenik, da nur der vulkanische (wie der sicilische) Schwefel frei von Arsen ist.

Die Herren BUSSY und LEGAY (Schw. J. XVI, 3. 1826. S. 368) haben aus

ihren Untersuchungen gefolgert, dass der Niederschlag, welcher sich bei der Concentration der englischen Schwefelsäure in den Gefässen ablagert, nicht, wie man bisher glaubte, schwefelsaures Bleioxyd, sondern ein wasserleeres schwefelsaures Eisenoxyd, bisweilen mit etwas Kieselerde vermengt, sei, daher entstanden, dass der verwendete Schwefel nicht destillirt ist, und stets noch etwas Schwefeleisen enthält, welches durch die Verbrennung in schwefelsaures Salz verwandelt, von der verdünnten Säure aufgelöst und erst bei der Concentration abgeschieden ist. Indessen geht doch aus den von GEIGER und andern Chemikern gemachten Beobachtungen hervor, dass der beim Verdünnen der englischen Schwefelsäure sich zeigende Niederschlag nicht nur nicht durch mehr zugesetztes Wasser sich löst, sondern dass selbst neue Trübung und Bildung eines weissen Präcipitats sich zeigte. Auch haben Proben mit Schwefelwasserstoffgas Bleigehalt in der Säure dargethan, es ist daher nicht immer und unbedingt dieser Niederschlag als schwefelsaures Eisenoxyd anzusehen.

Die Schwefelsäure wird aber auch Selen enthalten, wenn ein selenhaltiger Schwefel verbrannt worden ist, und dieser Stoff wird sich besonders bei der verdünnten Säure als rother Bodensatz ablagern. Aus derselben Ursache kann die Säure auch Arsenik enthalten.

Aber auch die destillirte sächsische Schwefelsäure ist nicht als rein zu betrachten, vielmehr enthält sie schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Eisenoxyd und andere Unreinigkeiten, welche bisweilen $2\frac{1}{3}$ bis 3 Procent vom Gewichte der Säure betragen und von denen sie durch eine Rectification befreit werden kann.

Die rohe Schwefelsäure dient in der Medicin vorzüglich zur Bereitung mehrerer arzneilichen Präparate, in den Gewerben findet sie aber eine weit ausge dehntere Anwendung, und dass namentlich in der Färberei die sächsische Schwefelsäure der englischen vorgezogen werde, ist bereits oben erwähnt; doch soll auch die letztere zur Auflösung des Indigs dadurch geschickt gemacht werden können, dass sie einige Minuten mit etwas Schwefel gekocht wird. STRATINGH glaubt, dass ausser der grössern Concentration der Säure durch das Erhitzen sie darum auflösend auf den Indig wirke, weil sie ihn (vermöge der gebildeten schweflichten Säure) partiell desoxydire, wodurch er leichter in Schwefelsäure löslich werde.

Von den beiden im Handel vorkommenden Sorten Vitriolöl hat die eine, die sächsische oder nordhäuser Schwefelsäure, die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft einen weissen Rauch auszutossen. Der Grund hiervon ist der, dass sie zwei verschiedene Modificationen von Schwefelsäure enthält, nämlich die wasserfreie und die wasserhaltige Schwefelsäure. Erstere ist sehr flüchtig, strebt daher in die Luft zu entweichen; sie wird aber, wenn sie mit den Wasserdämpfen der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, von denselben condensirt und bildet dann den scheinbaren Rauch. Man erhält daher wasserfreie Schwefelsäure, wenn man nordhäuser Vitriolöl gelind in einer Sandcapelle erhitzt, die mit einer sehr reinen und sehr trocknen Vorlage versehen sein muss, die man kalt erhält. Im Anfange sieht man einen Rauch von der Mündung der Retorte kommen und in die Vorlage niederfallen. Dieser Rauch wird durch die Feuchtigkeit gebildet, die in der Vorlage enthalten ist; es kommen darauf klare Tropfen, die, wenn die Temperatur der Vorlage unter 48° C. = $44,4^{\circ}$ R. erhalten wird, zu einem Haufwerke von kleinen farblosen Krystallen gestehen. Die krystallisirte Säure gleicht dem Asbest, ist zähe und schwer zu durchschneiden, und kann zwischen den Fingern wie Wachs gerollt werden, ohne sie anzugreifen. Völlig trocknes Lackmuspapier wird von ihr nicht verändert. An der Luft stösst sie einen sehr dicken, undurchsichtigen und sauer riechenden Rauch aus, und es bedarf besonderer Vorsicht, um sie durch Schmelzen flüssig zu machen,

am besten durch Hinstellen in einer verstopften Flasche an einen $+ 25^{\circ}$ C. = 20° R. warmen Ort. Ein gutes nordhäuser Vitriolöl kann nahe $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an wasserfreier Schwefelsäure geben. Es kommt jedoch seit einiger Zeit rauchende Schwefelsäure im Handel vor, die nur ein künstliches Gemisch aus englischer Schwefelsäure mit etwas rauchender Säure, die darin aufgefangen worden, zu sein scheint, denn sie ist häufig bleihaltig, was nur bei der englischen vorkommen kann; sie taugt nicht zur Färberei, und noch weniger zur Gewinnung der wasserleeren Säure.

FOURCROY hielt das nordhäuser Vitriolöl für eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefeliger Säure. BUCHHOLZ, VOGEL und DÖBEREINER aber haben die Unrichtigkeit dieser Angabe und zugleich nachgewiesen, dass der rauchende Theil dieser Säure wasserfreie Schwefelsäure war, welcher sie auch die Eigenschaft verdankt, schon beim Schmelzpunkte des Eises zu einer weissen und aus Prismen zusammengehäuften Masse zu krystallisiren. Ihre Einwirkung auf andere Stoffe ist daher auch heftiger und zerstörender. Wenn ein oder einige Quentchen der wasserfreien Schwefelsäure mit so viel Wasser, als gerade hinreicht, um wasserhaltige Schwefelsäure zu bilden, gemischt werden, so geschieht diese Verbindung mit einer Feuererscheinung, die Säure wird plötzlich in Dämpfe verwandelt und das Gefäss mit einer Explosion zertrümmert. Die Schwefelsäure hat demnach eine starke Verwandtschaft zum Wasser, und die gewöhnliche wasserhaltige Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. müssen wir als eine chemische Verbindung aus trockner Schwefelsäure und Wasser ansehen, welches letztere gerade erforderlich ist, um der ersteren die flüssige Gestalt zu geben, daher sie denn jetzt ihre zerstörenden Einwirkungen auf andere Stoffe äussert, woran die wasserfreie Schwefelsäure, wie wir gesehen haben, durch ihre trockne Form verhindert wird. Aber auch die wasserhaltige Schwefelsäure zeigt noch ein grosses Bestreben, mehr Wasser in sich aufzunehmen. Mischt man 4 Th. Schnee mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure von 0° , so wird die Temperatur der Mischung 80° R.; lässt man diese bis 0° erkalten und mengt sie dann mit 3 Mal so viel Schnee, so entstehen 16 bis 20° Kälte. Die Ursache hiervon ist, dass die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser (Krystalleis) bindet, und dass dabei, wie bei allen chemischen Verbindungen, Wärme entwickelt wird, dass aber nachher, wenn der erkalteten Säure noch mehr Schnee zugesetzt wird, dieser von der flüssigen Säure aufgelöst wird und von ihr Wärme aufnimmt, um ebenfalls flüssig zu werden, ganz so, wie es der Fall ist, wenn Salze durch Lösung in Wasser geschmolzen werden. Man hat dieses Verhalten der Schwefelsäure benutzt, um auf möglichst wohlfeile Weise Eis im Grossen zu bereiten. Die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser ist auch die Ursache, dass diese Säure, in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, die Feuchtigkeit der Luft an sich zieht, an Gewicht und Umfang zunimmt, zugleich aber auch verdünnt wird und ein geringeres spezifisches Gewicht zeigt. Mischt man dieselbe mit Wasser, so entsteht auch hier Wärme, und zwar in einem solchen Grade, dass, wenn die Vermischung nicht mit Vorsicht und allmählig geschieht, die Flüssigkeit zum Theil mit Explosion umhergeschleudert, oder das Gefäss, wenn es von Glas ist, zersprengt wird. Am besten geschieht diese Vermischung, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung versetzt und dann die Säure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingiesst, damit die Vereinigung der Säure mit dem Wasser nicht am Glase selbst, sondern mitten in der Flüssigkeit vor sich geht, auch die concentrirte Säure keine Zeit behält, zu Boden zu sinken. Sonst pflegt man auch kleinere Quantitäten Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen und das Gemenge jedes Mal eine Weile umzuschütteln. Man kann auch auf die Schwefelsäure an den

Wänden des geneigten Gefässes das Wasser in einem dünnen Strahle vorsichtig herunterlaufen lassen, wo dann das specifisch leichtere Wasser die obere Schicht bildet und sich ganz allmählig mit der die untere Schicht bildenden Schwefelsäure verbindet, welches jedoch einige Tage erfordert. Gleiche und noch grössere Vorsicht erfordert die Mischung der Schwefelsäure mit Weingeist.

Bei Mischung der Schwefelsäure mit Wasser wird das Volumen des Gemisches nach dem Abkühlen kleiner, als das Volumen von beiden zusammengekommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser gemischt und auf die vorige Temperatur abgekühlt, verlieren $\frac{29}{1000}$, oder ziemlich 3 Procent von ihrem ersten Volumen. Dieses Zusammenziehen und die Wärmeentwicklung rühren davon her, dass es eine wirklich chemische Vereinigung der wasserhaltigen Schwefelsäure mit einem neuen Antheile Wasser ist, so dass, wenn 400 Th. wasserhaltiger Säure mit 37 Th. Wasser, wo jetzt die Säure und das Wasser gleich viel Sauerstoff enthalten, gemischt werden, die grösste Zusammenziehung des Volumens beider stattfindet.

Die Schwefelsäure löst auf und zerstört, besonders bei höherer Temperatur, alle brennbaren zusammengesetzten Körper. Sie zeigt aber auch die merkwürdige Eigenschaft, einfache oxydirbare Stoffe aufzulösen, ohne dieselben zu oxydiren, und zwar ausser den Cyanmetallen, wie BERZELIUS, und dem Sublimat, wie VOGEL gezeigt haben, nicht blos Schwefel und Selen, zu deren Oxyden sie keine Verwandtschaft hat, sondern auch Tellur und Silber (VOGEL in KASTN. Archiv XVI. S. 408), mit deren Oxyden sie krystallisirbare Verbindungen eingeht, und zwar wird Tellur nach FISCHER (POGGEND. Ann. XVI. 1829. S. 448) von wasserfreier Schwefelsäure nicht, wohl aber von Vitriolöl aufgelöst. Schwefel wird nur von wasserfreier Schwefelsäure aufgelöst, wodurch eine blaue, grüne und braune Verbindung entsteht, und WACH (SCHW. N. J. XX. 1827. 5. S. 4) hat gezeigt, dass die erstere Verbindung die geringste Menge, die letztere die grösste Menge Schwefel aufgelöst enthalten. Nach einigen Tagen scheidet sich der Schwefel weiss ab. Nach WACH giebt nämlich 1 Th. Schwefel mit 10 Th. wasserfreier Schwefelsäure, bei Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, blaue Säure, 1 Th. Schwefel mit 6,66 Th. Säure eine grüne und 4 Th. Schwefel mit 5 Th. Säure eine klare, braune Auflösung, die keinen Schwefel mehr auflöst. (Die erste enthält noch einmal so viel Schwefel wie die letzte, man sollte also vermuthen, dass 7,5 das richtige Verhältniss für die mittlere sei; und diese 3 Verbindungen wären dann $S + 2\ddot{S}$, $S + 3\ddot{S}$, $S + 4\ddot{S}$). Nach FISCHER (a. a. O.) durchläuft die Auflösung des Schwefels in wasserfreier Schwefelsäure schnell die bekannten Farben bis zum Blau, und ist mehr Schwefel angewandt, als zur Bildung dieser blauen Flüssigkeit nöthig ist, so bleibt der übrige unaufgelöst zurück. Nach einiger Zeit aber wird die blaue Farbe immer schwächer und ist nach 24 bis 48 Stunden ganz vernichtet, so dass die Flüssigkeit ganz farblos oder nur schwach grünlich-gelb erscheint, wobei sich ein Theil Schwefel mit grau-weißer Farbe abgesondert hat. Diese entfärbte Flüssigkeit ist schweflige Säure, dadurch gebildet, dass die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs an den Schwefel abgegeben hat. Selen löst sich nach MAGNUS (POGGEND. Annal. X. S. 491) in Schwefelsäure mit schön grüner Farbe auf; Wasserzusatz scheidet unverändertes Selen ab, es verhält sich wesentlich wie Tellur. Das rothe Pulver, welches bisweilen beim Vermischen der käuflichen Schwefelsäure schon mit gleichen Theilen Wassers ausscheidet, ist Selen und der Aufsammung werth. Jod verhält sich ähnlich gegen wasserfreie Schwefelsäure. Gepulvertes metallisches Tellur löst sich in Vitriolöl ohne Gasentwicklung vollkommen auf; Wasser scheidet aus der carmoisinrothen Flüssigkeit das Tellur als dunkelbraunes

metallisches Pulver wieder ab. Die Schwefelsäure wird von vielen Körpern, welche Kohle in ihrer Zusammensetzung enthalten, selbst in der Kälte geschwärzt, so dass hineinfallender Staub, Stückchen von Kork, Wachs, Stroh u. s. w., nach Verhältniss der Menge, sie gelb, braun oder schwarz färben, z. B. Zucker und Tischlerleim. Wird die geschwärzte Säure erhitzt, so zersetzt sie sich, indem die darin befindliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt, die Säure aber in schwefelige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlensäure in Gasgestalt entweicht. Ist der brennbare Körper auf Kosten der Säure völlig zerlegt und die Kohle oxydirt, so wird die Säure wieder klar und farblos; man kann daher eine geschwärzte Säure durch Kochen wieder farblos und wasserhell machen. Die Ursache von der Schwärzung der Säure ist, dass, wenn ein Körper hineinfällt, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, den gewöhnlichen Bestandtheilen der organischen Körper, besteht, der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen, ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zucker, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenartiger als vorher geworden ist, die Säure schwärzt. Verdünnt man die geschwärzte Säure mit Wasser, so fällt die Kohle mit einem sehr geringen Antheile Wasserstoff als schwarzes Pulver zu Boden. Die Schwefelsäure muss daher nur in Glasgefässen mit guten eingeschlifenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Da die im Handel vorkommenden Arten gewöhnlicher Schwefelsäure nicht allein stets mehr oder weniger gefärbt, sondern auch mit den bereits früher angegebenen Körpern verunreinigt sind, so muss die zum medicinischen Gebrauche bestimmte Schwefelsäure der Rectification unterworfen werden. Diese Operation ist aber sehr schwierig zu bewerkstelligen, weil zur Destillation der Säure eine sehr hohe Temperatur erfordert wird und weil in dem Grade, als die Säure übergeht, die aufgelösten Materien zu Boden fallen, wodurch ein stossweisses Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zersprengt, indem bei jedem Stosse eine Menge heisser Dämpfe mit Heftigkeit übergetrieben werden. Diesen üblen Umständen kann indessen vorgebeugt werden, wenn man die Operation so einrichtet, dass der Boden der Retorte nicht erhitzt, sondern dass die Destillation mittelst von den Seiten und von oben angebrachter Wärme bewirkt wird, wodurch die Destillation sowohl stark als sicher vor sich geht. Man kann auch die Gefahr des Zersprengens dadurch vermindern, dass man gewundenen Platindraht in die Schwefelsäure bringt und diesen so viel als möglich gleichförmig darin vertheilt. Der Platindraht wird nicht von der Schwefelsäure angegriffen, dient aber als ein guter Wärmeleiter, die von unten zuströmende Hitze gleichmässig durch die ganze Menge der Schwefelsäure zu vertheilen, daher diese dann ohne Stossen überdestillirt, was aber nur so lange dauert, bis die Salze, wie schwefelsaures Bleioxyd, sich ausscheiden und zu Boden fallen, worauf das stossende Kochen und die Gefahr des Zersprengens der Gefässe wieder eintritt. Am sichersten ist es, die Säure vor der Destillation zu verdünnen und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von allen metallischen Beimengungen zu befreien, darauf durch Verdunstung in einem offenen Gefässe zu concentriren, ein wenig schwefelsaures Ammoniak zuzusetzen (weiter unten davon), und dann in einem Sandbade der Destillation zu unterwerfen, bei der dann das Kochen ohne Stossen und ohne die Gefahr des Uebersteigens von Statten geht. Die Fugen der vorgelegten geräumigen Vorlage werden blos mit Papier umwickelt und diese selbst kalt erhalten. Hat man nordhäuser Vitriolöl der Rectification unterworfen, so geht zuerst die rauchende wasserleere Schwefelsäure über, deren Dämpfe sich in der kalten Vorlage zu einer seidenartig glänzenden Masse verdichten,

die sich meistens in sternförmigen Gruppen zusammenhäuft. Wenn man bemerkt, dass die Dämpfe nachgelassen und die rückständige Säure weiss wird, so wechselt man die Vorlage und erhält das Feuer so, dass die Säure gelind kocht, und fährt so lange fort, als etwas übergeht. Das Destillat muss in reinen trocknen gläsernen Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln, um sie gegen Staub, Unreinigkeiten und Anziehung von Wasser aus der Luft zu schützen, sorgfältig aufbewahrt werden.

Die reine concentrirte Schwefelsäure ist eine klare, geruch- und farblose, ölartige Flüssigkeit. Sie ist eine der stärksten Säuren, die mehr ätzend ist und die auf alle organische Stoffe zerstörend einwirkt. Sie gehört zu den am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten und siedet erst bei $+ 260,8^{\circ}$ R.; das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weissen und schweren Rauche, welcher sauer und ätzend ist und leicht zum Husten reizt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, welche, mit einem Barytsalze in Berührung gebracht, unauf lösliche schwefelsaure Baryterde — Schwerspath — erzeugen. Andere in Wasser unauf lösliche schwefelsaure Salze werden in Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) aufgelöst und dann mit aufgelöstem Chlorbaryum (salzsaurem Baryt) gefällt. Mit Kohlenpulver erhitzt erzeugen die schwefelsauren Salze Schwefelmetalle (sogenannte Schwefellebern bei den schwefelsauren Neutralsalzen). Das spec. Gewicht ist 1,840 bis 1,850.

Ueber den Gehalt an wasserleerer und wasserhaltiger Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten in der Schwefelsäure ist von URE folgende Tabelle mitgetheilt worden:

Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat
1,8485	81,54	100	1,6090	57,89	71
1,8475	80,72	99	1,5975	57,08	70
1,8460	79,90	98	1,5868	56,26	69
1,8439	79,09	97	1,5760	55,45	68
1,8410	78,28	96	1,5648	54,63	67
1,8376	77,40	95	1,5503	53,82	66
1,8336	76,65	94	1,5390	53,00	65
1,8290	75,83	93	1,5280	52,18	64
1,8233	75,02	92	1,5170	51,37	63
1,8179	74,20	91	1,5066	50,55	62
1,8115	73,39	90	1,4960	49,74	61
1,8043	72,57	89	1,4860	48,92	60
1,7962	71,75	88	1,4760	48,11	59
1,7870	70,94	87	1,4660	47,29	58
1,7774	70,12	86	1,4560	46,58	57
1,7673	69,31	85	1,4460	45,68	56
1,7570	68,49	84	1,4360	44,85	55
1,7465	67,68	83	1,4265	44,03	54
1,7360	66,86	82	1,4170	43,22	53
1,7245	66,05	81	1,4073	42,40	52
1,7120	65,23	80	1,3977	41,58	51
1,6993	64,42	79	1,3884	40,77	50
1,6870	63,60	78	1,3788	39,95	49
1,6750	62,78	77	1,3697	39,14	48
1,6630	61,97	76	1,3612	38,32	47
1,6520	61,15	75	1,3530	37,51	46
1,6415	60,34	74	1,3440	36,69	45
1,6321	59,55	73	1,3345	35,88	44
1,6204	58,71	72	1,3255	35,06	43

Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat	Spec. Gew.	Wasserleere Säure	Schwefelsäurehydrat
1,3165	34,25	42	1,1480	47,12	21
1,3080	33,43	41	1,1440	46,31	20
1,2999	32,61	40	1,1330	45,49	19
1,2913	31,80	39	1,1246	44,68	18
1,2826	30,98	38	1,1165	43,86	17
1,2740	30,17	37	1,1090	43,05	16
1,2654	29,35	36	1,1019	42,23	15
1,2572	28,54	35	1,0953	41,41	14
1,2490	27,72	34	1,0887	40,60	13
1,2409	26,91	33	1,0809	9,78	12
1,2334	26,09	32	1,0743	8,97	11
1,2260	25,28	31	1,0682	8,15	10
1,2184	24,46	30	1,0614	7,34	9
1,2108	23,65	29	1,0544	6,52	8
1,2032	22,83	28	1,0477	5,71	7
1,1956	22,04	27	1,0405	4,89	6
1,1876	21,20	26	1,0336	4,08	5
1,1792	20,38	25	1,0268	3,26	4
1,1706	19,57	24	1,0206	2,446	3
1,1626	18,75	23	1,0140	1,63	2
1,1549	17,94	22	1,0074	0,8154	1

Die concentrirteste Schwefelsäure, das Schwefelsäurehydrat, hat, dieser Tabelle zufolge, wenn sie rein ist und ihr spezifisches Gewicht nicht durch fremdartige Substanzen vergrößert wird, ein spec. Gew. von 1,8485, wird durch die Formel $\ddot{H}\ddot{S} = 613,644$ bezeichnet und besteht aus 84,54 Säure und 18,46 Wasser. Das grössere spezifische Gewicht der rauchenden Schwefelsäure wird, abgesehen von fremden Beimischungen, schon dadurch bedingt, dass das Schwefelsäurehydrat noch wasserleere Schwefelsäure aufgelöst enthält. Die letztere ist $\ddot{S} = 501,165$ und besteht aus 40,44 Schwefel und 59,86 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapazität ist $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. sie erfordert von jeder Base, von welcher Art dieselbe auch sein mag, um damit ein Salz zu bilden, ein solches Gewichtsquantum, dass dieses $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff als sie selbst enthalte.

Bei der wasserleeren Schwefelsäure ist der grossen Heftigkeit Erwähnung geschehen, mit welcher dieselbe das Wasser aufnimmt, wenn ihr davon nur so viel dargeboten wird, als zur Bildung des Schwefelsäurehydrats, $\ddot{H}\ddot{S}$, gerade erforderlich ist. Diese Heftigkeit hängt davon ab, dass hier eine innige chemische Verbindung zwischen Schwefelsäure und Wasser erfolgt, die so stark ist, dass sie durch keinen Temperaturgrad aufgehoben, sondern nur unzersetzt bei hoher Temperatur verflüchtigt werden kann, dass nur Basen das Wasser, welches hier selbst die Stelle einer Base vertritt, austreiben, so dass aus dem Schwefelsäurehydrat wohl wasserleere schwefelsaure Salze, aber nicht mehr wasserleere Schwefelsäure dargestellt werden können. Diese Neigung der Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden, ist aber selbst in dem Hydrate noch nicht erloschen, was aus der Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Wasser und aus der entstehenden Volumsverminderung hervorgeht. Es muss also nicht blos die rauchende Schwefelsäure, welche durch ihren Gehalt an wasserleerer Schwefelsäure besonders hygroskopisch ist und dabei ihre rauchende Eigenschaft einbüsst, sondern auch die gewöhnliche concentrirte Schwe-

Dietrich'sches Verlagsbuchh. & Anst.

felsäure vor dem Zutritte der Luft sorgfältig geschützt aufbewahrt werden, weil sie das stets in der Atmosphäre vorhandene Wassergas verdichtet und sich dadurch verdünnt. Wenn zu dem Schwefelsäurehydrat noch 4 At. Wasser hinzugesetzt wird, $\ddot{H}\ddot{S} + \dot{H}$, so schießt sie jetzt bis auf 0° erkaltet in Krystallen von 4,78 spec. Gew. an, die erst bei $+4^{\circ} C. = 3,2^{\circ} R.$ schmelzen, wogegen das Schwefelsäurehydrat, $\ddot{H}\ddot{S}$, erst bei $-34^{\circ} C. = 27,2^{\circ} R.$ zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Die Schwefelsäure kann vielfache Verunreinigungen enthalten, von denen einige sich selbst in der rectificirten Säure finden können. Eine besondere Berücksichtigung verdient die Verunreinigung mit arsenichter Säure, dadurch herbeigeführt, dass ein arsenhaltiger Schwefel zur Fabrication der Säure angewandt wurde, durch dessen Verbrennen dann schweflichte Säure und arsenichte Säure entstehen mussten, welche letztere dann auch in der Schwefelsäure zurückbleibt. Um die Schwefelsäure hierauf zu prüfen und zugleich davon zu befreien, muss dieselbe mit 2 Th. Wasser verdünnt werden (die concentrirte Säure wirkt selbst zersetzend auf das Reagens), worauf man so lange Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis die in der Ruhe geklärte Flüssigkeit davon nicht mehr getrübt und verändert wird, worauf man das überschüssige Schwefelwasserstoffgas durch Erwärmen verjagt und die abgeklärte Flüssigkeit von dem Bodensatze abhebt. Eine auf solche Weise gereinigte Säure ist zu pharmaceutischen Präparaten selbst der destillirten vorzuziehen. Diese bisher häufige Verunreinigung der käuflichen Schwefelsäure mit arsenichter Säure, die auch in die rectificirte übergeht, wird jetzt schon meistens in den Fabriken weggeschafft, und zwar dadurch, dass man in die noch verdünnte Säure, wie sie aus den Bleikammern kommt, Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wodurch die arsenichte Säure vollständig als Schwefelarsen gefällt wird ($As + 3H_2S = 3H_2 + As_2S_3$), besonders da die Schwefelsäure, wie sie aus den Bleikammern kommt, immer schweflichte Säure enthält, welche sich mit Schwefelwasserstoff gegenseitig zersetzt ($\ddot{S} + 2HS = 2\dot{H} + 3S$), so dass auch etwas Schwefel ausscheidet, welcher das Niedersinken des Schwefelarsens befördert. Wenn dennoch in der mit Schwefelwasserstoffgas behandelten käuflichen Schwefelsäure eine freilich ausserordentlich geringe Quantität arsenichter Säure gefunden worden ist, so rührt dies davon her, dass beim Abheben der Säure vom gefällten Schwefelarsen etwas von diesem mit fortgerissen wird und dieses sich dann beim Concentriren der Säure in arsenichte Säure, welche in der Flüssigkeit bleibt, und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine andere Verunreinigung der Schwefelsäure ist die mit Salpetersäure, salpetriche Säure oder Stickstoffoxyd, wozu bei der englischen Schwefelsäure schon die Bereitungsweise Veranlassung giebt, die aber auch selbst bei der rauchenden vorkommt, dadurch nämlich, dass auf böhmischen Vitriolhütten bei der Destillation etwas Salpetersäure vorgeschlagen wird, um ein möglichst farbloses Destillat zu erhalten. Auf diese Verunreinigung haben besonders WACKENRÖDER (Annal. d. Pharm. 1836. XVIII. 452) und BARRUEL (ebend. 1837. XXII. 286) aufmerksam gemacht; letzterer fand in allen von ihm untersuchten Schwefelsäuren merkliche Spuren von Salpetersäure und dass diese durch Destillation nicht abgeschieden werden kann. Ihre Gegenwart wird dadurch erkannt, dass, wenn man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zu der Schwefelsäure mischt, die Flüssigkeit nach dem verschiedenen Salpetersäuregehalt schön purpurroth oder weinroth wird. WACKENRÖDER fand nicht Salpetersäure, sondern salpetriche Säure; beim Verdünnen der Säure mit etwa der doppelten Menge Wassers entwich nämlich salpetriche Säure, die auch an der Entfärbung des rothen schwefelsauren Manganoxyds, des rothen mangansauren Kali's und

an der Reduction der Chromsäure in zweifach chromsaurem Kali zu grünem Chromoxyd, welches sich in der Schwefelsäure auflöst, erkannt wird, indem diese Reactionen der Salpetersäure nicht zukommen. ADOLPH ROSE (Pogg. Anal. d. Phys. 4840. L. 461) folgert aus seinen Versuchen, dass weder Salpetersäure noch salpêtrichte Säure, sondern Stickstoffoxyd die verunreinigende Substanz in der Schwefelsäure sei, was indessen wohl nicht für alle Fälle gültig bleibt. Um nun diese Verunreinigung aus der Schwefelsäure zu entfernen, hat PELOUZE eine sehr einfache Methode angegeben. Man mischt nämlich zu der concentrirten Säure 2 bis 3 Tausendtheile vom Gewichte der Säure schwefelsaures Ammoniak hinzu und erhitzt bis zu 128° R.; hierbei treten der Sauerstoff aus dem Stickstoffoxyde oder der Salpetersäure und der Wasserstoff aus dem Ammoniak zu Wasser zusammen, der Stickstoff aus beiden Verbindungen entweicht gasförmig und es bleibt höchstens ein äusserst geringer Theil des Ammoniaksalzes als überschüssig in der Schwefelsäure zurück, was für ihre Anwendung nicht hinderlich ist.

Schwefelsaures Bleioxyd findet sich nicht selten in der englischen Schwefelsäure. Durch Schwefelwasserstoffgas wird dieses Salz in der concentrirten, auch selbst in der mit gleichem Gewichte Wasser verdünnten Säure nicht einmal angezeigt, viel weniger ausgeschieden; wird aber die Säure neutralisirt, so tritt sogleich Reaction ein. Das Salz scheidet aber schon vollständig aus, wenn man die Säure mit 4 bis höchstens 8 Th. Wasser verdünnt und stehen lässt. Man hat auch Zinn in der Schwefelsäure gefunden, aus der Löthung der Bleikammern herrührend und daran erkennbar, dass, wenn die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt worden, von den gefällten Schwefelmetallen Schwefelarsen und Schwefelzinn in hydrothionsaurem Ammoniak auflöslich sind und dass diese Auflösung, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, Zinnoxid giebt, welches weder in Wasser noch in Salpetersäure auflöslich ist. In zinnhaltiger Schwefelsäure ist keine Spur Blei vorhanden, weil das Blei aus seinen Auflösungen durch Zinn metallisch gefällt wird.

Selen, von selenhaltigem Schwefel herrührend, scheidet als rothes Pulver aus, wenn die Säure mit Wasser oder Alkohol verdünnt wird.

In der rauchenden Schwefelsäure findet sich schwefelsaures Eisenoxyd, welches auch in der englischen Säure vorkommt, nebst schwefelsaurem Kali und andern beigemischten feuerbeständigen Salzen, welche zurückbleiben, wenn die Schwefelsäure in einem Platintiegel verdampft wird.

HERZOG (Archiv d. Pharm. 1845. XLIV. 468) fand in 40,000 Th. der Schwefelsäure vom Harze: wasserleere Säure 7857,14; Wasser 2435,33; schwefels. Kali und Natron 2,44; schwefels. Bleioxyd 4,99; schwefels. Eisenoxyd 4,25; schwefels. Thonerde 0,99; schwefels. Kalk 0,26; arsenichte Säure 0,39; Antimonoxyd mit Spuren von Bleioxyd 0,24; schweflichte Säure Spuren.

Acidum tannicum. Gerbesäure.

(Acidum scytodepicum. Tanninum.)

Nimm: In ein grobes Pulver gebrachte *Galläpfel so viel du willst*. Schütte sie in einen gläsernen Scheidetrichter, der mit einer langen Röhre versehen ist, welche an der Basis mit einem Korkpfropfen verschlossen und mit Baumwolle angefüllt ist. Dann giesse auf

Aether, der mit dem zehnten Theile destillirten Wassers gemischt worden, *soviel*.

dass die Galläpfel bedeckt werden, und schliesse den Trichter mit dem Stöpsel.

Stelle es 24 Stunden hindurch an einem kalten Orte bei Seite. Hernach entferne den unteren Korkpfropfen und öffne den oberen Stöpsel ein wenig, damit das Flüssige ausfliessen könne, was man in einem passenden gläsernen Gefässe auffängt. Die Operation werde mit neuem zugesetztem verdünnten Aether wiederholt. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und bei Seite gestellt. Die obere helle Schicht werde abgesondert, die untere dickliche aber in eine Schale ausgegossen und an einen lauwarmen Ort hingestellt, damit das Flüssige verdampfe. Die zurückbleibende Masse zerreihe in ein Pulver und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Es sei ein Pulver von gelber Farbe, von sehr zusammenziehendem Geschmacke, mit Wasser eine fast klare Auflösung gebend.

Viele vegetabilische Stoffe enthalten eine grössere oder kleinere Menge einer Substanz, die wegen ihrer Eigenschaft, sich mit dem thierischen Gewebe der Haut zu verbinden, welche dadurch, wie man es nennt, gegerbt wird, Gerbestoff (Tannin) genannt worden ist. Diese Operation ist zwar von Alters her bekannt, allein die Substanz, welche sich dabei mit der Haut verbindet, ist zuerst von DEYEUX, und mit noch grösserer Genauigkeit von SEGUIN unterschieden worden, und mehrere Chemiker, PROUST, TROMMSDORFF, THOMSON, BOULLON-LAGRANGE, haben sich bemüht, Methoden aufzufinden, um sie von andern Bestandtheilen, die zugleich in gerbestoffhaltigen Pflanzen vorkommen, zu trennen. Je vollständiger dieses nun in der neuern Zeit gelungen ist, je besser die Eigenschaften des Gerbestoffs erkannt worden sind, desto mehr hat man sich überzeugt, dass diese Substanz zu den Pflanzensäuren, wenn gleich zu den schwächern, gerechnet und der Name Gerbestoff also in Gerbesäure umgewandelt werden müsse. Sowie man aber in den Pflanzen nicht etwa einen allgemeinen Extractivstoff annehmen kann, der nur verschiedene Eigenschaften zeigt je nach den verschiedenen Beimengungen, als Bestandtheilen der Pflanzen, so kann man auch nicht eine allgemeine Gerbesäure, in den verschiedenen Pflanzen durch andere beigemengte Bestandtheile modificirt, annehmen, sondern es giebt verschiedene Gerbesäuren, und als solche werden noch die Catechugerbesäure, die Chinagerbesäure und die Kinogerbesäure beschrieben werden. Die Gerbesäuren kommen sämmtlich darin überein, dass sie Lackmuspapier röthen, einen zusammenziehenden, aber nicht sauren Geschmack haben, dass sie die Auflösung von Leim und Eiweiss fällen, sich mit mehreren thierischen Geweben vereinigen, vorzüglich mit der Fleischfaser und solchen Häuten, welche beim Kochen in Leim verwandelt werden, z. B. der Haut, die dadurch gegerbt wird. In Berührung mit der atmosphärischen Luft absorbiren sie aus derselben Sauerstoff, werden dadurch verändert und geben Veranlassung zur Entstehung neuer Gebilde. Gegen die starken Mineralsäuren übernehmen sie die Rolle einer Base und geben mit ihnen Verbindungen, die, wenn Ueberschuss der Säure vorhanden ist, schwerlöslich in Wasser sind, leicht aber davon aufgelöst werden, wenn die überschüssige Säure entfernt wird. Doch giebt es auch hierin Abstufungen, so dass einige Gerbesäuren gar nicht durch die Mineralsäuren gefällt werden. Mit den Basen verbinden sie sich zu eigenthümlichen

Salzen, die nur höchst schwierig oder gar nicht krystallisirt erhalten werden können; die mit den Erden und Metalloxyden sind meistens unauflöslich. Ausgezeichnet ist ihre Reaction auf die Eisenoxydsalze, welche dadurch mit dunkelblauer oder mehr oder weniger rein dunkelgrüner, bei grösserer Concentration mit schwarzer Farbe gefällt werden, worauf die früher gebräuchlich gewesene Eintheilung in eisenbläufällenden und in eisengrünfällenden Gerbestoff gegründet war; der Niederschlag ist in Wasser unauflösliches gerbesaures Eisenoxyd.

Die Gerbesäuren gehören zu den sehr allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Pflanzenreichs. Man findet sie in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Kräutern, wie *Tormentilla*, *Bistorta* u. s. w., in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Am reinsten ist sie im Holze; gegen die Oberfläche der Rinde zu nimmt sie eine dem Extractabsatze (oxydirten Extractivstoff) ähnliche Beschaffenheit an. In den Blättern der Kräuter findet sich selten Gerbesäure (bei *Saxifraga crassifolia* jedoch in Menge), wogegen sie in den Blättern der Bäume und Sträucher, z. B. Eichen und Birken, vorkommt, sich jedoch gegen den Herbst zu vermindert; in *Arbutus Uva Ursi*, *Vaccinium Myrtillus*, *Rhus coriaria* (Sumach) u. a. m. Sie kommt ferner vor in den Schalen von Früchten und Samen, sowie in deren Scheidewänden, z. B. in den Erlen- und Fichtenzapfen, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schale fleischiger Früchte, wie in den Vogelkirscheeren, Hambutten, rothen Weintrauben und in unreifen Früchten, aber nur selten in Blumenblättern, gleichsam ausnahmsweise in *Punica Granatum* und *Rosa*, im Fleische reifer Früchte und Samen, nicht in jährigen Pflanzen.

In dem ganzen Geschlechte *Quercus* ist nun eine eigenthümliche Gerbesäure, die Eichengerbesäure, *Acidum quercitannicum*, enthalten, und zwar im Holze des Stammes und der Wurzel, in der Rinde wie in den Blättern, am reichlichsten aber in den Galläpfeln. In diesen letzteren ist sie nur durch wenig fremde Substanzen verunreinigt, so dass sie daraus am leichtesten dargestellt werden kann. Um diese zu gewinnen, giebt es zwar verschiedene Methoden, doch verdient die von PELOUZE (*Journ. f. prakt. Chem.* 4835. II. S. 304) den Vorzug, da sie leicht ausführbar und zur Darstellung einer völlig reinen Säure am besten geeignet ist. Der ganze Apparat, wie er von PELOUZE angegeben wurde, besteht in einer langen, nicht zu engen Glasröhre, die durch einen durchbohrten Kork hindurchgesteckt und mittelst desselben in einer gewöhnlichen Carafine so gerade aufgestellt wird, dass das Ende der Röhre etwas von dem Boden der Flasche entfernt bleibt. Vorher hat man das untere Ende der Glasröhre mit etwas loser Baumwolle verstopft, so dass das in die Röhre hineinzuschüttende Galläpfelpulver nicht herausfallen kann. In den obern Theil der nicht mit dem Pulver angefüllten Glasröhre giesst man gewöhnlichen Aether, der nicht durch Chlorcalcium völlig wasserfrei gemacht sein darf, setzt einen Kork leise auf und überlässt das Ganze sich selbst. Auch der Kork, durch den die Röhre gesteckt, mit dem also die Carafine luftdicht verschlossen ist, darf nicht luftdicht schliessen. Der Aether zieht sich langsam durch das Galläpfelpulver hindurch, so dass es nöthig wird, von Neuem Aether aufzugießen, und tröpfelt als eine gesättigte Gerbesäurelösung von dem untern Theile der Röhre ab, die sich in der Carafine sammelt; man fährt mit dem Aufgiessen des Aethers so lange fort, bis der unten abtröpfelnde eine so wenig gesättigte Flüssigkeit bildet, dass dieselbe auf der unteren schwereren oben aufschwimmt. Sie ist fast reiner Aether und enthält nur wenig Gerbesäure und Gallussäure, wogegen die untere gelblich gefärbte fast syrupdicke Flüssigkeit eine gesättigte Auflösung der Gerbesäure in dem wasserhaltigen Aether ist, die eben ihres Wassergehalts

wegen nicht mehr Aether aufnehmen kann. Man sondert dieselbe ab und trocknet sie in gelinder Wärme oder im luftleeren Raume ein. Es entwickeln sich hierbei reichlich Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf, die Substanz nimmt bedeutend an Volumen zu und hinterlässt einen schwammigen, fast krystallinischen, sehr glänzenden, fast farblosen oder schwach gelb gefärbten Rückstand, welcher reine Gerbesäure ist. Von 100 Th. Galläpfel erhält man 35 bis 40 Th. reine Gerbesäure.

Von allen Bestandtheilen der Galläpfel ist die Gerbesäure der am meisten in Wasser lösliche. Bringt man also sehr fein gepulverte Galläpfel mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether in Berührung, so entzieht die Gerbesäure dem Aether das Wasser, bildet mit diesem und einem Antheile Aether eine dickliche Flüssigkeit, welche durch den nachfolgenden Aether verdrängt wird, wobei die farbenden Bestandtheile in den Galläpfeln zurückbleiben und sich nachher mit Wasser ausziehen lassen. Die flüchtigen Aetherdämpfe verhindern den Zutritt der atmosphärischen Luft und die Veränderung der Gerbesäure.

LECONNAT fand es dann vortheilhafter, feingesiebtes Galläpfelpulver mit so viel Aether zu übergießen, als zur Bildung eines dünnen Breies erfordert wird. Gut verschlossen bleibt es 24 Stunden stehen, worauf man zwischen starken Leinen abpresst und eine syrupartige Flüssigkeit erhält. Dieses Verfahren wird noch einmal wiederholt, wobei man das Presstuch in dasselbe oder in ein besonderes verschliessbares Gefäss legt, damit es sich weich erhalte und die Flüssigkeit durchlasse. LECONNAT giebt an, 40 bis 60 Procent Gerbesäure erhalten zu haben.

Diese Erfahrungen liegen der von unserer Pharmakopöe vorgeschriebenen Bereitungsweise der Gerbesäure zum Grunde. Die Abweichung Hinsichts des Lösungsmittels, dass nämlich auf 10 Th. Aether 1 Th. Wasser zugemischt werden soll, wurde dadurch nöthig, dass der gewöhnliche Aether, wie ihn auch die frühere Pharmakopöe nur von einem spec. Gew. = 0,730 bis 0,740 verlangte, meistens Wasser genug enthält, um der Gerbesäure als Lösungsmittel zu dienen, wogegen unsere jetzige Pharmakopöe vorschreibt, dass der Aether ein spec. Gew. von 0,725 haben, also so gut als absolut sein soll. Da nun 9 Th. reiner Aether 1 Th. Wasser aufzulösen im Stande sind, so wird bei dem Verhältnisse von 4 Th. Wasser zu 10 Th. Aether ersteres vollständig von dem letzteren aufgelöst werden, wenn dieser das vorgeschriebene spec. Gew. hat. Sollte dieses nicht der Fall sein, so müsste weniger Wasser oder auch gar keins zugemischt werden, wenn der Aether das zweckmässige Lösungsmittel für die Gerbesäure bleiben soll. Als Extractionsapparat ist der gewöhnliche Scheidetrichter sehr zweckmässig, da er gestattet, bei vollkommenem Abschlusse der Luft den Aether auf die Galläpfel einwirken zu lassen. Die Röhre, in welche der Scheidetrichter nach unten ausgeht, ist lang genug, um die nöthige Menge Baumwolle aufzunehmen, durch welche das Fluidum durchfiltriren muss, um das Mitgehen von Pulvertheilchen zu verhüten. Die Abdampfung der untern dicklichen Flüssigkeitsschicht darf nicht bei gar zu gelinder Wärme geschehen, damit nämlich die Gerbesäure nicht lange der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibe, weil sie dadurch verändert wird. Leidet die Entwicklung der aus der Masse entweichenden Aether- und Wasserdämpfe keine Unterbrechung, so wird durch diese zum grossen Theile die Luft von der austrocknenden Masse entfernt gehalten.

Die reine Gerbesäure, wie sie sich auch in der Pflanze findet, ist farblos, und die gelbliche Farbe, welche sie nach dem Trocknen annimmt, ist eine Folge von dem Einflusse der Luft, da auch die im luftleeren Raume eingetrocknete Gerbesäure an der Luft, und selbst in einer verkorkten Flasche, eine mehr

gelbe Farbe annimmt. Sie ist ohne Geruch, hat aber einen rein zusammenziehenden Geschmack ohne alle Bitterkeit und röthet stark das Lackmuspapier. Sie erhält sich in der Luft ohne feucht zu werden und lässt sich sehr leicht zu Pulver reiben. Sie löst sich leicht in Wasser auf, ist auch in Alkohol löslich, in wasserfreiem jedoch nicht ohne Hülfe der Wärme. Ebenso wird sie von reinem Aether von 0,720 aufgelöst. Wird die Gerbesäure mit einem mit Wasser gesättigten Aether übergossen, so nimmt sie das Wasser aus dem Aether auf und zerfließt zu einer syrupdicken Flüssigkeit, wie sie bei der Bereitung erhalten wurde. In flüchtigen und fetten Oelen ist sie unauflöslich. In der Hitze wird sie zersetzt, giebt bei der trocknen Destillation anfangs einen dicken Rauch und brennbare Gase, denen ein gelbliches Oel und eine Flüssigkeit folgt, die beim Erkalten in fast farblosen Krystallen anschießt, welche eine neu gebildete Säure, die Brenzgallussäure, sind. Eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften der Gerbesäure ist das Vermögen derselben, sich mit Leim und andern thierischen Substanzen zu verbinden. Wird Gerbesäurelösung in überschüssige Leimauflösung gegossen, so entsteht ein weisser undurchsichtiger Niederschlag, der in der überstehenden Flüssigkeit, besonders wenn sie warm ist, löslich ist; wenn aber die Gerbesäure vorherrscht, so sammelt sich der Niederschlag, statt sich beim Erhitzen zu lösen, in Gestalt einer graulichen und sehr elastischen Haut. In beiden Fällen färbt die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau. Lässt man eine Auflösung von Gerbesäure einige Stunden hindurch mit einem durch Aetzkalk enthaarten Stück Haut (wie sie in die Lohgruben gebracht wird) in Berührung, so wird die Gerbesäure gänzlich von der Haut absorbiert und das Wasser, worin sie gelöst war, zeigt dann nicht die mindeste Färbung mehr mit Eisenoxydsalzen und hinterlässt beim Abdampfen keinen Rückstand; war aber nur der kleinste Gehalt von Gallussäure, von welcher gleich weiter unten die Rede sein wird, beigemischt, so erfolgt deutliche Färbung der Eisenoxydsalze. Das gegerbte Leder ist hiernach als eine Verbindung der Gerbesäure mit der Hautsubstanz, nicht mit dem Leim, zu betrachten. Mit Säuren verbindet sich die Gerbesäure begierig, und vor allen mit der Schwefelsäure; die Verbindung ist in Wasser, welches eine gewisse Menge Schwefelsäure enthält, unlöslich, in reinem Wasser aber auflöslich. Salpetersäure fällt gleichfalls die Auflösung der Gerbesäure, aber der Ueberschuss, welcher erforderlich ist, um die Verbindung unauflöslich zu machen, fängt bald an, dieselbe unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas zu zersetzen, wobei die Auflösung rothgelb wird. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure wird die Gerbesäure in Aepfelsäure und Oxalsäure verwandelt. Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Arsensäure schlagen ebenfalls die Gerbesäure nieder. Die Eichengerbesäure gehört zwar zu den schwächeren Säuren, dennoch zersetzt sie die kohlen-sauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet überhaupt mit den Basen wirkliche Salze, die an der Luft noch leichter zersetzt und braun werden, als die Säure allein. Die neutralen Salze schmecken wohl zusammenziehend, fallen aber nicht die Leimlösung, bevor nicht die Base durch eine andere Säure gesättigt wird; durch diese letztere Eigenschaft unterscheiden sie sich von den gallussauren Salzen, welche auch selbst dann die Leimlösung nicht fällen. Die Gerbesäure fällt die Salze der meisten Metalle, als des Silbers, Bleies, Zinns, Wismuths, Kupfers u. s. w.; die Eisenoxydsalze werden mit schwarzer Farbe niedergeschlagen. Die Salze der Pflanzenbasen, wie Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Morphin, Emetin, Veratrin u. s. w., geben mit den Auflösungen der Gerbesäure weisse Niederschläge, die sich sehr wenig in Wasser, aber sehr gut in Essigsäure lösen. HENRY (BERZ. Jahresber. 4837. XVI. S. 202) hat gefunden, dass die Pflanzenbasen aus verdünnten Lösungen ihrer Salze durch Eichengerbesäure voll-

ständig ausgefällt werden, und er hat hierauf eine vortheilhafte Darstellungsmethode der Pflanzenbasen gegründet. Man zieht nämlich die Pflanzensubstanz mit Wasser, das man mit Schwefelsäure angesäuert hat, aus, neutralisirt die Flüssigkeit möglichst genau, am besten mit Aetzammoniak, und fällt daraus die Basen mit einem frischen Galläpfelaufgusse. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und gelind gepresst, so dass er eine feuchte Masse bildet. Diese vermischt man genau mit Kalihydrat im Ueberschusse, und trocknet das Gemisch im Wasserbade aus, worauf man daraus die Base durch kochenden Alkohol auszieht, aus dem dieselbe dann durch Abdunsten rein erhalten wird. Die Schwerlöslichkeit der gerbesauren Pflanzenbasen ist so gross, dass man sich auch bei gerichtlichen Untersuchungen der Gerbesäure oder eines frischen Galläpfelaufgusses bedienen kann, um die Pflanzenbasen auszufällen; zersetzt man den Niederschlag durch eine Erde oder Metalloxyd, und behandelt ihn dann mit Alkohol, so nimmt dieser nur die Pflanzenbase auf, wenn eine vorhanden war, wogegen die andern gleichzeitig durch die Gerbesäure gefällten Substanzen, wie Lëim und andere Thierstoffe, ungelöst bleiben.

Die Eichengerbesäure ist $C^{16}H^{8}O^{12} = 2695,740$, und sie besteht hiernach aus 51,182 Kohlenstoff, 4,178 Wasserstoff und 44,640 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{12}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Es ist aber erwähnt worden, dass die Eichengerbesäure durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft eine Veränderung erleide, womit natürlich das Auftreten neuer Gebilde verbunden ist. Unter diesen ist eine der wichtigsten die Gallussäure, *Acidum gallicum*. Sie ist von SCHEELE entdeckt worden, welcher sie in einer Galläpfelinfusion auskrystallisirt fand, die einige Zeit sich selbst überlassen gewesen und unterdessen geschimmelt war. SCHEELE nahm hierbei an, dass die Gallussäure fertig in den Galläpfeln gebildet, aber darin mit einer schleimigen Substanz verbunden sei, welche ihre Krystallisation verhindere, und die während des Schimmelns der Galläpfelinfusion zerstört werde, in welcher Hinsicht er noch anführt, dass die Gallussäure aus zerstoßenen Galläpfeln durch Sublimation erhalten werden könne. Spätere Versuche haben jedoch gezeigt, dass nur die kleine Menge Gallussäure in den Galläpfeln enthalten sei, die sich während des Trocknens derselben unter Einwirkung der Luft aus der Gerbesäure bildet. Ob sie, wie angegeben wird, sich in andern Vegetabilien, wie in *Helleborus niger*, *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, *Arnica montana* u. s. w., findet, möchte noch als zweifelhaft anzusehen sein. Die in SCHEELE'S Versuch durch Sublimation aus den Galläpfeln enthaltene Säure ist die Brez gallussäure, welche auch als Product von der trocknen Destillation der Gerbesäure auftritt. Es gelingt daher nicht, aus den Galläpfeln durch blosser Extraction eine nur einigermaßen bedeutende Menge Gallussäure zu gewinnen; die einzige zuverlässige Methode besteht darin, dass man der in den Galläpfeln enthaltenen Gerbesäure Gelegenheit giebt, in Berührung mit der atmosphärischen Luft sich in Gallussäure umzuwandeln. Man überlässt also einen Galläpfelaufguss, am besten im Sommer, Monate lang bei einer Temperatur von $45 - 20^{\circ} C. = 42 - 46^{\circ} R.$ den Einflüsse der Luft, wobei sich gewöhnlich eine Schimmelhaut bildet, welche von Zeit zu Zeit weggenommen wird. Allmählig schießt die Säure in bräunlichen oder grauen Krystallen an, die durch erneuerte Auflösung in kochendem Wasser und Umkrystallisirung farblos erhalten werden. Oder man übergießt nach FENKE die in ein gröbliches Pulver verwandelten Galläpfel mit so viel Wasser, als sie einsaugen können, lässt sie gleichfalls schimmeln, trägt sie dann in die 4fache Menge siedenden Wassers ein, seiht nach einigem Aufwallen kochend durch Leinwand, kocht ein, seiht nochmals durch Leinwand und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden zur Einsaugung des Extractivstoffes

auf Löschpapier gebracht, mit wenigem Wasser abgewaschen, in heissem destillirten Wasser aufgelöst, und zur Wegnahme der Gerbesäure mit auf 16 Unzen Galläpfel 6 bis 8 zu Schaum geschlagenen Eiweissen, und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle versetzt. Durch 2 bis 3maliges Umkrystallisiren wird die Säure ganz frei von Gerbesäure, farblos und silberweiss erhalten. BÜCHNER (Pharm. Centr.-Bl. 1833. S. 645) erklärt es für besser, die geschimmelte Masse, statt sie sogleich in kochendes Wasser zu tragen, sie vorher mit wenigem Wasser zu vermischen, alle Feuchtigkeit durch Papier aufsaugen zu lassen, und dies durch eine nach und nach anzuziehende Presse zu unterstützen, so dass der Rückstand zuletzt brüchig und fast trocken erscheint. Dieser wird mit dem 8ten Theile frisch geglühten Kohlenpulvers gemischt, an einem warmen Orte ausgetrocknet, dann mit siedendem Alkohol ausgezogen, und die gewonnene Säure einige Male in Alkohol umkrystallisirt. Giesst man eine mit 90procentigem Alkohol bereitete Auflösung dieser Säure in ein tiefes Gefäss, so zeigt sich nach BÜCHNER die sonderbare Erscheinung, dass sich die Krystalle bald in der Form eines Bäumchens aus und über die Flüssigkeit erheben, und kaum einer nochmaligen Auflösung bedürfen, um sie im höchsten Grade der Reinheit zu erhalten.

Die Umbildung der Gerbesäure in Gallussäure erfolgt zwar, wie eben angegeben worden, am vollständigsten und leichtesten unter Zutritt der atmosphärischen Luft, indessen hat doch ROBQUET durch Versuche gezeigt, dass die Gallussäure sich aus den Galläpfeln unabhängig von jeder Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoff, ohne Bildung von Gasen, darstellen lässt; ferner, dass eine Lösung von reiner Gerbesäure unter gewissen Bedingungen binnen 8 Monaten eine Quantität Gallussäure lieferte, welche der in Lösung enthaltenen Gerbesäure entsprach, während bei einem Galläpfelaufgusse schon ein Monat zur vollendeten Einwirkung hinreichend war. ROBQUET folgerte ganz richtig hieraus, was spätere Versuche von LAROQUE bestätigt haben, dass in den Galläpfeln Stoffe vorhanden sein müssten, die in den wässrigen Auszug übergehen, und welche die Umsetzung der Gerbesäure in Gallussäure erleichtern, gleichsam als Ferment dienen. Diese Function übernehme vorzüglich der Schleim, welchen man durch Wasser aus den mit Aether von der Gerbesäure befreiten Galläpfeln ausziehen kann. In der That erregt dieser Schleim in einer Zuckerlösung Weingährung. Es bleibt indessen die ursprünglich von SCHEELÉ angegebene Methode zur Gewinnung der Gallussäure immer die vortheilhafteste.

Die Gallussäure krystallisirt aus einer in der Siedhitze gesättigten Auflösung bei langsamem Erkalten in langen seidenglänzenden Nadeln. Sie ist farblos, ohne Geruch, aber von säuerlich zusammenziehendem Geschmacke; röthet Lackmus. Bei $+ 120^{\circ} \text{C.} = 96^{\circ} \text{R.}$ verlieren die Krystalle 9,45 Proc. Wasser; die zurückbleibende wasserfreie Säure wird bei $+ 210^{\circ} \text{C.} = 468^{\circ} \text{R.}$ zersetzt und in eine eigenthümliche Säure, die Brenzgallussäure, verwandelt. Von kaltem Wasser bedarf sie, nach BRACONNOT, gegen 400 Th., wogegen sie schon von 3 Th. kochenden Wassers aufgelöst wird. In Alkohol ist sie noch leichter als in Wasser, in Aether aber schwer löslich. Die Lösung erhält sich zwar, wenn sie vor Luftzutritt geschützt ist, unverändert, bei Zutritt derselben aber wird sie zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich, schimmelt und setzt eine schwarzbraune Masse ab. Durch Chlor und Brom wird sie sogleich zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit Purpurfarbe aufgelöst, durch Wasser aber wieder unverändert ausgefällt; wird die Auflösung aber erhitzt, so verwandelt sich die Gallussäure in ein braunes, dem Humus ähnliches Pulver, und die Schwefelsäure behält ihre Purpurfarbe. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Sie reducirt die Gold- und Silbersalze, und färbt sich braun. Sie zeigt auf Leim, Eiweiss und andere thierische Substanzen und auch auf die Pflanzenbasen und

ihre Salze nicht die mindeste Wirkung, schlägt aber die Eisenoxydsalze, ebenso wie die Gerbesäure, mit dunkelblauer oder schwarzer Farbe nieder. Sie zersetzt die kohlen-sauren Salze, und giebt mit den Basen eigenthümliche Salze, die sich an der Luft ebenso leicht, wie die gerbesauren, zersetzen, wobei ebenfalls Sauerstoff aus derselben absorbiert wird. Die Gallussäure ist $C^7H^3O^5 = 4072,640$, und besteht aus 49,89 Kohlenstoff, 3,49 Wasserstoff und 46,62 Sauerstoff; ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehaltes. Die krystallisirte Säure enthält 4 At. Wasser. Die Umbildung der Eichengerbesäure $C^{18}H^8O^{12}$ in Gallussäure erfolgt nun auf die Weise, dass aus der atmosphärischen Luft, deren Zutritt hiernach nothwendig ist, 8 At. Sauerstoff, O^8 , hinzutreten, deren Volum aber, wenn der Versuch unter einer graduirten Glasglocke angestellt wird, sich nicht verändert, indem es nämlich der Gerbesäure 4 At. Kohlenstoff, C^4 , entzieht, und nun als Kohlensäuregas, $4\bar{C}$, dasselbe Volum einnimmt; die übrig-gebliebenen Bestandtheile der Gerbesäure, $C^{14}H^8O^{12}$, entsprechen nun genau 2 Atomen der wasserhaltigen, krystallisirten Gallussäure, $2(C^7H^3O^5 + \bar{H})$, daher diese nach Beendigung des Prozesses in der Flüssigkeit enthalten ist. Wird die wasserleere Gallussäure einer Temperatur von $210 - 215^\circ C. = 468 - 472^\circ R.$ ausgesetzt, so zerfällt sie nach PELOUZE in Brenzgallussäure, $C^6H^3O^3$, die in platten Nadeln oder langen Blättern sublimirt, und in Kohlensäuregas, C^2O^2 . Diese Säure ist geruchlos, schmeckt bitter, aber nicht sauer, röthet nicht oder kaum merklich das Lackmuspapier. Sie färbt Eisenoxydulsalze dunkelblau, Eisenoxydsalze aber dunkelbraun; wird von dem letzteren Salze nur eine geringe Menge zu der Säure zugesetzt, so entsteht eine schwarzblaue Färbung, weil nämlich die geringe Menge des Oxydsalzes durch die leicht zerstörbare Säure zu Oxydulsalz reducirt wird. Wird bei der trocknen Destillation der Gallussäure die Temperatur so schnell als möglich bis zu $250^\circ C. = 200^\circ R.$ erhöht, so bildet sich noch reine Kohlensäure, aber statt der Krystallschüppchen, von welchen sich nichts mehr zeigt, sieht man, nach PELOUZE, längs den Wandungen der Retorte Wasser sich ansammeln und herabtröpfeln, am Boden des Gefässes aber eine grosse Masse einer schwarzen, glänzenden, geschmacklosen unlöslichen Substanz, welche man beim ersten Anblicke für Kohle halten könnte, die aber eine wahre Säure, die Melangallsäure (von μέλας, schwarz), ist, sich mit Basen verbindet, dieselben vollkommen neutralisirt und sich in einer kalten schwachen Kali- oder Natronlauge ohne Rückstand auflöst. Sie ist $C^{12}H^4O^4$, oder vielmehr, da sie bei Verbindungen mit Basen 4 At. Wasser, H^4O , fahren lässt, also ein Hydrat ist, $C^{12}H^8O^3 + \bar{H}$. Die Entstehung dieser Gebilde erklärt sich nach PELOUZE einfach dadurch, dass aus 2 At. Gallussäure, $C^{14}H^6O^{10}$, entstehen 4 At. wasserhaltige Melangallsäure, $C^{12}H^4O^4$, 2 At. Kohlensäure, C^2O^2 , und 2 At. Wasser, H^2O^2 . ROBIQUET (Pharm. Centr.-Bl. 1837. S. 516) erinnert jedoch dagegen, dass es ihm auch bei der grössten Vorsicht niemals gelungen sei, diesen einfachen Hergang zu erhalten, und dass immer gleichzeitig auch andere Producte der trocknen Destillation auftreten.

Ellagsäure (durch Umkehrung des Wortes Galle, von Galläpfeln gebildet), hat BRACONNOT die graue pulverförmige Substanz genannt, welche sich zugleich mit der Gallussäure bildet, wenn ein Galläpfelaufguss an der Luft schimmelt, und die man etwas reichlicher erhält, wenn gepulverte Galläpfel, mit sehr wenig Wasser vermischt und gegen das Eintrocknen bedeckt, einer angemessenen Temperatur überlassen werden; das Gemisch geräth hierbei in Gährung, es entwickeln sich Kohlensäuregas und ein weingeistiger Geruch. Wird nach Beendigung derselben die Flüssigkeit, welche unzerstörte Gerbesäure und etwas Wein-

geist enthält, ausgepresst, der Rückstand mit kochendem Wasser angerührt und auf ein leinenes Seihetuch gebracht, so geht eine trübe Lösung von Gallussäure durch, welche in der Ruhe eine gelbweisse, dem Stärkemehl ähnliche Substanz absetzt, welche in schwacher Kalilauge aufgelöst, filtrirt und durch wenig Salzsäure gefällt wird. Dieses gelbweisse Pulver ist Ellagsäure, die weder Geruch noch Geschmack hat, und kaum Lackmuspapier röthet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether, selbst in der Wärme, unlöslich. Ihre Zusammensetzung ist $C^7H^2O^4$.

Der Eichengerbesäure ähnliche, die Eisenoxydsalze schwärzende Gerbesäuren finden sich in *Rhus coriaria*, dem sogenannten Sumach, in *Arbutus Uva Ursi*, *Vaccinium Myrtillus*, in den Vogelkirschen-, Erlen- und Birkenrinden.

Die Gerbesäure wird als innerliches adstringirendes Heilmittel angewandt, erfordert jedoch Vorsicht, damit nicht die lebenden Theile gerobt und dadurch lebensunfähig gemacht werden.

Acidum tartaricum. Weinsteinsäure.

(Sal essentielle Tartari. Wesentliches Weinsteinsalz.)

In einer Rinde zusammenhängende, farblose Krystalle, der Luft ausgesetzt nicht veränderlich, in anderthalb Theilen Wasser löslich. Sie sei von Schwefelsäure, zweifach schwefelsaurem Kali, Kalkerde und Metallen frei. Sie wird in chemischen Fabriken aus dem krystallisirten gereinigten Weinsteine bereitet.

DUHAMEL und MARGGRAF erkannten zuerst im Weinsteine eine eigenthümliche Säure, die SCHEELE 1770 zuerst darstellte, und das von ihm angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure wird im Allgemeinen auch jetzt noch befolgt.

Die Weinsteinsäure ist vorzüglich in dem aus den Weinen an den Fässern sich ansetzenden Weinsteine enthalten, daher sie auch mit grösserem Rechte Weinsäure genannt wird. Man hat diese Säure aber auch in andern Pflanzensaften, z. B. in den Tamarinden, Maulbeeren, Himbeeren, in mehreren Wurzeln und Blättern gefunden. Zu ihrer Bereitung wird aber immer nur der gereinigte Weinstein benutzt. Dieses Salz enthält zweifach weinsaures Kali, d. h. es enthält auf 4 At. Kali und 4 At. basisches Wasser 2 At. Weinsäure, von welchen also 4 At. leicht, unter Austreibung des basischen Wassers, von einer andern Base gebunden werden kann. Sehr geeignet hierzu ist die von SCHEELE angewandte Kalkerde, weil diese mit der Weinsäure ein sehr schwer lösliches Salz giebt. Man vermischt also 4 Th. fein geschlemmte Kreide sehr genau mit 4 Th. gereinigtem gepulverten Weinstein, und schüttet dieses Gemenge in kleinen Portionen nach einander in ein Gefäss, worin Wasser fortwährend im Sieden erhalten wird. Beim Eintragen einer jeden Portion entsteht ein Aufbrausen, welches von der aus der Kreide entweichenden Kohlensäure herrührt, deren Kalkerde sich mit der Weinsäure verbindet. Sobald das Aufbrausen nachgelassen hat, wird eine neue Portion von dem Gemenge eingetragen, und damit fortgefahren, bis nach dem Einschütten der letzten Portion alle Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Von den 2 At. Weinsäure in dem Weinsteine ist das eine Atom mit dem Kali verbunden geblieben, das zweite dagegen hat sich mit der Kalkerde zu unlöslicher weinsaurer Kalkerde vereinigt, welche mit der in sehr geringer Menge überschüssigen Kreide den Niederschlag bildet, wogegen

das neutrale weinsaure Kali, ein leicht auflösliches Salz, in der Flüssigkeit bleibt. Diese wird, nachdem sie sich geklärt hat, abgegossen, und das Kalksalz auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und darauf ausgewaschen. Das in der Flüssigkeit aufgelöste neutrale weinsaure Kali findet zwar in der Medicin als Heilmittel Anwendung, indessen steht der geringe Verbrauch desselben mit dem der Weinsteinsäure in keinem Verhältnisse, so dass man auch die in diesem Salze enthaltene Weinsäure auf Kalk zu übertragen suchen muss. Das neutrale weinsaure Kali kann nicht durch kohlensaure Kalkerde zerlegt werden, wohl aber gelingt dies durch Chlorcalcium (salzsaure Kalkerde); werden diese beiden in Wasser leicht löslichen Salze in der Auflösung mit einander in Berührung gebracht, so entstehen durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile leicht lösliches Chlorkalium (salzsaures Kali) und unlösliche weinsaure Kalkerde, welche wie vorhin abgesondert und ausgewaschen wird. Da aber nicht immer und überall Chlorcalcium in hinreichender Menge zu Gebote steht, so sucht man auch wohl auf andere Weise den Zweck zu erreichen. Es wird die das neutrale weinsaure Kali enthaltende Lauge durch Abdampfen concentrirt, und mit Schwefelsäure so weit versetzt, dass sich regenerirter Weinstein ausscheidet, den man wie gewöhnlich mit Kreide behandelt. Die Schwefelsäure kann nämlich, so mächtig sie auch sonst ist, das weinsaure Kali nicht völlig zerlegen, weil die Weinsäure ein grosses Bestreben hat, sich mit dem Kali zu dem schwer löslichen Weinstein zu verbinden, und welches so gross ist, dass sie sogar, der schwefelsauren Kalilösung zugesetzt, dieser mächtigen Säure Kali entzieht, um Weinstein zu bilden, der als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Die durch diese Operationen gewonnene weinsaure Kalkerde wird dann durch Schwefelsäure zersetzt, woraus Weinsäure und schwefelsaure Kalkerde, Gips, hervorgehen. Die aus 4 Th. Weinstein erhaltene weinsaure Kalkerde, in welcher sich nämlich beide Atome Weinsäure aus dem Weinstein befinden, bedarf zur Sättigung der darin enthaltenen Kalkerde, 2,4 concentrirter Schwefelsäure. Man nimmt aber immer ein wenig mehr davon, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass die Weinsäure besser aus einer Mutterlauge krystallisirt, welche freie Schwefelsäure enthält, und dass, wenn man zu wenig davon genommen hat, etwas weinsaurer Kalk in der Lösung bleibt, die abgedunstet einen Syrup bildet, aus dem nichts auskrystallisirt.

Die Schwefelsäure wird mit der 3 bis 4fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, und dann mit der gewaschenen aber noch feuchten weinsauren Kalkerde digerirt, bis diese gänzlich in schwefelsaure Kalkerde verwandelt worden ist. Diese ist ebenfalls ein schwerlösliches Salz, welches grösstentheils ausscheidet, und von dem die Flüssigkeit durch Leinwand getrennt wird. Die durchgegangene klare Flüssigkeit wird im Grossen in Bleikesseln, im Kleinen in Porzellschalen bis zu einer gewissen Concentration eingedampft, wobei noch schwefelsaure Kalkerde ausscheidet, die man abfiltrirt. Man lässt dann an einem warmen Orte allmählig abdunsten, wobei sich dann die Weinsäure in Krystallen absetzt. Der erste Anschuss der Säure ist gewöhnlich gelb oder selbst braun. Dies rührt von der Einwirkung der im Ueberschusse zugesetzten Schwefelsäure her, welche allmählig eine kleine Portion Weinsäure in Ameisensäure zersetzt, welche abdunstet, und in einen humusartigen Körper, der aufgelöst bleibt, und die Flüssigkeit färbt. Die durch weitere Abdunstung erhaltenen Krystalle fallen noch immer gefärbter aus. Sie müssen daher sämmtlich wieder in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Blutlaugenkohle digerirt werden, bis sie farblos geworden ist, worauf man wieder zur Krystallisation abdampft. Die Entfärbung der braunen Lösung geschieht auch wohl dadurch, dass man während des Abdunstens Salpetersäure hineintröpfelt, oder dass man auf 3 Pfund Säure 2 Gran

chlorsaures Kali zusetzt, die Auflösung 24 Stunden hindurch digerirt, und den entstandenen Weinstein abfiltrirt. Aus 100 Th. Weinstein werden 36 bis 39 Th. krystallisirte Weinsäure erhalten,

Die Weinsteinsäure wird in farblosen Krystallen erhalten, welche geschobene vierseitige Prismen mit rhombischer Basis bilden; an einem Ende sind sie gerade abgestumpft, und an dem andern Ende zweiseitig zugespitzt; oder sie bilden auch sechsseitige Prismen, häufig mit zwei so breiten Seiten, dass der Krystall tafelförmig wird, mit gerader Abstumpfung an dem einen Ende, und mit dreiseitiger Zuspitzung an dem andern Ende. Spec. Gew. 1,75. Die Säure löst sich in ihrer $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge kalten, und in ihrer halben Gewichtsmenge siedenden Wassers auf. Wird eine Lösung derselben in Wasser lange aufbewahrt, so schimmelt sie allmählig, und soll sich dabei in Essigsäure verwandeln. Die Weinsäure ist ferner sowohl in wasserfreiem als auch in verdünntem Alkohol auflöslich, aber der wasserfreie erleidet dadurch eine Veränderung, und es entsteht zweifach weinsaures Aethoxyd (siehe Aether).

Die krystallisirte Säure enthält 4 At. Wasser chemisch gebunden. Durch gelinde und anhaltende Erhitzung im Oelbade bis zu 200° C. kann aber dieses Wasser ausgetrieben und die Säure wasserfrei erhalten werden, wobei sie aber sehr gefärbt wird. FREMY hat jedoch gezeigt, dass durch eine raschere und stärkere Erhitzung die Säure wasserfrei und ungefärbt erhalten werden kann. In diesem Zustande bildet sie eine weisse amorphe Masse, die auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen schwach säuerlichen Geschmack erregt; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether. Aber das Wasser verwandelt sie langsam in wasserhaltige Säure, was beim Sieden damit schon in wenigen Augenblicken geschieht. Von kaustischem Kali wird sie sogleich zu gewöhnlichem weinsteinsaurem Kali aufgelöst.

Die Weinsäure ist nicht flüchtig. Erhitzt man sie bei höherer Temperatur, als die, wobei sie ihr Wasser verliert, so wird sie zersetzt, und es entstehen, je nach Verschiedenheit der einwirkenden Temperaturgrade, zwei neue brenzliche Säuren, die Brenzweinsäure und die Brenztraubensäure.

Die Weinsteinsäure ist im wasserleeren Zustande $C^4H^2O^5 = C^4H^2 + O^5 = \overset{\cdot\cdot}{\text{Tr}} = 825,44$, und besteht aus 36,403 Kohlenstoff, 3,024 Wasserstoff und 60,573 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{HTr}} = 937,92$, und besteht aus 88,007 Säure und 14,993 Wasser. Das Radical C^4H^2 hat den Namen Tartryl, und daher die Weinsteinsäure den wissenschaftlichen Namen Tartrylsäure erhalten. Dass Succinyl und Tartryl völlig gleich sind, und dass dasselbe organische Radical, je nachdem es sich mit 3 oder 5 At. Sauerstoff verbindet, zwei ganz verschiedene organische Säuren bildet, ist schon bei *Acidum succinicum* angeführt.

Die Weinsäure ist eine der stärkeren organischen Säuren. Vermöge ihrer Eigenschaft, mit den Alkalien saure und schwer lösliche Salze zu bilden, scheidet sie aus den Kalisalzen stärkerer Säuren einen grossen Theil des Kali's ab, wenn man sie mit den Auflösungen derselben in Wasser vermischt. Aus diesem Grunde wird sie häufig als Reagens auf Kali angewendet. Diese sauren Salze lassen sich mit Metalloxyden sättigen, und bilden fast mit ihnen allen Doppelsalze, von denen eins der Brechweinstein ist.

Eine der Weinsäure sehr nahe stehende, und im wasserleeren Zustande mit ihr gleich zusammengesetzte Säure ist

die Traubensäure, *Acidum uvacicum*, *Acidum paratartaricum*, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Üv}}$. Sie ist in den sauren Weintrauben enthalten, und wurde von KESTNER zu Thann in den Vogesen entdeckt, welcher aus dem Weinsteine der Weine der dortigen

Gegend Weinsäure im Grossen fabricirte. Er hielt sie anfänglich für Oxalsäure, und suchte sie als solche zu verkaufen, aber JOHN zeigte 1819, dass sie eine eigenthümliche Pflanzensäure sei, die er daher Vogesensäure nannte. 1820 stellten GAY-LUSSAC und WALCHNER Versuche darüber an, die über die Natur der Säure keinen Zweifel liessen.

Diese Säure wird erhalten, wenn man den Weinstein aus sauren Weinen mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die Auflösung zur Krystallisation befördert; das weinsaure Doppelsalz (*Tartarus natronatus*) krystallisirt, das traubensaure Doppelsalz bleibt als unkrystallisirbar in der Mutterlauge. Man entfärbt diese so viel als möglich durch Thierkohle, fällt sie dann mit einem Kalk- oder Bleisalze, und zersetzt den Kalkniederschlag durch Schwefelsäure, oder den Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Auflösung enthält alsdann sowohl Traubensäure als Weinsäure; erstere krystallisirt zuerst, und die Weinsäure scheidet sich nicht eher in Krystallen aus, als bis die Mutterlauge Syrupsconsistenz zu bekommen anfängt.

Die Traubensäure bildet wasserklare, schiefe, rhombische Prismen. Sie schmeckt stark sauer, wie die Weinsäure, ist ohne Geruch, leicht schmelzbar, und wird beim Erhitzen gelb. Bei der trocknen Destillation giebt sie dieselben Producte wie die Weinsäure. Die krystallisirte Traubensäure enthält 2 At. oder 24,5 Procent Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer mässig erhöhten Temperatur verliert, wobei die Säure zu einem weissen Pulver zerfällt, und 1 At. oder die Hälfte Wasser zurückhält, welches ihr nicht anders als durch Vereinigung mit einer Base entzogen werden kann. In den Salzen hat sie dieselbe elementare Zusammensetzung wie die Weinsäure. Die krystallisirte Traubensäure bedarf nach WALCHNER ungefähr $5\frac{3}{4}$ Th. Wasser von 15° C. = 42° R. zur Auflösung. In Alkohol ist sie weniger löslich als in Wasser.

Da die Weinsäure in der Medicin innerlich angewendet wird, so muss man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine reine Weinsäure muss trocken sein, weder aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, noch effloresciren. Zieht sie Feuchtigkeit an, so enthält sie Schwefelsäure, deren Dasein durch salpetersauren oder salzsauren Baryt, wodurch Schwerspath präcipitirt wird, oder auch durch essigsaures Bleioxyd, wenn der entstandene Niederschlag (weinsaures Bleioxyd) durch zugesetzte Salpetersäure nicht völlig wieder aufgelöst wird, sich zu erkennen giebt. (Leichte Trübungen sind zu verzeihen.) Wäre saures schwefelsaures Kali vorhanden, so verräth sich dieses, wenn man eine kleine Portion der Weinsäure verbrennt und glüht, sogleich durch den schwefelleberartigen Geschmack des Rückstandes. Oxalsäure, welche durch die Salpetersäure beim Entfärben der Lauge gebildet sein kann, giebt auf den Zusatz von so viel Kalkwasser, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt, nach einiger Zeit einen Niederschlag von oxalsaurem Kalkerde. Enthält die Weinsäure schwefels. und weinsteins. Kalk, so werden diese Salze beim Auflösen in Alkohol zurückbleiben; wird dieser Rückstand in der Hitze verkohlt, so war es weinsaurer, entgegengesetzten Falls schwefelsaurer Kalk. Auch ist eine solche Säure in einer grossen Menge Wasser nicht völlig löslich, und Oxalsäure bringt darin einen Niederschlag hervor; ein Gleiches erfolgt mit oxalsaurem Kali in der mit Kali oder Ammoniak neutralisirten Säure.

Metallische Beimischungen, als Kupfer, Eisen, Blei und Zinn, werden durch Schwefelwasserstoffwasser, durch Galläpfelinctur, blausaures Eisenkali und Goldauflösung erkannt werden. Kupfer giebt der Säure eine grünliche Farbe, und die Asche nach dem Verbrennen der Säure ertheilt dem damit digerirten Ammoniak eine blaue Farbe.

Die Weinsäure wird an sich zu kühlenden, angenehm säuerlichen Getränken

gebraucht, wobei es besser ist, sie in fester Gestalt zu verordnen, als in der Auflösung, in welcher Gestalt sie, wie oben erwähnt, dem Verderben unterworfen ist. Ein angenehmes Limonadenpulver erhält man, wenn 4 Drachme Weinsäure, 7 Drachmen Zucker und 2 — 3 Tropfen Citronenöl zusammengemischt werden. Sie bildet ferner mehrere officinelle Salze. Sie ist ein Reagens auf Kali, mit dem sie Weinstein bildet; auch wird von dieser Säure in der Färberei und Cattundruckerei Gebrauch gemacht.

* *Acidum valerianicum. Baldriansäure.*

Diese Säure kommt in der Wurzel von *Valeriana officinalis* vor, woher sie den Namen hat. Sie ist erst in neuerer Zeit von GROTE entdeckt worden. PENZ und besonders TROMMSDORFF (N. J. XXIV, 4. 434) haben sie näher studirt.

Sie kommt in der Baldrianwurzel mit einem flüchtigen Oele verbunden vor, und man erhält sie daraus durch Destillation mit Wasser. Man bringt 20 Pfund frischer getrockneter und zerschnittener Baldrianwurzel mit 400 Pfunden Wasser in eine kupferne Destillirblase, und destillirt bei raschem Feuer 30 Pfund davon ab. Als Vorlage bedient man sich einer florentiner Flasche, in welcher sich das 3 Unzen und darüber betragende ätherische Oel ansammelt. Auf den Rückstand in der Blase giesst man wieder 30 Pfund Wasser, zieht eben so viel ab, und wiederholt dieses Aufgiessen und Abziehen noch einmal, wodurch die Wurzel erschöpft ist. Schwefelsäure bei der Destillation der Wurzel zuzusetzen, um die in der Wurzel etwa an eine Base gebundene Säure abzuscheiden, wie man vorgeschlagen hat, ist unnöthig, denn der Rückstand in der Blase reagirt ohnedies sauer, wahrscheinlich von Aepfelsäure. Die drei wässrigen Destillate werden nach Entfernung des ätherischen Oels mit kohlen saurem Natron gesättigt, wozu, je nach der Qualität der Wurzel, $3\frac{1}{2}$ bis 6 Unzen erforderlich sind, die Flüssigkeit bis auf einige Pfunde eingedampft, dann filtrirt, und in einer Porzellanschale im Sandbade bis zur Trockne abgedunstet. Das Salz wird gewogen, in seinem gleichen Gewichte aufgelöst, und mit einem erkalteten Gemisch von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. Wasser in dem Verhältnisse, dass auf 5 Th. trocknes baldriansaures Natron 4 Th. concentrirte Schwefelsäure kommen, aus einer Retorte der Destillation unterworfen. Das Natron verbindet sich augenblicklich mit der Schwefelsäure zu zweifach schwefelsaurem Natron, und die frei gewordene Baldriansäure schwimmt als ein braunes Oel auf der wässrigen Lösung des Salzes, geht dann aber bei der Destillation im Sandbade bis beinahe zur Trockne mit dem grösseren Theile des Wassers über. Der Inhalt der Vorlage, aus 2 Schichten bestehend, wird in einen Scheidetrichter ausgeleert, und die ölige Säure von der unteren wässrigen Schicht getrennt, welche eine concentrirte Lösung der Säure ist und aufgehoben wird. Die Ausbeute an Säure beträgt nach WITTEIN 43 bis 24 Drachmen. Diese Säure enthält 3 Aeq. Wasser, und kann zur Darstellung baldriansaurer Salze ohne weiteres verwendet werden; soll aber die reine Säure, das erste, nur 4 Aeq. Wasser enthaltende Baldriansäurehydrat dargestellt werden, so muss man sie nochmals für sich der Destillation unterwerfen, wobei sie 2 Aeq. Wasser abgibt. Im Anfange geht das Wasser mit etwas aufgelöster Säure als milchige Flüssigkeit über; sobald aber die Tropfen klar erscheinen, muss die Vorlage gewechselt werden; was jetzt übergeht, ist das einfache Hydrat der Säure.

Die Baldriansäure kann aber auch, wie DUMAS und STASS zuerst gezeigt haben, aus dem Kartoffelfuselöle künstlich dargestellt werden. 4 Th. Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gebranntem Kalk werden in einem verschliessbaren Glasgefässe einer Temperatur von 170° C. = 436° R. so lange ausgesetzt, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt.

Man lässt das Gefäss in verschlossenem Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trocknen Zustande an die Luft gebracht erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure im schwachen Ueberschusse hinzu, bringt das Ganze in eine Retorte, und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlen-saurem Natron gesättigt, zur Trockne abgedampft, und aus dem trocknen Salze wie vorhin die Säure dargestellt.

Wenn aus dem Kartoffeläselöle (Amyloxydhydrat) $C^{10}H^{11}O$, 2 Aeq. Wasserstoff gasförmig austreten, und aus der Luft 2 Aeq. Sauerstoff hinzutreten, so entsteht wasserleere Baldriansäure $C^{10}H^9O^3$, die zum Hydrat 4 Aeq. Wasser mit sich verbindet. (Vergl. TRAUTWEIN in BUCHN. Repert. 1845. XLI. 4.)

Die reine Baldriansäure ist eine farblose, einem ätherischen Öele ähnliche Flüssigkeit von durchdringendem, dem ätherischen Baldrianöle zwar ähnlichem, jedoch auch davon verschiedenem Geruche, und sehr scharfem, saurem, widrigem, an Baldrian erinnerndem Geschmacke. Sie schwimmt auf dem Wasser, wird aber von demselben zu $\frac{1}{20}$ aufgelöst. In starkem Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnisse auf. Sie ist entzündlich und brennt mit leuchtender nicht russender Flamme. Die wasserleere Säure in den Salzen ist $C^{10}H^9O^3 = 1176,68$, bestehend aus 64,96 Kohlenstoff, 9,55 Wasserstoff und 25,49 Sauerstoff. Die ölige Säure enthält 4 Aeq. oder 8,73 Procent Wasser. Die Salze behalten stets etwas von dem eignen Geruche der Säure, von der sie in der Wärme mehr oder weniger verlieren.

Die reine Baldriansäure darf in der wässrigen Auflösung weder durch Chlorbaryum, noch durch Silbersolution getrübt werden; ersteres würde bei der Destillation mitübergegangene Schwefelsäure, letztere Chlorwasserstoffsäure anzeigen, wenn Chlorcalcium zur Entwässerung der Säure angewendet worden sein sollte, was nicht geschehen darf.

Das bei der Destillation der Wurzel mit Wasser mitübergehende ätherische Baldrianöl reagirt zwar sauer, aber diese Reaction rührt nur von einer geringen Menge anhängender, wässriger Solution der Säure, und nicht etwa von einer chemischen Verbindung des Oels mit der Säure her, kann daher schon durch ein Minimum von Natron aufgehoben werden.

Adeps suillus. Schweineschmalz.

Es werde nur gut ausgewaschen angewendet.

Sus Scrofa LINN. Gemeines Schwein.

Abbild. BRANDT und RATZBURG Getreue Darstellung. Heft III. Taf. 11.

Das Schwein, zur Classe der Säugethiere (*Mammalia*), zur Ordnung der Vielhufer (*Multungula*) und zur Familie der Borstenthiere (*Setigera*) gehörig, liefert zweierlei Fett. Das weichere, Speck genannt, befindet sich unmittelbar unter der Haut, das andere festere liegt in der Nähe der Rippen, der Eingeweide und der Nieren. Das letztere giebt nach dem Schmelzen das gebräuchliche Schweinefett oder Schweineschmalz. Die Nahrungsmittel, welche dem Thiere gegeben worden sind, haben grossen Einfluss sowohl auf die Güte des Fleisches als des Fettes. Das Fett besteht nach WOLFF'S Untersuchungen aus Klümpchen, die von mehr oder weniger dicht gedrängten runden, durch dunklere Linien von einander gesonderten, in einer halbflüssigen Masse liegenden Bläschen zusammengesetzt werden. Diese Bläschen zeigen bei verschiedenen Thieren eine verschiedene Grösse, und sind beim Schweinefett am grössten.

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

Zum Ausschmelzen schneide man das rohe Fett in kleine Würfel, bringe diese mit ein wenig Wasser in einem Kessel zum Kochen, welches unter stetem Umrühren, öfterm Ab- und Durchgiessen des ausgeschmolzenen Fettes, und kleinen Zusätzen von frischem Wasser so lange fortgesetzt wird, als das ausgeschiedene Fett noch weiss und klar ist, wobei man das Anbrennen des Fettes sorgfältig zu verhüten hat. Der Rückstand kann durch ein reines leinenes Tuch ausgepresst werden, um das darin noch enthaltene Fett zu gewinnen.

Das Schweineschmalz ist weiss, körnig, von Salbenconsistenz, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen angenehmen Geschmack, und zerfliesst zwischen den Fingern. Schmelzpunkt zwischen $26 - 34^{\circ} \text{C.} = 20,8 - 24,8^{\circ} \text{R.}$ Spec. Gew. bei $+ 45^{\circ} \text{C.} = 42^{\circ} \text{R.} = 0,938.$ Der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird es gelb, nimmt einen ranzigen Geruch und kratzenden Geschmack an, indem es Sauerstoff aus der Luft in seine Mischung aufnimmt, wodurch es unbrauchbar wird.

Das Schweinefett wurde, sowie alle übrigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs, lange Zeit für einen einfachen Stoff gehalten. Die französischen Chemiker CHEVREUL (TROMMSD. J. d. Ph. XXIV. 4. S. 437, XXV. 2. S. 356, u. N. J. II. 2. S. 242) und BRACONNOT (TROMMSD. J. XXV. 2. S. 307) haben das Verdienst, zuerst nachgewiesen zu haben, dass jedes Fett aus verschiedenen Substanzen bestehe, welche hinsichts der Consistenz, der Schmelzbarkeit und der Auflöslichkeit in Alkohol von einander abweichen. Die mannigfaltigen Verhältnisse dieser Stoffe bilden die verschiedenen fettigen Körper.

Die Scheidung dieser Substanzen wird bewirkt, indem man flüssige Fette, z. B. das Olivenöl, erkaltet bis zu dem Grade, bei welchem sie zum Theil fest werden, das Flüssige durch Abgiessen und Pressen zwischen erneuerten Lagen von Löschpapier vom Festen trennt, aufs Neue erkaltet, abgiesst u. s. w., und mit dieser Verfahrungsweise so lange fortfährt, bis das ausgeschiedene Flüssige bei einer Temperatur von $- 40^{\circ} \text{C.}$ nicht mehr erstarrt. Dieser Bestandtheil ist von CHEVREUL Elaine, Oelstoff, genannt worden. Aus festen Substanzen, als Schmalz, Talg u. s. w., scheidet man die Elaine durch gelindes Erwärmen und Pressen zwischen Fliesspapier; das eingesogene Oel scheidet man vom Papiere durch Aufweichen in Wasser und Auspressen, oder durchs Kochen mit Wasser, und trennt den letzten Antheil festen Fettes durch Erkalten, wie vorher. Oder man löst das Fett in heissem absoluten Alkohol, aus welchem beim Erkalten das feste Fett, von CHEVREUL Stearin, Talgstoff, genannt, herauskrystallisirt in Gestalt kleiner seidenartig glänzender Nadeln, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von allem Oele gereinigt werden müssen. Durch Verdunsten des Alkohols wird die Elaine erhalten. Das nach dieser Methode dargestellte Stearin wurde von CHEVREUL als eine reine, nicht weiter scheidbare Substanz angesehen; indessen hatte er selbst schon bei der Verseifung der Fette im Allgemeinen die Umwandlung derselben in Oelzucker und in zwei fette Säuren, von ihm Elainsäure und Margarinsäure genannt (s. Sapo), bei Verseifung des Hammaltals aber noch die Entstehung einer dritten Säure beobachtet, die er Stearinsäure nannte. Hiernach wurde es wahrscheinlich, dass es, wie drei fette Säuren, so auch drei für sich abgesondert darstellbare verschiedene Fettarten geben müsse, und dieses ist denn auch von LEGANU (Pharm. Centr. Bl. 4834. 522) nachgewiesen worden. Derselbe hat gefunden, dass das Fett, welches man, nach CHEVREUL's Methode mittelst Alkohol dargestellt, als reines Stearin angesehen hat, ein Gemenge ist, und sich in zwei verschiedene Fettarten, in Margarin und Stearin, zerlegen lässt. Ebenso hat auch JOSS (ebend. 453), unabhängig von LEGANU's Untersuchungen, aus dem Hirschtalge eine Fettart abgeschieden, die er ebenfalls Margarin nennt.

Elain, Olein, Oelstoff, bei der Verdunstung des Alkohols, aus dem sich kein festes Fett mehr abscheidet, zurückbleibend, ist flüssig, theils farblos, theils gelblich oder grünlich, geruchlos, von mildem Geschmacke; erstarrt in der Kälte butterartig, jedoch bei sehr verschiedenen Graden, die meisten bei $40 - 45^{\circ} \text{C.} = 8 - 12^{\circ} \text{R.}$ Elain aus Mandelöl und Repsöl gefrieren in der stärksten Kälte nicht. Es ist der Hauptbestandtheil der flüssig bleibenden Oele, die ausserdem nur noch Margarin enthalten, von welchem das Olein bis auf die letzte Spur zu befreien kaum möglich ist. Das Olein, spec. Gew. 0,943 bis 0,945, bildet mit den Alkalien weiche Seifen, und zeigt nach den Fetten, von denen es gewonnen worden, nicht nur im Allgemeinen einige Verschiedenheiten in Geruch und Geschmack, sondern es giebt zwei in ihrem chemischen Verhalten wesentlich verschiedene Oleine; das eine ist in den nicht trocknenden Oelen, von Oliven, süssen Mandeln, Haselnüssen, im Menschenfett, Schweinefett; das andere in den austrocknenden Oelen, des Leins, der Wallnüsse, des Mohns, der Hanfsamen, in der Cacaobutter u. s. w. enthalten; das Margarin ist aber bei beiden gleich. Die beiden Oleine unterscheiden sich von einander durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Vehikeln; das eine ist austrocknend, das andere nicht; das erstere, welches auch sein Ursprung sein mag, enthält immer viel weniger Wasserstoff, als das andere, auch haben die von beiden Oleinen gebildeten Oelsäuren eine verschiedene Zusammensetzung. Ferner wird das Olein der nicht austrocknenden Oele in eine eigenthümliche fette Substanz, Elaïdin, und die Oelsäure dieses Oleins in Elaïdinsäure verwandelt, wenn salpetrichte Salpetersäure, sogenannte Untersalpetersäure, mit ihnen in Berührung gebracht wird, was auch bei den nicht trocknenden Oelen selbst, wie bei dem Olivenöle, erfolgt, nicht aber bei den trocknenden Oelen, und bei dem aus diesen erhaltenen Olein, und der aus diesen entstandenen Oelsäure. Das chemische Verhalten dieser Substanzen ist untersucht von MEYER (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1840. XXXV. 474).

Margarin. Nach LECANU wird Schöpstalg mit Aether gelinder digerirt und erkalten gelassen. Da Stearin in kaltem Aether höchst wenig löslich ist, so enthält die erkaltete Auflösung fast nichts davon. Man überlässt dieselbe der freiwilligen Abdunstung, sammelt, wenn sich ein Theil der festen Materie daraus abgesetzt hat, diese auf Leinwand, presst sie stark aus und setzt sie endlich der anhaltenden Hitze eines Marienbades aus. Oder man dunstet die ätherische Flüssigkeit vollständig ab, presst den Rückstand mehrmals zwischen Papier aus, und behandelt ihn nun, nach CHEVREUL'S Methode, mit Alkohol, oder schmelzt ihn, und presst ihn, nach BRACONNOT'S Verfahren, mit Terpenthinöl vermengt aus, löst wieder in kaltem Aether auf und scheidet das bei der partiellen Abdunstung sich Absetzende ab. Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Substanz schien sich sanz gleich zu verhalten. Es schmilzt bei $46,5^{\circ} \text{C.} = 37,2^{\circ} \text{R.}$, verhält sich gegen kalten und heissen Alkohol ziemlich wie das Stearin, löst sich aber viel reichlicher in Aether; 4 Th. gab mit 5 Th. Aether bei $+ 46^{\circ} \text{C.} = 12,8^{\circ} \text{R.}$ eine vollständige Auflösung, die sich erst bei $+ 42^{\circ} \text{C.} = 9,6^{\circ} \text{R.}$ trübte. Bei der Verseifung durch Aetzkali wurde Oelsüss und eine erst bei $+ 60^{\circ} \text{C.} = 48^{\circ} \text{R.}$ schmelzbare Säure erhalten. Das aus Pflanzenölen, namentlich dem Olivenöle, dargestellte Margarin zeigte sich fast in allen Verhältnissen in kaltem Aether löslich, wurde aber schon bei $28^{\circ} \text{C.} = 22,4^{\circ} \text{R.}$ flüssig, und gab nach der Verseifung eine bei $59^{\circ} \text{C.} = 47,2^{\circ} \text{R.}$ schmelzbare Säure. — Joss zerlegte Hirschtalg mittelst Alkohol von 0,845 spec. Gew. in drei verschiedene Substanzen, wovon die eine gewöhnliches Olein, die beiden andern aber feste Fette waren. Bei Erschöpfung des Fettes mit siedendem Alkohol blieb eine darin unlösliche Substanz zurück (Stearin); die aus den bis auf

0° abgekühlten alkoholischen Lösungen ausscheidende, durch Pressen, Waschen mit kaltem absoluten Alkohol und Schmelzen in gelinder Hitze gereinigte Substanz war das Margarin, wogegen die alkoholische Lösung nach dem Abdunsten gewöhnliches Olein gab. Das Margarin ist weiss, spröde, geruchlos, im Bruche matt, von 0,970 spec. Gew. bei + 47,5° C. = 44° R., wird bei 54,625° C. = 41,3° R. weich, fängt bei 56,875° C. = 45,5 an zu schmelzen, ist bei 66,125° C. = 52,9 geschmolzen, erstarrt bei 43,125° C. = 34,5 an den Rändern, wird erst bei 44° C. = 32,8 wieder fest. Ist in siedendem Alkohol von 0,880 grösstentheils löslich mit milchicht trüber Auflösung; beim Erkalten fällt der grösste Theil wieder heraus, so dass bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig aufgelöst bleibt. Löst sich in siedendem Alkohol von 0,830 vollkommen auf, fällt beim Erkalten nur zu einem geringen Theile heraus, während die grösste Menge aufgelöst bleibt. Von absolutem Alkohol wird es schon bei 50° C. = 40° R. aufgelöst; beim Abkühlen fällt zwar ein Theil heraus, aber der grösste Theil bleibt in der Auflösung. In Aether wie in gereinigtem Terpenthinöle schon bei geringer Wärme vollkommen löslich; beide Auflösungen bleiben selbst bei 45° C. = 42° R. klar und ungetrübt. Die aus dieser Substanz dargestellte Fettsäure wird bei 47,875° C. = 38,3° R. weich, fängt bei 53,5° C. = 42,8 an zu schmelzen, und ist bei 64,25° C. = 49° R. vollkommen geschmolzen; fängt bei 44° C. = 35,2 an den Rändern an zu erstarren, und erlangt bei 44,75° C. = 33,5° R. ihre ursprüngliche Consistenz. Gegen Alkohol, Aether und Terpenthinöl verhält sie sich wie das Fett selbst.

Stearin, Talgstoff. Nach LECANU bringt man Schöpstal in einer im Marienbade stehenden, weitmündigen Flasche zum Schmelzen, entfernt diese vom Feuer und giesst portionenweise ein gleiches Gewicht Aether darauf, unter jedesmaligem Umschütteln und Verstopfen der Flasche; nach dem Erkalten bringt man das Gemisch aus der Flasche heraus, und presst es in Leinwand unter der Presse stark aus. Das Stearin bleibt als eine weisse, feste, geruch- und geschmacklose Substanz zurück, die man nur noch in kochendem Aether aufzulösen und zu krystallisiren hat, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt. Das Stearin bildet dann kleine, perlmutterartig glänzende Blättchen, geschmolzen aber eine Masse ohne krystallinische Textur, halbdurchsichtig wie Wachs, aber ohne Vergleich spröder und leicht pulverisirbar. Ein Thermometer, welches in die geschmolzene Masse eingetaucht wird, sinkt um eine gewisse Anzahl Grade und geht im Augenblicke der Erstarrung wieder in die Höhe, bei verschiedenen Versuchen bis auf 53—54,5° C. = 42,4—43,6° R. Stärker erhitzt kommt es ins Kochen, und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Product, aus welchem sich durch Druck und gehörig wiederholte Krystallisation aus Alkohol eine bei 65° C. = 52° R. schmelzbare Säure, Stearinsäure, gewinnen lässt. Alkohol von 97 Proc. löst nur in der Hitze etwas Merkliches davon auf, lässt es aber beim Erkalten fast ganz in Form weisser Flocken fallen. Kochender Aether löst es reichlich auf, setzt aber beim Abkühlen bis auf 45° C. = 42° R. bis auf $\frac{1}{125}$ seines Gewichts Alles ab. Beim Verseifen durch Aetzkallilauge giebt es nie allein Stearinsäure. Das Stearin aus dem Hirschtalge hat nach Joss ein spec. Gew. von 0,968, fängt bei 49,25° C. = 39,4° R. an zu schmelzen, und ist bei 66,875° C. = 53,5 vollkommen geschmolzen und wasserklar; fängt bei 46,5° C. = 37,2° R. an den Rändern an zu erstarren, und erlangt erst bei 23,75° C. = 49° R. die ursprüngliche feste Consistenz wieder. Nur in absolutem Alkohol in der Siedhitze zum Theil löslich, beim Abkühlen aber grösstentheils ausscheidend. In kochendem Aether sowie in nur wenig erwärmtem Terpenthinöle vollkommen und beim Abkühlen bleibend auflöslich.

Das Schweineschmalz besteht, wie die Fette im Allgemeinen, nur aus Koh-

lenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar nach CHEVREUL'S Analyse: 79,098 Kohlenstoff, 44,446 Wasserstoff und 9,756 Sauerstoff.

Bei der trocknen Destillation des Schweineschmalzes werden dieselben Producte erhalten, wie von den Fetten im Allgemeinen, und diese sind nach den Untersuchungen von BUSSY und LECANU (GEIG. Magaz. Nov. 1825. S. 174 und BUCHN. Repert. XXII. 3. S. 399) und von DUBUY (TROMMSD. N. J. der Ph. XII. 4. S. 258; TROMMSD. N. J. XIII. 2. 1826. S. 167; auch GEIG. Magaz. 1827. Febr. 146): 1) Margarinsäure; 2) Oleinsäure; 3) Talgsäure (s. Sapo); 4) flüchtiges schwach riechendes Oel; 5) eine Art empyreumatischen, in Beziehung auf das vorhergehende, festen Oels; 6) eine eigenthümliche, flüchtige, stark riechende, nicht saure und in Wasser auflösliche Substanz. Die festen Fette geben ein festeres Destillat und viel mehr Margarinsäure als die flüssigen Fette, wogegen die fetten Oele die grösste Menge Oelsäure liefern, von welcher die festen thierischen Fette weniger, das Wachs gar nichts ausgiebt. Auch hier bemerkte DUBUY, dass sich bei niederen Temperaturgraden mehr Talgsäure bildete, als bei höheren, in welchen nämlich die Zersetzung vollständiger erfolgt.

Die flüchtige, stark riechende, Augen und Nase reizende Substanz ist von BRANDES isolirt und mit dem Namen Acrolein (von *acris* und *oleum*) bezeichnet worden. Dasselbe scheint ein dem Aldehyd (siehe Acetum) analoger Körper zu sein, welcher sich, wie dieses, mit Ammoniak verbindet, und aus dieser Verbindung durch eine Säure wieder abgeschieden werden kann. Das Acrolein tritt nur als Destillationsproduct der unveränderten Fette auf und wird aus den fetten Säuren, der Oelsäure, der Margarinsäure und Stearinsäure, nicht erhalten, obgleich auch diese Dämpfe von scharfem und kratzendem Geruche sind. Wenn wir nun die Fette als Verbindungen der fetten Säuren mit Glyceryloxyd ansehen können (vergl. Sapo), die fetten Säuren aber kein Acrolein geben, so müssen wir letzteres allein als ein Zersetzungsproduct des Glyceryloxydes ansehen.

SEGNER hatte zuerst bei der Destillation des Schweineschmalzes eine Säure erhalten, welche CRELL und GUYTON-MORVEAU für eine eigenthümliche erklärten und Fettsäure nannten. Diese Säure ist lange für eine mit brenzlichen Stoffen verunreinigte Benzoësäure gehalten worden, bis THENARD sie wirklich als eine eigenthümliche erkannte. Die Fettsäure wird überhaupt bei der Destillation jedoch nur solcher Fette erhalten, welche Olein oder Oleinsäure enthalten; Margarinsäure und Stearinsäure geben, wenn sie rein sind, keine Spur von Fettsäure, wogegen sie von Oelsäure reichlich erhalten wird; die Fettsäure kann daher nur das Destillationsproduct der Oelsäure sein. Sie wird aus dem Destillat durch Auskochen mit Wasser erhalten, aus dem beim Erkalten feine, weisse, nadelartige, blättrige Krystalle ausscheiden, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Säure schmeckt und reagirt schwach sauer, und bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den Erden und Metallen wieder grösstentheils schwerlösliche oder unlösliche Salze. Sie schmilzt bei $+ 127^{\circ} \text{C.} = 104,6^{\circ} \text{R.}$, und sublimirt in höherer Temperatur. Ihre elementare Zusammensetzung haben DUMAS und PELIGOT (Pharm. Centr.-Bl. 1835. 304) und REDTENBACHER (Annal. d. Ch. u. Pharm. 1840. XXXV. 277) übereinstimmend gefunden, nämlich $\text{HC}^{10}\text{H}^{\text{80}}\text{O}^3 = 1276,7$.

Das Schweineschmalz findet in der Medicin zu Salben u. dergl. häufige Anwendung. Es muss frisch sein und reinlich in steinzeugenen, nicht in kupfernen oder messingenen Gefässen aufbewahrt werden, damit es nicht kupferhaltig werde, wobei es eine grünliche Farbe annimmt. Ranzigem Schmalz und ranziger Butter wird die rancide Beschaffenheit genommen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande mit heissem Wasser tüchtig durcheinander rührt, das

Wasser nach dem Erkalten abgiesst, und diese Operation so lange wiederholt, bis Geruch und Geschmack wieder mild geworden sind. Einige setzen noch den Saft von gelben Rüben oder Möhren zu, um die Arbeit zu beschleunigen und der Butter zugleich eine schöne goldgelbe Farbe zu geben.

Ausser dem Schweineschmalze werden noch bisweilen andere Fette verlangt, als Hundefett, Hasenfett (gelb, salbenartig, von eigenthümlichem Geruche), Fuchsfett, Wildkatzenfett, Dachsfett, Biberfett u. s. w., welche alle aber in ihren physischen Eigenschaften so wenig von einander abweichen, dass sie füglich durch gutes Schweinefett ersetzt werden können.

Aerugo.

(Viride aeris. Grünspan.)

Eine dichte, schwer zerbrechliche Masse, von erdig-blättrigem Bruche, mit kleinen Krystallen gemischt, zerreiblich, mehr oder weniger bläulich-grün, in Wasser zum Theil löslich, aus essigsauerm Kupfer und Kupferhydrat bestehend. Wird in chemischen Werkstätten aus Kupfer bereitet, welches durch gährende Weintrester oder durch Essigdämpfe zerfressen worden. Er sei durch fremdartige Körper, die sich in Schwefelsäure nicht auflösen lassen, nicht gar zu sehr verunreinigt.

Er werde vorsichtig aufbewahrt.

Die fabrikmässige Bereitung des Grünspans geschieht an vielen Orten in Deutschland, Holland, England, vorzüglich aber in Frankreich und hier besonders zu Montpellier. Kupferplatten und frisch ausgepresste Trebern von Weintrauben werden schichtweise aufeinander gelegt und 4–6 Wochen liegen gelassen. Die Weintrebern gehen bald in Gährung über, erhitzen sich und bilden Essigsäure, welche sich mit dem an der Luft oxydirten Kupfer verbindet. Das Kaltwerden der Masse zeigt an, dass die Gährung aufgehört hat; sogleich werden die Platten herausgenommen und mit neuen Trebern aufgeschichtet. Oder die Kupferplatten werden durch den in Dämpfen aufgetriebenen Wein- oder Holzessig zerfressen. Wenn die Rinde des essigsaueren Kupfers dick genug geworden ist, so werden diese Platten in irdene Gefässe gelegt und mit etwas Essig befeuchtet, damit sich die Salzkruste aufbläht und von dem metallischen Kupfer leichter getrennt werden kann. Das Salz, welchem noch Kupferstückchen und Ueberbleibsel von Traubenbeeren beigemischt sind, wird mit etwas Wein zusammengeknetet, in Schaffelle eingepackt und so in den Handel gebracht.

Ein guter Grünspan muss an der Luft nicht feucht werden, keine schwarzen oder weissen Flecke erhalten, die erwähnte blaugrüne Farbe, einen schwachen Essiggeruch und einen ekelhaft metallischen Geschmack haben. Wird der Grünspan mit kaltem Wasser übergossen, so zerfällt er in drei verschiedene Salze, nämlich in neutrales essigsaueres Kupferoxyd, in ein basisches auflösliches und in ein basisches unauflösliches Salz. Wendet man aber warmes Wasser in geringer Menge an, so wird die Masse dunkelblau und enthält sehr viel von dem basischen auflöslichen Salze, das sich beim Erkalten als eine unregelmässige blaue Masse ohne Spur von Krystallisation absetzt. Wird Grünspan mit einer grössern Menge Wassers gekocht, so wird er braun; je grösser die Quantität des Wassers war, um so geringere Hitze ist dazu erforderlich, so dass es mit sehr vielem Wasser schon bei + 32° R. eintritt. Es setzt sich dabei ein braun-

nes basisches Salz ab, und die Flüssigkeit enthält, wenn sie sehr verdünnt ist, freie Essigsäure und das neutrale Salz. Auch R. BRANDES und Th. GRÜNER (BRAND. Arch. XX. S. 232) haben den Grünspan zerlegt, sie geben ausser den drei verschiedenen Verbindungen, in welche der Grünspan bei der Behandlung mit Wasser zerfällt, noch zwei neue Verbindungen an, und erklären sich dahin, dass wohl sieben bis acht verschiedene Verbindungsstufen zwischen Kupferoxyd und Essigsäure anzunehmen seien. BERZELIUS (Lehrb. d. Chem. 1845. III. S. 820) führt jedoch nur 5 Verbindungsstufen an.

Der Grünspan ist demnach in Wasser nur zum Theil, in Essigsäure bis auf wenige zurückbleibende Unreinigkeiten völlig auflöslich, von welchen er durch Pülvorn und Abschlagen durch ein Sieb befreit werden kann. Absichtliche Verfälschungen mit Kreide, Gips u. s. w. lassen sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure erkennen, indem der im ersten Falle gebildete und der im zweiten schon vorhandene Gips zu Boden fällt.

PHILLIPS hat den französischen und den englischen Grünspan zerlegt und giebt folgendes Verhältniss der Bestandtheile an:

	französischer	englischer
Essigsäure	29,3	29,62
Kupferoxyd	43,5	44,25
Wasser	25,2	25,51
Unreinigkeiten	2,0	0,62
	400,0	400,00

Der Grünspan ist demnach als zusammengesetzt anzusehen aus 4 At. essigsau-rem Kupferoxyd ($\text{Cu}\bar{\text{A}} = 4138,881$), 4 At. Kupferoxydhydrat ($\text{Cu}\dot{\text{H}} = 608,174$) und 5 At. Wasser ($5\dot{\text{H}} = 562,395$), erhält also die Zahl $\text{Cu}\bar{\text{A}} + \text{Cu}\dot{\text{H}} + 5\dot{\text{H}} = 2309,455$, woraus durch Rechnung gefunden werden: 49,31 essigsäures Kupferoxyd; 26,34 Kupferoxydhydrat; 24,35 Krystallwasser. Oder man kann ihn auch als zusammengesetzt ansehen aus 1 At. basischem essigsäuren Kupferoxyd und 6 At. Wasser, d. i. $\text{Cu}^2\bar{\text{A}} + 6\dot{\text{H}} = 2309,455$, und dann ergibt die Rechnung: Kupferoxyd 42,93; Essigsäure 27,85; Wasser 29,22. Es giebt noch eine andere Art von Grünspan, die mehr grün ist und aus zwei Drittel essig-säurem Kupferoxyd, gemengt mit einem Drittel essigsäurem Salze, besteht, die reicher an Essigsäure ist und weniger Wasser enthält. Seine Formel ist $2(\text{Cu}\bar{\text{A}}) + \text{Cu}\dot{\text{H}} + 5\dot{\text{H}}$, oder $\text{Cu}^2\bar{\text{A}} + 6\dot{\text{H}} = 3448,337$, und seine Bestandtheile: 43,425 Kupferoxyd, 37,304 Essigsäure und 49,571 Wasser.

Das neutrale Salz findet sich unter Cuprum aceticum aufgeführt.

Der Grünspan wird vorzüglich in der Malerei, aber auch in der Medicin, wiewohl jetzt nur noch äusserlich als Aetzmittel, gebraucht; früher ist er auch innerlich in der Epilepsie, gegen den tollen Hundsbiss u. s. w. gegeben worden. Seiner giftigen Eigenschaften wegen erfordert er stets grosse Vorsicht. Chemisches Gegenmittel gegen Vergiftungen durch Kupferauflösungen überhaupt ist ein stark mit Schwefelwasserstoffgas geschwängertes Wasser, von dem das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird. Die Schwefellebern dürfen ihrer ätzen-den Eigenschaften wegen nicht angewandt werden. Auch der Zucker wird als ein Gegenmittel von unbezweifelter Wirksamkeit angegeben, weil dadurch das auflösliche Kupfersalz in unauf lösliches Kupferoxydul verwandelt wird. Diese Wirksamkeit ist nicht nur nach DUVAL durch Versuche mit Thieren erprobt, sondern auch ORFILA erzählt mehrere Fälle von Personen, die essigsäures Kupfer verschluckt hatten und durch grosse Gaben von Zucker wieder hergestellt worden sind.

Aether. *Aether.*

(Aether sulphuricus. *Schwefeläther.* Naphtha Vitrioli. *Vitriolnaphtha.*)

Nimm: *Höchst rectificirten Weingeist fünf Pfund.*

Sie werden sorgfältig gemischt mit

Roher Schwefelsäure neun Pfund.

Das erkaltete Gemisch giesse in eine tubulirte Retorte, die bis zu zwei Drittel angefüllt werden kann, und in ein Sandbad gestellt worden ist. Durch den Korkpfropfen, der um den Tubulus der Retorte zu verschliessen dient, werde eine Glasröhre von zwei oder drei Linien Durchmesser hindurchgesteckt, welche im rechten Winkel in zwei ungleiche Schenkel gebogen ist. Der längere mit einem Krahne versehene Schenkel werde mit einem Gefässe verbunden, welches *höchst rectificirten Weingeist* enthält, der kürzere aber, bis zur Weite einer Linie ausgezogen, werde ein wenig in die in der Retorte enthaltene Mischung eingesenkt. An die Retorte füge eine Vorlage, die durch kaltes Wasser oder Schnee abgekühlt werden muss, und dann geschehe die Destillation bei anfangs gemässigtem, hierauf stärkerem Feuer, so dass die Mischung fortwährend siedet, wobei allmählig eine solche Menge Weingeist zufließt, als um welche die Mischung in der Retorte vermindert wird. Die Destillation werde so lange fortgesetzt, bis die *fünffache* Menge an dem ganzen Weingeist von der angewandten Schwefelsäure verbraucht ist. Statt der Retorte kann ein Kolben angewandt werden, der mit einem zweimal durchbohrten Korkpfropfen verschlossen und mit zwei Glasröhren versehen ist.

Sechs Pfunde des Destillats mische mit *zwei Pfunden gemeinen Wassers*, in welches eine kleine Menge *Kalkhydrat* gegeben ist, gemischt schüttele sie durch, und mit Vermeidung der Decantation (des Abgiessens) und Absonderung des Aethers rectificire aus einer hinreichend geräumigen Retorte bei dem gelindesten Feuer, bis *zwei Pfund* überdestillirt sind, oder so lange das Destillat ein spec. Gew. von 0,725 hat. Was nachher durch fortgesetzte Destillation erhalten wird, mische mit *gemeinem Wasser* und rectificire wieder wie vorher.

Der Aether werde an einem kalten Orte in nicht weiten, aufs Beste verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Er sei klar, sehr flüchtig, farblos, von angenehmem Geruche, mit gelblicher russender Flamme verbrennend, in einer geringeren Quantität als in zehn Theilen Wasser nicht auflöslich, von Säure und Weinöl frei, und von dem oben angegebenen specifischen Gewichte.

Aether aceticus. *Essigäther.*

(Naphtha Aceti. *Essignaphtha.*)

Nimm: *Essigsaures Natron* zwanzig Unzen,
oder so viel als genug ist, damit nach vollkommener Austrocknung
zwölf Unzen übrig bleiben.

Schütte sie in eine durchbohrte gläserne Retorte oder in einen Kolben,
und giesse auf

Rohe Schwefelsäure vierzehn Unzen,

die vorher sorgfältig mit

Dreizehn Unzen alkoholisirten Weingeists

gemischt worden sind.

Die Destillation geschehe bei gelindem Feuer, unter guter Abkühlung der Vorlage, bis ungefähr zwölf Unzen übergegangen sind. Dem Destillate setze *essigsauere Kaliflüssigkeit* hinzu, so viel als erfordert wird, um die Abscheidung des Aethers zu bewirken. Den abgetrennten rectificire bei ganz gelinder Wärme über eine *Drachme gebrannte Magnesia* und bewahre ihn in aufs Beste verschlossenen Gefässen.

Er sei klar, farblos, von jeder Säure frei und mache weder kohlen-saures Kali feucht, noch werde er in einer geringeren Quantität als in sieben Theilen destillirten Wassers aufgelöst. Spec. Gew. = 0,885 bis 0,890.

Schon im 13. und 15. Jahrhunderte scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben; wenigstens finden sich in den Schriften von LULL und BASILIUS VALENTINUS Spuren, welche dieses vermuthen lassen; mit Gewissheit kann jedoch weder die Zeit der Entdeckung noch der Name des Erfinders angegeben werden. Die erste bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Aethers, nach welcher eine Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Vitriolöl destillirt werden sollte, gab im Jahre 1544 VALERIUS CORBUS, ein Arzt, der auf einer wissenschaftlichen Reise nach Italien in Rom starb; er nannte den erhaltenen Aether *Oleum Vitrioli dulce*. Dieses Präparat scheint jedoch wenig bekannt geworden zu sein, und noch im Jahre 1616 war STAHL der Meinung, dass noch Niemand sich werde rühmen können, ein süßes Oel aus Vitriolöl, womit PARACELsus so sehr geprahlt, bereitet zu haben. Erst nachdem FROBENIUS, ein deutscher Chemiker, 1729 in einem alchemistischen Briefe Nachricht von einem ätherischen Weingeiste gegeben hatte, ohne jedoch dessen Bereitungsweise bekannt zu machen, was erst 1744 nach seinem Tode aus den hinterlassenen Schriften geschah, wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Flüssigkeit geleitet, welche nachher den Namen FROBEN'S Aether (*Liquor s. Aether Frobenii*) erhielt. FROBENIUS hatte schon vorgeschrieben, dass auf den Rückstand der ersten Destillation die Hälfte des zuerst angewandten Weingeistes wieder aufgegossen, die Destillation aufs Neue begonnen und dies so lange wiederholt werden sollte, als sich noch Aether erzeuge. STAHL beschrieb darauf 1731 die bei der Destillation der versüßten Vitriolsäure vorkommenden Erscheinungen genauer als viele seiner Nachfolger, und FRIEDRICH HOFFMANN handelte 1732 ebenfalls von diesem Gegenstande. Diesem hatte MARTMEYER, Apotheker zu Halle, der schon 1710 den Aether verfertigte

und unter dem pomphaften Namen *Panacea Vitrioli* verkaufte, den ganzen Prozess der Bereitung mitgetheilt, und HOFFMANN trug zur Bekanntmachung desselben so viel bei, dass der ätherhaltige Weingeist in der Folge sogar HOFFMANN'S schmerzstillender Mineralgeist (*Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*), Hoffmanns-tropfen, genannt wurde.

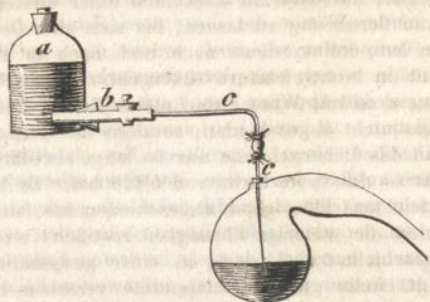
Lowirtz bezeichnete 1796 das Chlorcalcium als das zweckdienlichste Mittel, den Aether wasserfrei darzustellen.

Zur Gewinnung des Aethers ist lange die angegebene ursprüngliche Methode befolgt worden, die dann zuerst in der Art verbessert wurde, dass man tubulirte Retorte und tubulirte Vorlage anwandte, um die Destillation mit neuen Portionen Weingeist fortsetzen zu können, ohne den Apparat auseinander nehmen zu dürfen. Nach jeder beendigten Destillation konnte das Destillat aus der Vorlage mittelst eines Hebers weggenommen und auf die rückständige Schwefelsäure in der Retorte von neuem Alkohol aufgegossen werden. Dieser musste aber mit einem Holzstabe vorsichtig mit der Schwefelsäure gemischt werden, weil sonst bei einwirkender Wärme die die untere Schicht bildende Schwefelsäure eine sehr hohe Temperatur annimmt, welche dann auf einmal den Weingeist in das heftige Sieden bringt, eine plötzliche starke Entwicklung der Aetherdämpfe und Zersprengen des Apparats nach sich zieht.

Wird die Destillation zu weit getrieben, so erzeugt sich schweflige Säure, welche dem Destillate einen schwefligen Geruch ertheilt, und während sich in der Retorte eine kohlige harzartige Masse ausscheidet, sieht man eine mehr oder weniger gelb gefärbte ölige Flüssigkeit übergehen, die zuweilen unter, gewöhnlich aber auf der gleichzeitig überdestillirenden wässrigen Flüssigkeit sich lagert, was davon herrührt, dass sie im ersten Falle mit mehr schwefliger Säure und weniger Aether gemischt ist, im zweiten Falle aber mit mehr Aether und weniger schwefliger Säure. Diese ölige Flüssigkeit wird mit dem Namen Weinöl, *Oleum Vini*, belegt. Treibt man die Destillation noch weiter, wobei aber die Vorlage mit einem Gasleitungsrohre versehen sein muss, so geht neben dem Weinöle eine saure, Essigsäure haltende Flüssigkeit über, wobei sich zugleich viel schweflige Säure entwickelt und die kohlig harzige Masse sich aufbläht; ölbildendes und kohlen saures Gas werden gebildet, zuletzt sublimirt sich etwas Schwefel und im Rückstande bleibt eine lockere kohlige Masse. Diese letztere ist durch blosses Auswaschen mit Wasser schwer von anhängender Schwefelsäure zu reinigen; schneller lässt sich dies durch Kochen mit schwacher Kalilauge erreichen, ohne dass dadurch die Substanz verändert wird, die eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen zu sein scheint. Bei der trocknen Destillation derselben erhält man Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und ein braunes Oel.

Schon FOURCROY und VAUQUELIN bemerkten, dass, so lange sich Aether und Wasser bildeten, keine schweflige Säure zum Vorschein kam und die Schwefelsäure sich wenig zu verändern schien, und sie schlossen daraus, dass sich wahrscheinlich immer Aether fortbilden würde, wenn man von Zeit zu Zeit wieder frischen Alkohol hinzubringen könnte. BOULLAY führte dieses aus, und in Deutschland hat GEIGER zuerst die verbesserte Methode zur Aetherbildung eingeführt, welcher im Taschenbuche 1844 den hierzu dienenden Apparat beschrieben und abgebildet hat. (Vergl. auch BUCHNER'S Repert. VII. und BRANDES' Archiv III. S. 148 und XI. S. 58). Dieser Apparat hat sich durch seine Zweckmässigkeit überall Eingang verschafft und ist völlig unentbehrlich, wenn grosse Quantitäten Aether bereitet und zu dem gewöhnlichen Kostenpreise dargestellt werden sollen. Mit Recht hat ihn daher auch unsere Pharmakopöe jetzt aufgenommen. Die Flasche *a* ist zur Aufnahme des Weingeistes bestimmt, der

in beliebiger Menge nachgefüllt werden kann. Dicht über dem Boden der Flasche ist eine runde Oeffnung gebohrt, welche mit einem durchbohrten Korkpfropfen völlig dicht verschlossen werden muss. In die Durchbohrung ist nämlich eine kleine messingene, mit einem Krahn versehenen Röhre *b* befestigt, in welche wieder eine im rechten Winkel gebogene Glasröhre *cc* völlig dicht eingefügt ist. Der nach unten gebogene Schenkel der Röhre, die am Ende dünner ausgezogen ist, geht durch den Korkpfropf, mit welchem der Tubulus der Retorte verschlossen ist, und reicht ein wenig in die Flüssigkeit hinein, so dass der während der Operation allmählig zufließende Weingeist sich unmittelbar dem siedenden Retorteninhalte beimischt. Um die Zerbrechlichkeit der Vorrichtung zu vermindern, ist es zweckmässig, den nach unten gehenden Schenkel der Glasröhre nur kurz zu nehmen und an diesen die in eine Spitze ausgezogene gerade Röhre mittelst einer Caoutchouc-röhre zu befestigen, so dass diese beweglich bleibt.



Der zur Aetherbildung bestimmte Weingeist muss stark sein und ungefähr 90 Procent enthalten. Das Vermischen desselben mit der Schwefelsäure erfordert Vorsicht, weil sehr starke Erhitzung eintritt, wodurch leicht ein Zerspringen der Glasgefäße verurthsacht wird. Das Mischen wird aber leicht bewerkstelligt, wenn man zur Winterszeit, wo die Aetherbereitung am zweckmässigsten vorgenommen wird, einen Kessel von Gusseisen in Eis oder Schnee stellt und dann die Schwefelsäure im dünnen Strahle unter stetem Umrühren hinzugiesst; die eintretende Erhitzung ist nicht sehr gross und das Gemisch kühlt sich in dem guten Wärmeleiter bald ab.

Zur Abkühlung des Destillats ist ein kupferner Refrigerator (WITTSTOCK im Pharm. Centralbl. 1831. S. 231) kaum zu entbehren. Wird dieser durch Nachtragen von Eis immer mit eiskaltem Wasser gefüllt erhalten, wobei das erwärmte Wasser durch eine oberhalb angebrachte Röhre abfließt, so erfolgt die Abkühlung so vollständig, dass das in einem Strahle abfließende Destillat bei der kalten Jahreszeit in unlutirten Flaschen aufgefangen werden kann. Die Mischung in der Retorte muss bald in gelindes Kochen gebracht werden, damit so wenig wie möglich unveränderter Weingeist überdestillire, dessen Umbildung in Aether und Wasser erst bei höheren Temperaturgraden, nämlich bei $+ 125$ bis 140° C. $= 100$ bis 112° R., erfolgt. Sobald die Destillation im Gange ist und die in den bekannten ölartigen Streifen übergegangene Flüssigkeit den bereits begonnenen Aetherbildungsprozess erkennen lässt, wird durch allmähliges Oeffnen des Hahnes Weingeist in die kochende Mischung geleitet, mit der Vorsicht jedoch, dass nicht mehr Weingeist zufließt, als Flüssigkeit abdestillirt, was ziemlich leicht zu reguliren ist, da von aussen die Retorte gerade so weit mit Sand umschüttet worden ist, als im Innern derselben die Flüssigkeit reicht.

Wird durch gut regulirte Feuerung die Mischung in der Retorte in einem ununterbrochenen gelinden Kochen erhalten, bleiben Schwefelsäure und Weingeist in dem gehörigen Verhältnisse, so erleidet die erstere keine Veränderung und die Umbildung des Weingeistes in Aether und Wasser findet unausgesetzt statt, so dass in 24 bis 48 Stunden 30, 40 und mehrere Quart Alkohol mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und der ganze jährliche Bedarf an Aether gewonnen werden kann. Werden zur Beendigung der Destillation die letzten Antheile Aether abdestillirt, so schwärzt sich die Schwefelsäure (die sehr gut benutzt werden kann, um aus unbrauchbaren Stücken alten Eisens wohlfeilen Eisenvitriol zu bereiten) und bei zu weit getriebener Destillation wird etwas schweflige Säure erzeugt, was man aber gern vermeidet. Die überdestillirte Flüssigkeit besteht aus Aether, Wasser und unverändert gebliebenem Weingeiste, enthält aber auch bei zu weit getriebener Destillation schweflige Säure, schwefelsäurehaltiges Weinöl, Essigsäure. Riecht das Destillat nach schwefliger Säure, so thut man gut, dasselbe mit Kalkmilch unter öfterem Umschütteln einige Tage hindurch in Berührung zu lassen, bis sich aller Geruch nach schwefliger Säure verloren hat, indem diese nach und nach in Berührung mit der atmosphärischen Luft in Schwefelsäure übergeht. Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe soll aus dem mit Wasser und etwas Kalkhydrat geschüttelten Destillate der Aether gar nicht abgeschieden, sondern das Ganze bei sehr gelinder Wärme rectificirt und das Uebergehende nur so lange als officineller Aether aufgehoben werden, als es das spec. Gew. von 0,725 hat. Es kann jedoch, wenn sich der Aether als leichtere Flüssigkeit abgeschieden hat, dieser für sich, und dann noch abgesondert die wässrige Flüssigkeit rectificirt werden. Die Rectification des Aethers geschieht zweckmässig in einer gewöhnlichen Destillationsblase, wenn diese mit einem guten Kühlapparate versehen ist, wobei jedoch eine sehr vorsichtige Erwärmung der Blase durch wenige untergelegte Kohlen bewirkt werden muss, damit nicht von dem bekanntlich schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft sehr flüchtigen Aether eine zu rasche Dampfbildung erfolge, welche sich nicht schnell genug abkühlen würde und wodurch leicht Schaden entstehen kann. Besser ist es daher, die Rectification in dem oben beschriebenen Aetherdestillationsapparate vorzunehmen, so dass der Aether nur nach und nach zufließt. Die letzten Antheile des überdestillirenden Aethers haben ein grösseres spec. Gewicht als das vorgeschriebene, und müssen zurückgestellt werden; sie enthalten Weingeist, Weinöl und Wasser. Soll ein völlig weingeist- und wasserfreier Aether dargestellt werden, wie ihn aber die Pharmakopöe nicht verlangt, so muss der abgeschiedene Aether zur völligen Entfernung des Weingeistes nochmals mit einem gleichen Volum Wasser durchgeschüttelt und der dann für sich rectificirte Aether, um ihn ganz wasserfrei zu erhalten, aus einer Retorte über Chlorcalcium abgezogen werden, wobei aber auch nur das zuerst übergehende $\frac{1}{3}$ ganz wasserleer ist. Aus den verschiedenen Waschflüssigkeiten kann auch noch durch gelinde Destillation etwas wässriger Aether gewonnen werden. Der zum Gebrauche geeignete Aether wird in mehrere vollgefüllte Flaschen vertheilt, die man mit Korkstöpseln verschliesst und mit nasser Schweinsblase überbindet. TRAUTWEIN'S Versuche haben nämlich gelehrt, dass gute Korkstöpsel bei weitem besser die Verflüchtigung des Aethers und des Alkohols hindern, als die besten eingeriebenen Glasstöpsel.

Eine Theorie der Bildung des Aethers ist zuerst von FOURCROY und VAUQUELIN (TROMMSD. J. VI. S. 489) aufgestellt worden. Sie hatten beobachtet, dass die Schwefelsäure unzersetzt bleibe, so lange nur Aether und Wasser als Producte der Destillation erhalten würden, und sie nahmen demzufolge an, dass die Umbildung des Alkohols durch die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure

zum Wasser bewirkt werde, welche die Bestandtheile des Alkohols dahin disponire, dass aus diesen Sauerstoff und Wasserstoff in den zur Wasserbildung nöthigen Verhältnissen ausgeschieden würden, worauf die übrigen Bestandtheile sich zu Aether vereinigten, wobei aber nach und nach ein Antheil Kohlenstoff abgesetzt werde, der aus der dadurch geschwärzten Schwefelsäure durch Wasser ausgefällt werden könne. Man fand jedoch später, dass bei vorsichtig geleiteter Destillation sich keine kohlige oder harzige Substanz ausscheide, und GAY-LUSSAC wies durch Berechnungen nach, dass bei der Umbildung des Alkohols in Aether ausser diesem nichts Anderes gebildet zu werden brauche; durch die Schwefelsäure werde die Hälfte des Wassers, mit welchem das ölbildende Gas im Alkohol verbunden sei, weggenommen, wogegen die andere Hälfte des Wassers als Wasserdunst mit dem ölbildenden Gase den Aether bilde. Doch blieb auch hier noch nachzuweisen, wie und wodurch diese Zersetzung und Umbildung bewirkt werde. Die blosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser konnte nicht die Ursache sein, denn sonst müsste durch sehr verschiedene Substanzen, die eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, wie die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden, das Chlorcalcium etc., Aether gebildet werden, was aber nicht stattfindet.

DABIT gab hierauf an, dass nach der Aetherdestillation aus einem Gemisch von gleichen Antheilen Schwefelsäure und Alkohol die in der Retorte zurückbleibende Masse eine Säure enthalte, die keine Schwefelsäure sei, die jedoch Schwefel zu enthalten und vielleicht eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, als die Schwefelsäure, zu sein scheine. Von grossem Einflusse auf die Theorie der Aetherbildung aber waren die Untersuchungen SERTÜRNER's über diesen Gegenstand (GILBERT's Annal. 1818. IX.), indem durch diese ganz vorzüglich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den Aetherbildungsprozess gewendet wurde. SERTÜRNER zeigte, dass bei dem durch die Wärme vermittelten Aufeinanderwirken der Schwefelsäure und des Weingeistes eine eigenthümliche Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde, durch welche die Aetherbildung bedingt sei, wobei er ferner annahm, dass bei fortdauernder Einwirkung der Wärme auf die weingeistige Flüssigkeit eine zweite und eine dritte Schwefelweinsäure gebildet werden, die blos in dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile abweichend seien. SERTÜRNER erklärte die bisherige Annahme, dass die Schwefelsäure durch den Weingeist bei der Aetherbereitung gar nicht verändert werde, für unrichtig und daher entstanden, dass man sich begnügt habe, die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure gegen Basen durch Versuche vor der Vermischung mit Alkohol und nach der Destillation auszumitteln; man erhalte aber ein ganz anderes Resultat, wenn man die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure ausmittle, während sie sich noch mit dem Weingeiste vermischt befinde; sie erfordere dann eine bedeutend geringere Menge Base zur Neutralisation, eben weil eine neue Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet werde. Als im Jahre darauf (1819) von WELTHER und GAY-LUSSAC die Unterschwefelsäure entdeckt wurde, machte VOGEL auf die grosse Aehnlichkeit dieser Säure mit der Schwefelweinsäure aufmerksam, allein SERTÜRNER erklärte sich dagegen und wies genügend die grosse Verschiedenheit nach, vorzüglich dadurch begründet, dass die Schwefelweinsäure bei einer Temperatur von 60° R., auch selbst bei niedrigeren Wärmegraden, mit Alkohol vermischt, Aether liefere und dass sie mit Basen Salze gebe, welche durch einen brennenden Körper sich entzünden lassen und fortbrennen, welche Eigenschaft auch die Säure für sich zeige.

DUMAS und BOULLAY d. J. (POGGEND. Annal. 1828. I. S. 93) bestimmten durch genaue Analysen das Verhältniss der Bestandtheile in Alkohol, Aether und verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten. Diesen zufolge ist der Alkohol

C^2H^6O oder wahrscheinlich richtiger $C^2H^{12}O^2$, der Aether dagegen $C^2H^{10}O$, beide aber sind als Hydrate eines Kohlenwasserstoffs, C^2H^8 , nämlich des ölbildenden Gases, zu betrachten, der Aether nämlich, $C^2H^8 + H^2O$, ist das erste, der Alkohol aber, $C^2H^8 + 2H^2O$, das zweite Hydrat. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von den Verfassern als das allgemeine Radical mit basischen Eigenschaften bezeichnet, welches ebenso eine Salzbase sei, wie das Ammoniak, und in allen Verbindungen eine ganz gleiche Sättigungscapacität zeigt wie dieses, auch alkalisch reagiren würde, wenn es wie das Ammoniak in Wasser auflöslich wäre. Der einzige Unterschied bestehe darin, dass das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, N^2H^6 , dieser basische Kohlenwasserstoff aber aus Kohlenstoff und Wasserstoff, C^2H^8 , bestehe. Die säurehaltigen Aetherarten, wie Essigäther, Salpeteräther u. s. w., sind Salze von dieser Basis mit den darin enthaltenen Säuren, und sowie die Salze, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, Krystallwasser enthalten, von dem sie nur sehr schwierig (oder vielmehr gar nicht) befreit werden können, so haben die Verbindungen des ölbildenden Gases mit den Säuren dieselbe Eigenschaft, d. h. die säurehaltigen Aetherarten sind Verbindungen aus ölbildendem Gase, Säure und Wasser. Sowie, wenn das Ammoniak sich mit den Wasserstoffsäuren verbindet, wasserleere Salze entstehen, eben so giebt das ölbildende Gas mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Aetherarten, wie Chlorwasserstoffäther, Jodwasserstoffäther.

HENNEL (Schw. Jahrb. f. Chem. u. Phys. 1827. XIX. S. 58, POGGEND. Annal. 1828. No. 40. S. 473) führte durch gut angestellte Versuche den vollständigsten Beweis, dass in der in dem Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol enthaltenen Säure, von ihm Weinschwefelsäure genannt, nicht Unterschwefelsäure, sondern Schwefelsäure enthalten sei. Die Weinschwefelsäure bildet sich beim Vermischen von gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure und Alkohol ohne andere als die durch die Vermischung selbst entstehende Wärme, und auf der Bildung dieser Säure beruht die Entstehung des Aethers. Von der in Mischung genommenen Schwefelsäure werden durch essigsäures Bleioxyd aus dem Gemisch etwa nur $\frac{2}{5}$ ausgefällt, $\frac{3}{5}$ sind in Weinschwefelsäure umgewandelt. Wird das Gemisch destillirt, so vermehrt sich in dem Verhältnisse, wie die Destillation weiter fortschreitet, die Menge des durch jenes Bleisalz ausgefallenen schwefelsauren Bleioxydes, wogegen die Menge des auflöslichen weinschwefelsauren Bleioxydes abnimmt; die Weinschwefelsäure verschwindet also in dem Masse, als Aether überdestillirt, die Menge der Schwefelsäure zeigt sich vermehrt und wenn aller Aether und Alkohol durch öfteres Zusetzen von Wasser abgeschieden worden, so wurde die angewandte Menge Schwefelsäure unvermindert wiedergefunden. Aus weinschwefelsaurem Kali wurde durch Destillation mit Schwefelsäure etwas Aether gewonnen, war aber das weinschwefelsaure Salz vor der Destillation in der gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst worden, so enthielt das Destillat gar keinen Aether, wohl aber Alkohol. Die Weinschwefelsäure ist eine acide Verbindung der Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff, C^2H^8 , von gleicher procentischer Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, und auf der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesem Körper beruht die Bildung des Aethers, indem bei höheren Temperaturgraden der Kohlenwasserstoff ausgetrieben wird und durch Verbindung mit dem Wasser der Säure zu Aether, oder bei einem grösseren Zusatze von Wasser zu der Mischung zu Alkohol wird. Das bei fortschreitender Destillation des Gemisches übergehende Weinöl ist die neutrale Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kohlenwasserstoffe; die Resultate der hierüber angestellten Versuche stimmten mit dieser Annahme vollkommen überein. Wird Weinöl mit Kali oder einer andern Base behandelt, so scheidet sich ein Theil des Kohlenwasserstoffes als ein dickes Oel ab, während

ein anderer Theil desselben in Verbindung mit der zugesetzten Base und der Schwefelsäure Doppelsalze bildet; diese bestehen aus 1 At. Kohlenwasserstoff, 1 At. Basis und 2 At. Schwefelsäure, sind krystallisirbar, in Alkohol löslich, brennen mit Flamme und lassen saure schwefelsaure Salze zurück. Das abgesetzene dicke Oel ist klar, von bernsteingelber Farbe, von ungefähr 0,9 spec. Gew., riecht angenehm aromatisch, wird in der Kälte schwerflüssig und setzt Krystalle ab; etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, verflüchtigt es sich.

Diese Angaben sind vorzüglich durch SERULLAS berichtet und erweitert worden (POGGEND. Annal. 4829. No. 4. S. 20). Das bei zu weit getriebener Aetherdestillation neben schweflicher Säure übergehende gewöhnlich sogenannte Weinöl wird in grösserer Menge erhalten, wenn man $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Alkohol von 0,833 vermischt und destillirt. Zuerst geht ein wenig Aether über, dann folgt ein gelbes öliges Liquidum, vermischt mit einem farblosen flüssigen, beide nach schweflicher Säure riechend. Das ölige Liquidum ist bald schwerer, bald leichter, je nachdem es mehr schweflige Säure oder mehr Aether enthält. Man wäscht es mit ein wenig Wasser, um es von dem andern farblosen Liquidum und von anhängender Säure zu befreien, und trocknet es im luftleeren Raume neben zwei Gefässen, von denen das eine concentrirte Schwefelsäure, das andere Aetzkali enthält. Die Luft darf nicht zu rasch ausgepumpt werden, weil sonst leicht etwas von dem Liquidum herausgeworfen wird. Nach 24 Stunden besitzt das Liquidum, nachdem es durch verschiedene Farben, durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdgrün hindurchgegangen ist, eine schöne dunkelgrüne Farbe, die es, einige Zeit der Luft ausgesetzt, aber wieder verliert und farblos wird. LIEBIG konnte jedoch diese grüne Färbung nicht hervorbringen. — Das jetzt völlig reine Liquidum hat eine ölige Consistenz, einen eigenthümlichen, aromatischen, durchdringenden Geruch und einen stechenden, kühlenden, ein wenig bittern Geschmack, der einige Aehnlichkeit mit dem der Pfeffermünze hat. Spec. Gew. 1,433. In der Hitze destillirt es unverändert über. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Aus der Alkohollösung wird es durch Wasser grossentheils gefällt. In Wasser ist es wenig löslich. Unter einer grösseren Schicht Wasser längere Zeit aufbewahrt oder eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird es zersetzt; auf der Oberfläche scheidet sich ein leichtes säurefreies Oel ab, welches SERULLAS als das eigentliche Weinöl bezeichnet, und ein saurer schwefelsaurer Kohlenwasserstoff ist in dem Wasser aufgelöst. Wird diese letztere Auflösung der Destillation unterworfen, so erhält man Alkohol und im Rückstande bleibt die Schwefelsäure. In der neutralen schwefelsauren Verbindung, dem öligen Liquidum, bleibt Kalium bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, ohne auf die Säure zu wirken, beim Erhitzen aber tritt Zersetzung ein und es entstehen ein wenig Schwefelkalium, schwefelsaures Kali, Kohlenwasserstoffgas und Kohle. Wird die Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Alkali behandelt, so wird sie auf dieselbe Weise wie von kochendem Wasser zersetzt, indem sich auf der Oberfläche säurefreies Weinöl abscheidet und in der Auflösung eine Verbindung des angewandten Alkali's mit der Schwefelsäure sich findet, von der aber ein Theil mit dem Kohlenwasserstoffe verbunden blieb, so dass ein Doppelsalz gebildet worden ist. Die neutrale schwefelsaure Verbindung besteht, den Analysen von SERULLAS und von LIEBIG zufolge, aus 8 At. Kohlenstoff, 48 At. Wasserstoff, 1 At. Sauerstoff und 2 At. Schwefelsäure, $C^8H^{48}O + 2\ddot{S}$. Diese Formel lässt sich besser bezeichnen als $C^4H^{24}\ddot{S} + C^4H^{10}O\ddot{S}$ ($= C^4H^{24}\ddot{S} + H^2O$), d. h. als eine Verbindung des von HENNEL angenommenen basischen Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure ohne Wasser, vereinigt mit der Verbindung des

ersten Hydrats von dem Kohlenwasserstoffe, dem Aether, mit Schwefelsäure. Das procentliche Verhältniss der Bestandtheile ist hiernach: 33,485 Kohlenstoff, 6,450 Wasserstoff, 5,478 Sauerstoff und 54,887 Schwefelsäure. Das eine Atom der Schwefelsäure ist hiernach mit einem Körper verbunden, der keinen Sauerstoff enthält, C^4H^8 , offenbar aber gegen die Säure sich wie eine Base verhält, da er von andern stärkern Basen ausgetrieben und als eine ölige Flüssigkeit abgeschieden wird.

Dieser als eine ölige Flüssigkeit abgeschiedene Kohlenwasserstoff ist von LIEBIG Aetherol genannt worden. Dasselbe ist, ähnlich den flüchtigen Oelen, ein Gemenge von zwei Substanzen von einerlei Zusammensetzung, einer festen und einer flüssigen; für die letztere ist der Name Aetherol beibehalten, wogegen die feste Aetherin genannt worden ist. Um sie abgesondert zu erhalten, wird

das neutrale schwefelsaure Weinöl, $C^4H^8S + C^4H^{10}O\ddot{S}$, in einer Schale mit Wasser gelind erwärmt, wobei es sich, wie oben erwähnt, zerlegt in den flüssigen Kohlenwasserstoff, C^4H^8 , und in Wein- oder jetzt allgemein so genannt, Aetherschwefelsäure, $C^4H^{10}O + 2\ddot{S}$. Man nimmt die obenaufschwimmende ölige Flüssigkeit vermittelt einer Saugröhre, Pipette, ab und bringt sie in eine Schale, in welcher nach einigen Tagen in der Kälte das Aetherin krystallisirt. Wenn sich die Krystalle nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes, kalt gehaltenes Filtrum und wäscht mit Wasser aus, bis sein Inhalt nicht mehr sauer ist; man stellt nun den Trichter auf eine Flasche, in welche, wenn das Filtrum getrocknet ist, das Aetherol abfließt, wogegen das feste krystallinische Aetherin auf dem Papiere zurückbleibt und durch Pressen zwischen Löschpapier von dem anhängenden Aetherol befreit wird. Das Aetherol ist schwach gelblich, etwas dickflüssig und sieht wie Baumöl aus. Es hat einen eigenthümlichen, aromatischen, nicht ganz unangenehmen Geruch, der lange im Gefässe bleibt. Völlig wasserfrei leitet es die Elektrizität nicht, aber durch einen geringen Wassergehalt wird es leitend. Spec. Gew. 0,921. Es siedet bei $+224^\circ R.$, bei $-20^\circ R.$ wird es dick wie Terpenthin und bei $-28^\circ R.$ fest. Es ist in Alkohol und Aether löslich. Das Aetherin, aus der Auflösung in Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, harte, spröde und farblose Prismen, es knirscht zwischen den Zähnen, ist ohne Geschmack und riecht erst, wenn es erwärmt wird, ähnlich wie das Aetherol. Spec. Gew. 0,980. Es schmilzt bei $+88^\circ R.$, kommt bei $+208^\circ R.$ ins Sieden und verflüchtigt sich unverändert. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether. Beide Substanzen haben eine gleiche Zusammensetzung und enthalten auf jedes At. Kohlenstoff 2 At. Wasserstoff. Der oben angegebenen Verbindung mit Schwefelsäure zufolge erhalten sie die Formel: $C^4H^8 = 355,666$; ihr procentliches Verhältniss ist: 85,965 Kohlenstoff und 14,035 Wasserstoff. SERULLAS fand 85,5 Kohlenstoff und 13,3 Wasserstoff, die fehlenden 1,2 waren vielleicht noch anhängende Schwefelsäure.

Durch diese und andere Erfahrungen ist es demnach erwiesen, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol aus demselben eine Kohlenwasserstoffverbindung gebildet wird, welche gegen Säuren sich wie eine Base verhält und auf der die Erzeugung des Aethers beruht, wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterworfen wird. Statt der Schwefelsäure kann man auch sehr concentrirte Phosphorsäure, Arsensäure, anwenden. Alle geben einen von der angewandten Säure freien Aether; doch kann mit Vortheil nur die Schwefelsäure angewandt werden. Auch andere stark negativ-electrische Körper, wie Zinnchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid und Fluorbor vermögen die Umbildung des Alkohols in Aether zu bewirken. Aus den von MITSCHERLICH über den Hergang bei der Aetherdestillation ange-

stellten Untersuchungen ergibt sich, dass das aus Aether und Wasser bestehende überdestillirende Gemisch genau ein dem angewandten Weingeiste gleiches spec. Gewicht hat, dass also die Bestandtheile des Alkohols wieder erhalten sind und nichts davon zurückgehalten worden ist. Im Anfange zeigt zwar die überdestillirende Flüssigkeit ein etwas geringeres spec. Gewicht, was aber davon herkommt, dass die Schwefelsäure bei $+442^{\circ}$ R., wo der Aetherbildungsprozess schon eintritt, etwas mehr Wasser zurückhalten kann, als ihr im Anfange beigemischt wurde und welches also von ihr zurückgehalten wird, wogegen der Aether übergeht. MIRSCHERLICH erhielt aus 400 Th. wasserfreien Weingeistes 65 Th. Aether, 17 Th. Wasser und 48 Th. Alkohol, welche letztere Beimischung auf dem schnellen Fortgange der Operation beruht, so dass davon mehr erhalten wird, wenn sie rasch, und weniger, wenn sie langsam betrieben wird. Auf 65 Th. Aether sollten der Rechnung nach 45,4 Th. Wasser erhalten worden sein, was mit den wirklich erhaltenen 47 sehr gut übereinstimmt. Verdünnt man die Säure vorher etwa mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Wasser, so geht zuerst ein verdünnter Alkohol über, der aber nach und nach ein spec. Gew. von 0,798 erreicht, wobei das, was diesem vorangeht, im Anfange noch keinen Aether enthält, dessen Menge sich aber hierauf im Verhältnisse der Verminderung des spec Gewichts vermehrt. Wird Schwefelsäure mit Alkohol im Ueberschusse vermischt, so destillirt unveränderter Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf $+400^{\circ}$ R. gestiegen ist, bei welchem Aether anfängt überzudestilliren, von dem die grösste Menge zwischen 412 bis 420° R. erhalten wird. Bei $+428^{\circ}$ R. beginnt Entwicklung von schwefeliger Säure, aber es destillirt noch immer Aether in abnehmender Menge bis zu $+460^{\circ}$ R.

Das bei der Bildung des Aethers aus dem Alkohol entstandene Wasser geht, wie wir gesehen haben, zugleich mit dem Aether über, es kann also hier nicht eine Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser als die Ursache der Aetherbildung angenommen werden. Auch geht, wenn eine sehr verdünnte Säure angewandt worden, zuerst ein verdünnter Weingeist über; es destillirt in einem weit grösseren Verhältnisse Wasser als Weingeist über; dieser also und nicht das Wasser wird von der Schwefelsäure zurückgehalten, und in dem Verhältnisse, in welchem nach und nach das spec. Gew. des übergehenden Alkohols geringer, in welchem er also weniger wasserhaltig wird, vermehrt sich auch die Menge des erzeugten Aethers. Aber auch die Menge des selbst wasserfreien Weingeistes muss nicht zu gross sein, weil dann die Schwefelsäure, in einer grossen Masse Weingeist vertheilt und hierdurch in ihrer Wirksamkeit geschwächt, nicht umbildend auf die Elemente des Alkohols einwirken kann, dieser also aus dem bei niedrigeren Temperaturgraden kochenden Gemische unzersetzt überdestillirt. Die Umbildung des Alkohols in Aether und Wasser wird von MIRSCHERLICH und BERZELIUS einer unbekanntten Kraft, der katalytischen Kraft, zugeschrieben. Mit dem Namen katalytische Kraft, Katalyse, wird von BERZELIUS diejenige unbekanntte Kraft bezeichnet, vermöge welcher ein Körper, einen andern umzugestalten vermag blos dadurch, dass er da ist, sich gleichsam neben ihm befindet, ohne eine chemische Verwandtschaft auf ihn auszuüben, wobei er selbst unverändert bleibt. Auf dieser Kraft beruht z. B. die Verwandlung der Stärke in Zucker durch die Schwefelsäure, weil hier eine chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke, oder vielmehr eine hervorgebrachte chemische Verbindung, gar nicht nachweisbar ist. Es ist indessen ersichtlich dass der Name Katalyse nur eine Bezeichnung für eine gewisse Klasse von Erscheinungen, nicht aber eine Erklärung über den Hergang der Sache ist, und dass wir zu derselben eben nur dann unsere Zuflucht nehmen dürfen, wenn eine Sacherklärung für jetzt unmöglich ist. Dieses möchte aber hinsichts des

Dulk's preuss. Pharmakopoe. 5. Aufl.

Aetherbildungsprozesses nicht so entschieden der Fall sein, dieser vielmehr sich auf die allgemeinen Grundsätze der elektro-chemischen Theorie zurückführen lassen.

Nach den Grundsätzen der elektro-chemischen Theorie strebt ein negativ-elektrischer Körper dahin, sich mit einem positiv-elektrischen zu verbinden, und je mächtiger, je vorwaltender das negativ-elektrische Verhalten des ersteren Körpers hervortritt, um so mehr wird der mit ihm in chemische Berührung kommende Körper genöthigt, das positiv-elektrische Glied der neuen chemischen Verbindung zu werden, selbst wenn er im Allgemeinen mehr zu einem negativ-elektrischen Verhalten geneigt sein sollte. So wird z. B. der beim Reiben mit Wolle negativ-elektrische Schwefel, wenn er dem stärker negativ-elektrischen Sauerstoffe entgegentritt, genöthigt, positiv-elektrisch zu werden, so dass er in den verschiedenen chemischen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoffe den positiven Bestandtheil ausmacht, wogegen derselbe Schwefel, wenn er sich mit dem Wasserstoffe oder den Metallen verbindet, Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetalle bildet, der negative Bestandtheil ist. Dasselbe Verhalten zeigen die zusammengesetzten Substanzen, und dieselben Metalloxyde, wie Bleioxyd, Antimonoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd u. s. w., welche gegen Säuren verschiedene Basen sind, werden mit stärkeren Basen, wie den Alkalien und alkalischen Erden, in Verbindung gebracht zu Säuren. Das elektrische und chemische Verhalten eines Körpers wird also sehr oft durch die Beschaffenheit des ihm entgegentretenden Körpers bestimmt; ob ein zusammengesetzter Körper sich wie eine Base oder wie eine Säure verhalten soll, hängt davon ab, ob derjenige zusammengesetzte Körper, mit dem er eine chemische Verbindung eingeht, eine stärkere Säure oder eine stärkere Base als er selbst ist. Bei den organischen Substanzen, die meistens sehr leicht Umbildungen und Zersetzungen unterworfen sind, werden diese durch starke chemische Agentien sehr häufig hervorgebracht und auf die chemische Beschaffenheit der neuen Gebilde muss die chemische Beschaffenheit der einwirkenden Substanz wesentlichen Einfluss haben. So wird der Weingeist durch die Alkalien in Essigsäure, Ameisensäure und eine harzige, den Säuren nahestehende Materie umgebildet (s. *Tinctura kalina*), mit welchen sich die Alkalien zu verbinden streben. Sind es dagegen mächtige Säuren, welche auf den Alkohol einwirken, so muss das Bestreben dieser Agentien dahin gerichtet sein, den Alkohol in eine basische Substanz umzubilden, um mit dieser sich chemisch vereinigen zu können, und dass dieses wirklich geschieht, haben die oben angeführten vielfachen Untersuchungen bis zur völligen Evidenz dargethan, auch sind hierüber alle Chemiker einerlei Meinung. Ueber die chemische Constitution dieser basischen Substanz sind aber die Meinungen lange getheilt gewesen und sind es wohl zum Theil noch jetzt, ob dieselbe nämlich eine dem ölbildenden Gase analoge Kohlenwasserstoffverbindung, die in allen ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren 1 At. Wasser aufnehmen muss, $C^4H^8 + \dot{H}$, oder ob sie das Oxyd einer andern Kohlenwasserstoffverbindung, $C^4H^{10} + O$, sei. Die erstere Ansicht ist von DUMAS und BOULLAY d. J. aufgestellt und lange lebhaft vertheidigt worden, die letztere rührt von BERZELIUS her und ist jetzt fast allgemein angenommen worden. Nach der ersteren Ansicht besitzt der basische Kohlenwasserstoff die Fähigkeit, mit Wasser Hydrate zu bilden, von denen das erste mit 1 At. Wasser, $C^4H^8 + \dot{H}$, den Aether, das zweite mit 2 At. Wasser, $C^4H^8 + 2\dot{H}$, den Alkohol darstellt, er kann auch mit den Salzbildern Verbindungen eingehen, in welchen er unverändert enthalten ist, wie mit dem Chlor, $C^4H^8 + 2\dot{Cl}$. Nach LIEBIG muss jedoch diese letztere Verbindung als $C^4H^6Cl + ClH$ bezeichnet werden, d. h. als eine Verbindung

eines mittelst einer Alkohollösung von Aetzkali abscheidbaren, ausnehmend flüchtigen Körpers mit Chlorwasserstoffsäure, wovon weiter unten ausführlicher die Rede sein wird. Die zweite Ansicht erscheint einfacher und natürlicher, dass nämlich die Zusammensetzung jener organischen Base sich zu der der unorganischen Base verhalte wie die Zusammensetzung der organischen Säuren zu der der unorganischen, d. h. dass sie das Oxyd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicals, von LIEBIG Aethyl genannt, sei, und dass die Formel durch $C^4H^{10} + O$ ausgedrückt werden müsse. Dieses Oxyd, Aethyloxyd, der Aether nämlich, äussert freilich eben so wenig, wie der Kohlenwasserstoff, C^4H^8 , basische Reactionen, indessen besitzt es doch das Vermögen, mit Sauerstoffsäuren sowohl neutrale als saure Verbindungen zu bilden und mit den Wasserstoffsäuren der Salzbildner seinen Sauerstoff gegen den Salzbildner auszutauschen, ganz so wie ein unorganisches Oxyd, wiewohl das Spiel der Verwandtschaften hier nicht so rasch und unmittelbar vor sich geht, wie bei den mit weit stärkeren Verwandtschaften begabten unorganischen Körpern. Bei der ersten Ansicht ist die grosse Analogie mit den Verbindungen des Ammoniaks, die schon DUMAS und BOULLAY hervorgehoben haben, nicht zu verkennen. Sowie Ammoniak, N^2H^6 , wenn es sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen verbinden soll, durch Aufnahme der Bestandtheile von 4 At. Wasser, H^2O , zu Ammoniumoxyd, N^2H^8O , werden muss, so muss C^4H^8 zu $C^4H^{10}O$ werden. H. ROSE hat gezeigt, dass trocknes Ammoniakgas, N^2H^6 , sich mit wasserfreier Schwefelsäure, $\overset{\text{---}}{\text{S}}$, unter starker Erhitzung zu einem weissen pulverigen Körper vereinigt, welcher, wenn er mit Ammoniak vollkommen gesättigt ist, sich an der Luft nicht verändert. Er ist in Wasser auflöslich, erhält sich in dieser wässrigen Auflösung lange unverändert und kann daraus wieder in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden, ohne Wasser aufzunehmen, oder sich in gewöhnliches schwefelsaures Ammoniumoxyd, $N^2H^8\overset{\text{---}}{\text{S}}$, zu verwandeln. Eine entsprechende Verbindung ist die mit der Kohlensäure, $N^2H^6\overset{\text{---}}{\text{C}}$. Ein ganz ähnliches Verhalten hat REGNAULT (Annal. d. Pharm. 1838. XXV. S. 32) für die Kohlenwasserstoffverbindung, C^4H^8 , nachgewiesen. Er leitete gleichfalls wasserleere Schwefelsäure und ölbildendes Gas zusammen und erhielt unter grosser Temperaturerhöhung eine weisse krystallinische Materie, welche bei $+64^\circ$ R. schmilzt und beim Erkalten aufs Neue zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Hierbei bildet sich kein anderes Nebenproduct, auch nicht wasserhaltige Schwefelsäure; es entsteht einfach eine Verbindung des ölbildenden Gases mit wasserfreier Säure, nämlich $C^4H^8 + 2\overset{\text{---}}{\text{S}}$. Das ölbildende Gas, oder vielmehr die demselben entsprechende Kohlenwasserstoffverbindung, verhält sich demnach ganz wie das Ammoniak; das wasserleere schwefelsaure Ammoniak, $N^2H^6\overset{\text{---}}{\text{S}}$, wird in Wasser aufgelöst nach einiger Zeit zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd, $N^2H^8\overset{\text{---}}{\text{S}}$, welchem die aufgenommenen H^2O nicht mehr entzogen werden können; der wasserleere saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff, $C^4H^8 + 2\overset{\text{---}}{\text{S}}$, giebt mit Wasser, worin er sich leicht auflöst, eine stark saure Flüssigkeit, nimmt aber zugleich 4 At. Wasser auf, wird zu Isäthionsäure, $C^4H^{10}O + 2\overset{\text{---}}{\text{S}}$, wovon weiter unten, und kann nun nicht mehr ohne Zersetzung abgedampft werden, wogegen die wasserleere Verbindung in der Hitze geschmolzen werden konnte und ihre Salze, die isäthionsauren Salze, geben ihr Atom Wasser bei keiner Temperatur mehr ab. Dass die dem Ammoniak entsprechende Kohlenwasserstoffverbindung, C^4H^8 , im isolirten Zustande dargestellt und als flüssiger Körper Aetherin, als fester aber Aetherol genannt werde, findet sich bereits oben angegeben. Mögen

wir nun aber der Analogie mit dem Ammoniak und dem Ammoniumoxyd den Vorzug geben, so können wir doch den Aether nicht als das Hydrat des Kohlenwasserstoffs, als $C^4H^8 + \dot{H}$, bezeichnen, so wenig wie wir für das Ammoniumoxyd, N^2H^8O , die Formel $N^2H^6 + \dot{H}$, wählen können, und es fällt dann diese Ansicht im Wesentlichen mit derjenigen zusammen, welcher BERZELIUS und LIEBIG den Vorzug geben, dass nämlich der Aether das Oxyd eines noch nicht dargestellten Radicals, C^4H^{10} , welches den Namen Aethyl erhalten hat, sei und daher als Aethylxyd mit $C^4H^{10}O$ bezeichnet werden müsse, denn ganz dieselbe Formel wird nach der zweiten Ansicht nothwendig.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol wird, wie aus dem Bisherigen sich unbezweifelt ergibt, ein mit basischen Eigenschaften begabter Körper gebildet, welcher, obgleich an und für sich flüchtig, durch die chemische Verwandtschaft der bei weitem minder flüchtigen Schwefelsäure zurückgehalten wird. Sowie die Ammoniaksalze, welche eine nicht flüchtige Säure enthalten, durch Hitze zersetzt werden, indem die flüchtige Base davongeht, ebenso beruht das Ueberdestilliren des Aethers aus einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol auf einer durch die Hitze bewirkten Zersetzung des schwefelsauren Aethylxydes, welches letztere, der Aether nämlich, im ungebundenen Zustande zwar schon bei $+ 28^{\circ}$ R. ins Kochen kommt und überdestillirt, mit der Schwefelsäure verbunden aber eine Temperatur von fast 120° R. erfordert, um durch diese hohe Temperatur der Säure entrissen und verflüchtigt zu werden. Befindet sich die Säure in dem Gemisch nicht in dem erforderlichen überwiegenden Verhältnisse gegen den Alkohol, so vermag sie nicht auf diesen zersetzend einzuwirken und ihn in eine Substanz mit basischen Eigenschaften umzubilden; wird aber durch Abdestilliren die Menge des Weingeistes vermindert, wobei zugleich der Siedepunkt des Gemisches steigt, so tritt nun, sobald das gehörige Verhältniss und mit diesem der erforderliche Siedepunkt erreicht ist, die Aetherdestillation ein und dauert unverändert fort, so lange die Bedingungen nicht geändert werden. Wird die Destillation plötzlich in einer Zeit unterbrochen, wo die Mischung bei dem erforderlichen Temperaturgrade noch mehr Aether ausgegeben haben würde, also jene schwefelsaure Verbindung fertig gebildet enthalten musste, so wird doch, wenn nach dem Erkalten die Mischung durch Wasser verdünnt worden, bei einer erneuerten Destillation jetzt nicht Aether sondern Weingeist überdestilliren, weil die mit Wasser verdünnte Säure den basischen Körper nur mit geschwächten Verwandtschaftskräften bindet, so dass dieser, durch die einwirkende Wärme getrieben, durch Aufnahme von Wasser zu Aetherhydrat, d. h. zu Weingeist, wird und als solcher bei einer Temperatur überdestillirt, welche niedriger ist als die, welche der um Vieles flüchtigere Aether erforderte. Je mehr aber die Säure in Folge der Destillation wieder an Concentration gewinnt, desto mehr nimmt ihre chemische Verwandtschaft zu dem basischen Körper zu, so dass ihr dieser nur durch eine bis zu einem gewissen Grade gesteigerte Hitze entzogen werden kann, was jedoch niemals vollständig gelingt; je concentrirter die Säure wird, desto fester hält sie die Base chemisch gebunden, bis endlich die Temperatur so hoch steigt, dass die Säure mit der Base zusammen als neutrale Verbindung überdestillirt, wobei die Base aber zum Theil schon eine Zersetzung erlitten, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie diese Wasser constituiren, verloren hat, so dass das neutrale Destillat $C^4H^8\overset{\text{---}}{S} + C^4H^{10}\overset{\text{---}}{O}\overset{\text{---}}{S}$ ist. Die Schwefelsäure ist hier als zum Theil durch eine Kohlenwasserstoffverbindung neutralisirt, welche, wie REGNAULT'S Versuche gelehrt haben, auch sich unmittelbar mit wasserleerer Schwefelsäure vereinigen, aber nicht durch Aufnahme von Wasser in Aether

übergehen kann, wogegen der andere Theil der Schwefelsäure mit dem Aethyloxyd zu einer gleichfalls neutralen Substanz vereinigt ist. Da nun das Aethyloxyd, der Aether, durch Aufnahme von Wasser zu Weingeist, jene Kohlenwasserstoffverbindung aber nicht unter gleichen Bedingungen zu Aether wird, so ist zwar der Weingeist das Hydrat des Aethers, $C^4H^{10}O + H$, nicht aber der Aether das Hydrat der Kohlenwasserstoffverbindung, des ölbildenden Gases; der Aether ist nicht $C^4H^8 + H$, sondern $C^4H^{10}O$, oder nach dem spec. Gew. des Aethergases $2(C^2H^5)O$. Addirt man nämlich die spec. Gew. von 4 Vol. Kohlengas 3,3742, 10 Vol. Wasserstoffgas, 0,6880, und 4 Vol. Sauerstoffgas, 4,1026, zusammen, so erhält man 5,1618. Das spec. Gew. des Aethergases ist aber nur halb so gross, nämlich 2,5809; das Aethergas besteht also aus 2 Vol. Kohlengas, 5 Vol. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas, zu 4 Vol. Aethergas condensirt. Wird die Destillation des Gemisches noch weiter fortgeführt und leitet man die übergelenden Dämpfe in ein stark abgekühltes Gefäss, so verdichten sich dieselben neben Aether und Wasser zu einer öligen Flüssigkeit, welche neben dem bereits erörterten schwefelsauren Aetherol einen an Wasserstoff ärmeren Körper zu enthalten scheint, denn mit Kalkmilch umdestillirt giebt sie das sogenannte Weinöl, *Oleum vini*. Dasselbe hat den Geruch des Aetherols, ein spec. Gew. von 0,914 bei $+ 8,4^{\circ}$ R.; es lässt sich unverändert überdestilliren, wird von Wasser gar nicht, von Alkohol etwas, von Aether aber leicht gelöst, und besteht nach LIEBIG aus 87,72 Kohlenstoff und 14,60 Wasserstoff, enthält also weniger Wasserstoff als das ölbildende Gas (14 Proc.) und scheint der Formel C^4H^6 zu entsprechen, aus welcher sich 89,09 Kohlenstoff und 40,94 Wasserstoff berechnen. Gleichzeitig aber mit den sich verdichtenden Dämpfen geht ölbildendes Gas in grosser Menge über, und wenn die Temperatur bis auf 160° R. gestiegen ist, so wird der Alkohol hauptsächlich in ölbildendes Gas und Wasser zersetzt, wobei die Schwefelsäure, welche bei niedrigeren Temperaturgraden durch die flüchtige Base, mit der sie sich in chemischer Verbindung befand, mit hinübergeführt wurde, jetzt dieser Base beraubt zurückbleibt. Vermehrt man gleich anfangs die Menge der Schwefelsäure, so dass man zu 4 Th. derselben 1 Th. Alkohol zumischt, so bekommt man zwar beim Beginne der Destillation auch etwas Aether und Weinöl, bald aber steigt der Siedepunkt des Gemisches bis auf 160° R. und hiermit beginnt eine lebhafte Entwicklung des ölbildenden Gases mit geringeren Mengen von Aether und Weinöl gemischt. Im Anfange der Destillation wird also das durch Einwirkung der Schwefelsäure aus dem Alkohol gebildete basische Aethyloxyd durch die Wärme von der Säure getrennt und destillirt unzersetzt als Aether über; wird dann das Verhältniss der Säure mehr überwiegend, und ihr Bestreben, die Base zurückzuhalten, eben dadurch stärker, so nimmt die Base bei dem jetzt höheren Siedepunkte des Gemisches die Säure mit hinüber und das Destillat besteht aus der oben erwähnten neutralen Verbindung; steigt endlich das Verhältniss der Säure zu der Base noch mehr, wird die letztere von der ersteren mit noch stärkeren Verwandtschaftskräften zurückgehalten, so wird endlich durch den hohen Temperaturgrad, bei dem jetzt erst die Mischung siedet, die salzartige Verbindung wieder aufgehoben und die Base in Gasform verflüchtigt, so dass dieselbe als Kohlenwasserstoffgas entweicht. Diese Erfolge sind hiernach denen ganz gleich, welche die Wärme auch bei andern chemischen Verbindungen hervorbringt, so dass sich die Theorie der Aetherbildung auf die überhaupt für chemische Prozesse gültigen Gesetze zurückführen lässt. Zwar kann sich das von der Säure abgeschiedene Aethyloxyd nicht mehr mit der Säure, wenigstens nicht ohne theilweise Zersetzung, vereinigen, indessen ist es ja auch von vielen andern Körpern

bekannt, dass sie nur *in statu nascenti* sich mit einander verbinden können und aus dieser Verbindung ausgeschieden sich direct nicht mehr vereinigen lassen. Zu den angegebenen Producten von der fortgesetzten Destillation gesellen sich nun noch andere Zersetzungserscheinungen; es bildet sich eine schwarze kohlige Substanz, wodurch die Mischung dunkel, am Ende schwarz und dick wird und die durch Wasser ausgefällt werden kann, wobei die Säure wieder farblos wird. Diese kohlige Substanz wirkt desoxydirend auf die Schwefelsäure, so dass Schwefligsäuregas und Kohlensäuregas sich entwickeln und am Ende sogar Schwefel sublimirt.

Durch die Verbindungen jenes mit basischen Eigenschaften begabten Körpers, des Aethyloxydes nach BERZELIUS und LIEBIG, mit Sauerstoffsäuren entstehen nicht neue eigenthümliche Säuren, sondern, wie gewöhnlich, wenn sich Basen mit Säuren verbinden, Salze. Die sauren Verbindungen jener flüchtigen Base mit überschüssiger Säure, die bisher sogenannten Weinsäuren, Aethersäuren, sind also wirkliche saure Salze, die, wenn das basische Wasser von dem zweiten Atom Säure durch eine unorganische Base, wie Kali, Natron, Baryt-erden u. s. w., ausgetrieben und ersetzt wird, zu wirklichen Doppelsalzen werden. Die neutralen Verbindungen, die nicht mit allen Säuren erhalten werden können, behalten meistens bei gewöhnlicher Temperatur eine flüssige Consistenz, haben einen ätherartigen Geruch und einen süßlichen, brennenden Aethergeschmack, wie Essigäther, Ameisenäther; einige davon krystallisiren, wie die Verbindungen des Aethers mit Talgsäure und Margarinsäure, sind aber in Geruch und Geschmack den übrigen ähnlich. Sie sind in Wasser wenig, in Weingeist und Aether dagegen leicht löslich. Will man das Aethyloxyd durch ein Alkali von der Säure abscheiden, so ist dazu eine längere Einwirkung nöthig und es nimmt dann *in statu nascenti* Wasser auf, so dass man, wie bereits erwähnt, nicht Aether, sondern Alkohol erhält.

Zu den wichtigsten Verbindungen des Aethyloxydes mit Säuren gehört die mit überschüssiger Schwefelsäure, die sogenannte Schwefelweinsäure, Weinschwefelsäure, Aetherschwefelsäure, $C^4H^{10}O\ddot{S} + H\ddot{S}$, welche sich, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol bildet. Wird das basische Wasser des zweiten Atoms der Schwefelsäure durch eine andere Base ersetzt, so entstehen Doppelsalze, sogenannte ätherschwefelsaure Salze. Sie sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich; die meisten haben einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, geben schwefelsäurehaltiges Weinöl, schweflige Säure, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, und hinterlassen die unorganische Base mit Schwefelsäure verbunden und mit Kohle gemengt zurück. In der Luft lassen sie sich entzünden und brennen. Wird ihre wässrige Lösung gekocht, so werden sie sehr langsam zersetzt; es destilliren Wasser und Alkohol über und in der Flüssigkeit bildet sich ein zweifach schwefelsaures Salz. Werden die trocknen Salze mit Schwefelsäure, die $\frac{1}{4}$ Wasser enthält, destillirt, so erhält man ein Gemenge von Aether mit mehr oder weniger Weingeist, je nachdem man die Säuremenge mehr oder weniger gut getroffen hat. Destillirt man sie in Vermischung mit Salzen, deren Säure mit dem Aethyloxyd flüchtige Verbindungen bilden kann, so gehen diese über und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück. Viele dieser Doppelsalze enthalten Krystallwasser, welches ihnen dadurch vollständig entzogen werden kann, dass man sie hinreichend lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure oder über frisch geschmolzenes Chlorcalcium stehen lässt. Eine grosse Anzahl dieser Doppelsalze ist von MARCHAND (POGGEND. Annal. 1837. XXXXI. S. 595) dargestellt und untersucht worden. Das Kalidoppel-

salz, schwefelsaures Aethyloxyd-Kali, $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^{10}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$, krystallisirt ohne Wasser. Schwefelsaures Aethyloxyd-Natron, $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^{10}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$, enthält 2 At. Wasser. Schwefelsaures Aethyloxyd-Ammoniak, $\text{N}^2\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^{10}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$. Schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^{10}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$ u. s. w.

Der sogenannten Aetherschwefelsäure ähnliche Verbindungen hat MAGNUS (POGGEND. Annal. 1833. XXVII. S. 367) durch ein etwas abgeändertes Verfahren erhalten und diese Verbindungen Aethionsäure und Isäthionsäure genannt; deren wahre Natur aber noch nicht genau gekannt ist, daher diese Benennungen bis dahin beibehalten werden müssen. Werden Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in wasserfreien Alkohol, der in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt wird, so langsam hineingeleitet, dass keine Erhitzung eintritt, so verwandelt sich der Alkohol in ein gelbliches öliges Liquidum. Ist zu viel Schwefelsäure hinzugekommen, so krystallisirt diese heraus; man mischt dann noch ein wenig Alkohol hinzu und schüttelt um, bis sich die Säure wieder aufgelöst hat. Hierbei verwandeln sich $\frac{3}{4}$ der Schwefelsäure in eine Aethersäure von andern Eigenschaften als die vorhergehende, und $\frac{1}{4}$ in eine Verbindung von 4 At. Schwefelsäure mit 3 At. Wasser. Diese neue Säure ist die Aethionsäure (von Aether, und $\alpha\epsilon\iota\omicron\nu$, Schwefel). Wird die obige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so erwärmt sie sich nicht mehr, und durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt entsteht ein nicht krystallisirbares Barytsalz, welches in trockner Form in Alkohol nicht löslich ist, durch welche Eigenschaften es sich von der schwefelsauren Aethyloxyd-Baryterde, die krystallisirbar und in Alkohol löslich ist, unterscheidet. Bei der trocknen Destillation giebt das neue Barytsalz kein Weinöl, aber viel brenzlich riechende Schwefelsäure. Uebrigens haben beide Salze eine völlig gleiche Zusammensetzung, sind isomerisch, so dass die Abweichung in den Eigenschaften nicht in einem verschiedenen Verhältnisse der Bestandtheile gesucht werden kann. Wird in dem neuen Salze die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt, so bekommt man eine saure Flüssigkeit, die in der Siedhitze zersetzt wird; es entsteht neben freier Schwefelsäure eine neue Aethersäure, die mit den beiden vorhergehenden ganz gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht hat und die daher von MAGNUS Isäthionsäure (von $\iota\sigma\varsigma$, gleich) genannt worden ist. Wird äthionsaurer Baryt gekocht, so entsteht unter Fällung von schwefelsaurem Baryt isäthionsaurer Baryt. LIEBIG betrachtet die Isäthionsäure als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz, als $\text{C}^{\text{H}^8}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$, welche Formel alle Atome des wasserfreien zweifach schwefelsauren Aethyloxyds, $\text{C}^{\text{H}^{10}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + 2\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$, enthält. LIEBIG nennt demnach die isäthionsauren Salze ätherunterschwefelsaure Salze, weil dieselben, wenn sie mit Salzsäure versetzt werden, eine Menge schwefliger Säure entwickeln, was bei den ätherschwefelsauren Salzen nicht eintritt. BERZELIUS führt hingegen an, dass ätherunterschwefelsaures Kali und Baryt nach LIEBIG, $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^8}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{Ba}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \text{C}^{\text{H}^8}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}} + \overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}}$, in einer Temperatur von $+280^{\circ}$ R. kein Wasser abgeben, was doch geschehen müsste, wenn das Wasser als solches darin enthalten wäre. Da es übrigens durch das Verhalten der Salze, wie es LIEBIG gefunden, nicht nur höchst wahrscheinlich, sondern beinahe ganz gewiss wird, dass die neue Säure Unterschwefelsäure enthält, so sieht BERZELIUS als die einfachste Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Säure die an, dass man sich 4 At. Sauerstoff von den 2 At. Schwefelsäure, $2\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}}$, auf das Aethyl-

oxyd, $C^4H^{10}O$, übertragen denkt, so dass dadurch 1 At. Unterschwefelsäure, $\overset{\cdot\cdot}{S}$, entsteht, und das Aethyloxyd in Aethylsuperoxyd, $C^4H^{10}O^2$, übergeht. Diese Ansicht erkläre, warum Alkalien keinen Alkohol oder Aether abscheiden und warum aus den Salzen bei einer Temperatur, die sonst aus Salzen chemisch gebundenes Wasser auszutreiben pflegt, kein Wasser abgeschieden wird. BERZELIUS nennt dieser Ansicht zufolge die Isäthionsäure Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure, $C^4H^{10}O^2\overset{\cdot\cdot}{S}$. Atomgewicht und Sättigungscapacität sind gleich denen des zweifach schwefelsauren Aethyloxydes, $C^4H^{10}O + 2\overset{\cdot\cdot}{S}$. Das mit der Unterschwefelsäure verbundene Aethylsuperoxyd vermindert die Sättigungscapacität nicht, denn die neue Säure neutralisirt ganz dieselbe Menge Basis, welche die Unterschwefelsäure für sich sättigen würde. Die isäthionsauren Salze sind also nach BERZELIUS äthylsuperoxyd-unterschwefelsaure Salze, und z. B. das Kalisalz $\overset{\cdot\cdot}{S}K^2C^4H^{10}O^2$, das Barytsalz $\overset{\cdot\cdot}{S}BaC^4H^{10}O^2$ u. s. w. Es leuchtet ein, dass das Verhältniss der Bestandtheile völlig dasselbe und nur die Anordnung der Atome eine verschiedene ist, denn die Anzahl der Atome sind in $Ba\overset{\cdot\cdot}{S} + C^4H^{10}O\overset{\cdot\cdot}{S}$, in $Ba + C^4H^8O\overset{\cdot\cdot}{S} + H$, wie in $BaC^4H^{10}O^2\overset{\cdot\cdot}{S}$ völlig gleich.

Noch eine andere Säure, die Althionsäure, ist nach REGNAULT in dem Barytsalze enthalten, welches man erhält, wenn man das Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure während der Destillation bei $+ 436^\circ R.$, wo das ölbildende Gas anfängt entwickelt zu werden, erkalten lässt, mit kohlenaurer Baryterde neutralisirt und filtrirt. Das Salz krystallisirt nach REGNAULT ganz anders als die schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, hat aber mit dieser eine ganz gleiche procentische Zusammensetzung und enthält gleichfalls 2 At. Krystallwasser. Etwas Näheres ist hierüber nicht bekannt.

Dass die Bildung des Aethers aus dem Alkohol nicht eine ausschliessliche Eigenschaft der Schwefelsäure sei, sondern auch durch andere starke Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, bewirkt werden könne, ist bereits oben angeführt worden. Den schwachen vegetabilischen Säuren mangelt jedoch mehr oder weniger diese Eigenschaft, so dass, wenn salzartige Verbindungen des Aethyloxydes mit diesen schwächeren Säuren dargestellt werden sollen, die Mitwirkung der mächtigen Schwefelsäure nöthig wird. Da aber Aether auch ohne Schwefelsäure gebildet werden kann, da ferner in den durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entstandenen Aether weder Schwefel noch Schwefelsäure eingeht, so ist die bisher gebräuchliche Benennung Schwefeläther, *Aether sulphuricus*, eine unrichtige und daher wissenschaftlich auch nicht mehr gebrauchte. Der Aether ist von vollkommen gleicher Beschaffenheit, mag derselbe durch Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Arsensäure gebildet worden sein, denn diese feuerbeständigen oder erst bei starker Hitze flüchtigen Säuren bleiben zurück, wenn der Aether durch die Wärme von der Säure abgeschieden wird, wie z. B. die Phosphorsäure das Ammoniak fahren lässt, wenn phosphorsaures Ammoniak erhitzt wird. Schwefeläther, Phosphoräther, Arsenäther sind demnach unrichtige Benennungen, da sie alle nur eine und dieselbe Substanz bezeichnen, und um so mehr zu vermeiden, als wir eine grosse Menge salzartiger Verbindungen des Aethers, des Aethyloxydes, mit Säuren kennen und es hier also nöthig wird, durch Hinzufügung des Namens der Säure die chemische Beschaffenheit der Aethyloxydverbindung anzuzeigen, so dass wir unter Essigäther, Ameisenäther, Oxaläther, Citronenäther u. s. w., wirkliche neutrale Verbindungen des Aethyloxydes mit der Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Citronensäure u. s. w., verstehen.

Der Aether ist eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, dünnflüssig, von einem eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruche und einem scharfen, brennenden, süßlichen, hintennach kühlenden Geschmacke. Er reagirt weder sauer noch alkalisch, ist ein Nichtleiter der Electricität und hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Spec. Gew. bei $+ 20^{\circ} \text{C.} = 16^{\circ} \text{R.} = 0,71654$ und bei $12,5^{\circ} \text{C.} = 10^{\circ} \text{R.} = 0,7240$. Das von der Pharmakopöe verlangte spec. Gew. von 0,725 zeigt demnach an, dass zum medicinischen und pharmaceutischen Gebrauche ein beinahe weingeist- und wasserfreier Aether verlangt wird. Der Aether gehört zu den flüchtigen Flüssigkeiten; er siedet bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei $+ 35^{\circ} \text{C.} = 28^{\circ} \text{R.}$ In Folge dieser Flüssigkeit verdunstet der Aether sehr schnell und erzeugt durch diese Verdunstung starke Kälte. Wird der Aether bis $- 34^{\circ} \text{C.} = 24,8^{\circ} \text{R.}$ abgekühlt, so fängt er an in weissen glänzenden Blättern zu krystallisiren, und bei $- 44^{\circ} \text{C.} = 33,2^{\circ} \text{R.}$ bildet er eine krystallisirte, weisse, feste Masse; indessen soll ein von Wasser und Alkohol vollkommen befreiter Aether erst bei einer viel niedrigeren Temperatur erstarren. Der Aether ist leicht entzündlich und seiner grossen Flüchtigkeit wegen wird der Dunst schon in weiter Entfernung durch einen brennenden Körper entzündet, daher man denn den Aether nie in der Nähe eines brennenden Lichtes aus einem Gefässe in das andere giessen muss, oder, wenn dieses nicht vermieden werden kann, wenigstens in möglichst weiter Entfernung; schon mehrmals sind Unglücksfälle durch Vernachlässigung dieser Vorsicht veranlasst worden. Auch durch den elektrischen Funken wird der Aether entzündet. Er verbrennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme und ohne Rückstand; ist Sauerstoff in hinreichender Menge vorhanden, so wird er, ohne Russ abzusetzen, gänzlich in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Bei einer Temperatur von ungefähr $+ 150^{\circ} \text{C.} = 120^{\circ} \text{R.}$, im DAVY'schen Glühlämpchen, erleidet der Aether eine andere Art von Verbrennung, wobei sich nicht Kohlensäure und Wasser, sondern zusammengesetztere Producte, brenzlich riechende saure Dämpfe von Ameisensäure entwickeln. Derselbe Geruch verbreitet sich, wenn man Aether auf einen bis $150 - 160^{\circ} \text{C.} = 120 - 128^{\circ} \text{R.}$ erhitzten Ziegelstein tropft, wobei man im Dunkeln eine blaue nicht leuchtende Flamme aufsteigen sieht. Selbst wenn Aether im Dunkeln auf Wasser getropft wird, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung ein, wiewohl in geringerem Grade. Durch Zutritt der Luft wird der Aether nach und nach verändert und unter Absorption von Sauerstoff allmählig in Essigsäure und Wasser umgewandelt, weshalb es nöthig ist, den Aether in völlig angefüllten und fest verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufzubewahren. Diese Umwandlung geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers an der Luft Essigsäure erzeugt, deren Gegenwart aber nicht sogleich zu bemerken ist, weil sie sich mit dem unzersetzten Aether zu Essigäther verbindet; erst wenn diese Veränderung weiter vorgeschritten ist, fängt der Aether an, saure Reaction zu zeigen. Durch diesen Umstand wird es schwierig, den Aether absolut frei von Essigäther zu erhalten. Der Aether löst Schwefel leicht und schon in der Kälte auf; die Auflösung ist farblos und riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff, beim Abdampfen lässt sie den Schwefel in Nadeln angeschossen zurück; an der Luft wird sie sauer. Phosphor wird noch etwas leichter vom Aether aufgelöst, welcher bis $2\frac{2}{3}$ Procent seines Gewichts davon aufnimmt. Die Auflösung ist farblos, leuchtet im Dunkeln, wird in der Luft sauer und lässt beim Vermischen sowohl mit Wasser als mit Alkohol Phosphor fallen; wird sie bis zur Hälfte abdestillirt und langsam erkalten gelassen, so schießt der Phosphor in Krystallen an. Chlorgas wird von Aether absorbirt und dieser in Chloräther verwandelt. Brom wird mit grosser Begierde von

Aether aufgelöst; lässt man die gelbrothe Auflösung einige Tage stehen, so verliert sie die Farbe und enthält Bromäther und Bromwasserstoffsäure. Jod wird von Aether mit rothbrauner Farbe aufgelöst; in der Auflösung bildet sich allmählig Jodwasserstoffsäure. Schwefelsäure in geringer Menge vereinigt sich nicht mit dem Aether, aber zu gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich, wobei sich das Gemisch schwärzt. Aether und Salpetersäure zersetzen sich in der Wärme, unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Wird Aether mit Salzsäuregas gesättigt und destillirt, so erhält man Chlorwasserstoffäther. Die Alkalien wirken wenig auf den Aether ein; wenn sie aber gleichzeitig mit der Luft, besonders bei etwas erhöhter Temperatur, mit ihm in Berührung sind, so veranlassen sie eine schleunige Bildung von Essigsäure, mit der sich das Alkali verbindet. Mit trockenem Aetzkali in einem verschlossenen Gefässe behandelt, nimmt der Aether einen unangenehmen Geruch an und es löst sich etwas Kali auf. Ammoniakgas wird von Aether in Menge aufgenommen. Leicht oxydirbare Metalle, wie Blei, Zink, Eisen, Zinn, oxydiren sich bei langem Aufbewahren in Aether allmählig und es bilden sich essigsäure Salze. Kalium und Natrium oxydiren sich langsam unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Der Aether löst mehrere Salze, wie Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Goldchlorid, und von organischen Substanzen vorzüglich fette und flüchtige Oele, verschiedene, aber nicht alle Harze, einige Pflanzenbasen, Caoutchouc, auf.

Von Wasser wird der Aether in einer gewissen Menge aufgelöst; 9 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether auf. Umgekehrt löst auch der Aether $\frac{1}{56}$ seines Gewichts Wasser auf, so dass ein mit Wasser geschüttelter Aether Wasser enthält, wovon er durch Destillation mit Chlorcalcium befreit werden kann. Mit Alkohol lässt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Diese Gemische haben den Geruch und Geschmack des Aethers und die Gegenwart des Alkohols lässt sich nur durch das grössere specifische Gewicht und den höheren Siedepunkt entdecken. Die Verbindung von Aether mit Alkohol wird durch Wasser getrennt, welches den Alkohol aufnimmt und wobei der Aether sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt; betrug aber der Aether nicht mehr als $\frac{1}{5}$ des Gemisches, so kann Wasser nichts abscheiden, weil dazu so viel Wasser erforderlich ist, dass sich der Aether in demselben auflöst, dessen Lösungsvermögen durch den eingemischten Alkohol erhöht ist.

Der Aether besteht nach den Analysen von DUMAS und BOULLAY d. J. aus 65,05 Kohlenstoff, 13,85 Wasserstoff und 21,24 Sauerstoff. Dies Verhältniss entspricht der Formel $C^5H^8O = 468,447$, denn die Rechnung hieraus ergibt: 65,34 Kohlenstoff, 13,33 Wasserstoff und 21,36 Sauerstoff. Der Aether zeigt zwar keine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben, aber entschieden basische Eigenschaften bei seinen Verbindungen mit Säuren, die er vollkommen neutralisirt und mit denen er wirkliche chemische salzartige Verbindungen darstellt, die mit flüchtigen Säuren flüchtig, wie Essigäther, Salpeteräther, mit krystallisirbaren Säuren bisweilen selbst krystallisirbar, wie Schleimsäureäther, Talg- und Margarinsäureäther sind.

Ein reiner Aether darf das Lackmuspapier nicht röthen, nicht nach schwefliger Säure riechen, auch sonst keinen fremden Nebengeruch besitzen. Einen solchen erhält man, wenn die zur Bereitung des Aethers angewandte Schwefelsäure selenhaltig war, wodurch der Aether einen rettig- oder Jauchartigen Geruch erhält, der selbst durch Rectification über Köhlenspulver nicht wegzubringen ist. Bringt Barytaauflösung in dem Aether einen Niederschlag hervor, der durch zugehörte Salpetersäure wieder aufgelöst wird, so war schwellige Säure, wird der Niederschlag nicht zum Verschwinden gebracht, so war Schwe-

felsäure vorhanden. Enthält der Aether Weinöl, so bleibt dieses, wenn man den Aether in einem Uhrgläschen an der Luft verdunsten lässt, zurück. Er muss sich nur in zehn Theilen Wasser auflösen, oder auch mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt darf das seinige nicht bedeutend vermindert werden, sonst enthält er Alkohol oder Wasser, welches letztere sich noch dadurch zu erkennen giebt, dass das in den Aether hineingeschüttete kohlen-saure Kali zerfließt, wogegen es in einem guten Aether trocken bleiben muss.

Der Essigäther, die Essignaphtha, wurde zuerst vom Grafen LAURAGAIS bereitet, der sein Verfahren 1759 bekannt machte, welches darin bestand, dass er eine Mischung aus gleichen Theilen aus gereinigtem Grünspan destillirter concentrirter Essigsäure und Alkohol der Destillation unterwarf.

VOIGT gab 1781 eine vortheilhaftere Art an, den Essigäther zu bereiten, nach welcher 8 Th. trocknes essigsäures Kali mit einem Gemische aus 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Alkohol in einer Retorte übergossen und der Destillation unterworfen werden. SCHEELE erklärte 1782, dass die Bildung der Essignaphtha ohne Anwendung einer Mineralsäure, vorzüglich der Schwefelsäure, nicht gelinge. HERBSTÄDT und REMLER stellten jedoch blos aus Essigsäure und Alkohol Essignaphtha dar. 1784 wandte FIEDLER das essigsäure Bleioxyd, worauf bereits SCHEELE hingedeutet hatte, zur Bereitung der Essignaphtha an. BUCHHOLZ pflichtete 1805 der Behauptung SCHEELE'S bei, dass nach seinen Versuchen auf keine Weise durch Destillation reiner concentrirter Essigsäure und Alkohols Essigäther erhalten werden könne. SCHULZE erhielt 1806 dasselbe Ergebniss, wobei er aber zugleich fand, dass die geringste Spur Schwefelsäure die Aetherbildung begünstige. Auch LICHTENBERG konnte um dieselbe Zeit aus Essigsäure und Alkohol keinen Essigäther erhalten. Indessen bildet sich bei wiederholter Destillation einer Mischung von Essigsäure und Weingeist nach und nach etwas Essigäther, aber immer sehr wenig, während ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure die Essigätherbildung sehr merklich befördert.

Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe sollen 20 Unzen essigsäures Natron vollkommen ausgetrocknet, und ihres ganzen Wassergehalts beraubt werden, wovon dann 12 Unzen trocknes Salz zurückbleiben sollen. 400 Th. des krystallisirten essigsäuren Natrons enthalten 60,5 Th. trocknes Salz, hiernach müssen also 20 Th. des krystallisirten Salzes 12,4 Th. trocknes Salz geben, wie es die Pharmakopöe verlangt. Dieses Salz soll mit einer Mischung von 44 Unzen Schwefelsäure und 13 Unzen alkoholisirten Weingeist übergossen und destillirt werden. 4 Aeq. wasserleeres essigsäures Natron wiegt 1034 und erfordert zur Zersetzung 4 Aeq. Schwefelsäurehydrat = 613,5; verdoppeln wir dieses letztere, damit auch hier, wie bei *Acidum hydrochloratum*, sich zweifach schwefelsäures Natron bilden könne, so erfordern 1034 wasserleeres essigsäures Natron 1227 Schwefelsäurehydrat, oder 12 Th. des ersteren 14,2 Th. der letzteren, also die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Verhältnisse, wobei das zweite Aeq. Schwefelsäure hinreichende Einwirkung auf den Alkohol äussere, und seine Umbildung in Aether und Wasser bewirken kann. Auch hier bringt man die Mischung möglichst bald ins Kochen, und hört mit Destilliren auf, wenn nicht Aether mehr übergeht.

Die überdestillirte Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Essigäther, Weingeist, Wasser, und gewöhnlich aus freier Essigsäure, oder schweflicher Säure, oder Schwefelsäure; man schüttet daher, wenn es nöthig sein sollte, das Destillat wieder zurück, um die Stoffe durch eine nochmalige Destillation sich inniger verbinden zu lassen. Das jetzt erhaltene Destillat versetzt man mit einer Auflösung des essigsäuren Kali's (aus Kali und destillirtem Essig eben bereitet), bis sich der Aether abscheidet, und rectificirt es bei gelinder Wärme über gebrannte

Magnesia. Der Rückstand von der Destillation ist schwefelsaures Natron mit freier Schwefelsäure und Essigsäure.

Mit Nutzen kann man sich auch des Bleizuckers bedienen zur Bereitung des Essigäthers. Es werden hierzu 46 Th. trocknes essigsäures Bleioxyd in eine Retorte gegeben und mit einer Mischung aus 9 Th. Alkohol und 6 Th. Schwefelsäure übergossen und wie vorhin destillirt. Sollte das Destillat nicht die gehörige Menge Aether ausscheiden lassen bei der Vermischung mit essigsaurem Kali, so giesst man es auch hier zurück und verfährt übrigens wie vorhin. Die Abwaschwasser werden auch hier der Destillation unterworfen, da sie viel Aether aufgelöst enthalten.

Der Essigäther bildet eine vollkommen klare, farblose, sehr leichtflüssige Flüssigkeit, welche sich durch einen eigenthümlichen, sehr durchdringenden, höchst erquickenden Geruch (einigermassen dem der concentrirten Essigsäure ähnlich) und angenehmen Geschmack auszeichnet. Spec. Gew. ist 0,885 bis 0,890. Er ist ziemlich flüchtig, verdunstet ohne Rückstand zu hinterlassen, und kommt bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei $73,75^{\circ}$ C. = 59° R. zum Sieden. Bei dem Verdunsten bringt er eine starke Kälte hervor. Er brennt unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs nach Essigsäure, mit einer blaugelben Flamme, welche Russ absetzt, und hinterlässt dann einen säuerlichen Rückstand. Er lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. In 7 Theilen Wasser löst er sich auf, und mit dem Alkohol verbindet er sich in allen Verhältnissen. Mit Salpetersäure destillirt liefert er Salpeteräther und Essigsäure. Gegen ätherische Oele, Harze u. s. w. verhält er sich wie der Aether. Durch die ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird er zerlegt, essigsäure Salze werden gebildet und aus der Retorte geht Alkohol über. Die Alkalien enthalten nämlich Hydratwasser, welches gleichsam die Rolle der Säure übernimmt, daher aber auch einer wirklichen Säure, der Essigsäure, weichen muss, welche der stärkern Base, dem Alkali, folgt, indem sie die schwächere Base, den Aether, verlässt. Dieser verbindet sich mit dem aus dem Alkali ausgeschiedenen Hydratwasser, und es entsteht wieder Alkohol; denn dieser wurde, wie wir gesehen haben, gerade dadurch in Aether umgebildet, dass ihm Sauerstoff und Wasser genau in demjenigen Verhältnisse, in welchem sie Wasser bilden, entzogen wurden. Der Essigäther ist $C^4H^5O + C^2H^3O^3$, oder $C^2H^5O + \ddot{A}c = 444,333$, d. h. aus 4 At. Aether und 4 At. Essigäther zusammengesetzt, und besteht hiernach in 100 Th. aus 55,02 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 36,00 Sauerstoff, oder aus 42,12 Aether und 57,88 Essigsäure.

Ein guter Essigäther muss weder sulphurisch noch nach Aether riechen, welches dann der Fall sein kann, wenn man zu wenig von dem essigsauren Salze angewandt hätte. Er muss Lackmuspapier nicht röthen, auch selbst in langer Zeit nicht sauer werden. In weniger als 7 Theilen Wasser muss er nicht aufgelöst, oder mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt, das seinige nicht bedeutend vermindert werden. Wassergehalt wird durch das Zerfließen des hineingeschüttelten kohlen-sauren Kali's angezeigt. An der Luft muss er schnell verdunsten, ohne Rückstand zu hinterlassen. Angezündet muss der Essigäther ohne Rückstand verbrennen, wobei er höchstens einen geringen Anflug von Kohle erzeugen darf. Hierbei verbrennt aber zuerst der verbrennlichere Theil der Verbindung, der Aether, daher findet man denn auch, dass der Essigäther, der einige Zeit gebrannt hat, jetzt stark sauer reagirt.

Mit Wasser und essigsaurem Baryt versetzt darf der Essigäther nicht getrübt werden, sonst enthält er schweflige Säure oder Schwefelsäure, was durch zugetropfelte Salpetersäure entschieden wird. Wenn ein mit salzsauren Salzen

verunreinigtes essigsäures Salz angewandt worden sein sollte, so kann der Aether auch Salzsäure enthalten, worauf mit salpetersaurer Silberauflösung geprüft wird. Bei der Bereitung des Aethers aus dem Bleizucker wäre bei unreinlicher Verfahrungsweise eine Beimischung dieses schädlichen Metalles möglich, welches sich durch die dunkle Farbe, die dem Essigäther durch Schwefelwasserstoff ertheilt wird, verräth.

Ausser dieser neutralen Verbindung zwischen Aether und Essigäther giebt es noch eine basische, jedoch ohne basische Reaction, welche auf 3 At. Aether 4 At. Essigsäure enthält. Diese Verbindung ist von DÖBEREINER entdeckt, von LIEBIG aber ihrer Zusammensetzung nach untersucht worden. Sie wurde von DÖBEREINER Sauerstoffäther, von LIEBIG Acetal genannt. Nach DÖBEREINER'S erster Bereitungsmethode werden 46 Th. wasserfreier Weingeist mit 423 Th. Schwefelsäure und 433 Th. Braunsteinpulver in einer geräumigen Retorte gemischt; in den Hals der Retorte wird eine lange Glasröhre befestigt, die mit Eis oder kaltem Wasser abgekühlt wird und die Destillationsproducte in eine ebenfalls abgekühlte Vorlage führt. Die Retorte wird durch eine Spirituslampe sehr gelind erwärmt, bis die Masse in Bewegung geräth, worauf man die Lampe wegnimmt; denn die Masse erhitzt sich nun selbst und geräth einige Minuten lang in heftiges Kochen, während die Destillationsproducte in Menge durch die Röhre strömen, die deshalb stark abgekühlt werden muss. Nach wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Vorlage enthält zwei Flüssigkeiten, von denen die eine grösstentheils Alkohol ist, aus welchem aber durch Wasser auch etwas von diesem basischem Aether ausgeschieden wird. Die schwerere Flüssigkeit ist das basische essigsäure Aethyloxyd, welches man abscheidet und noch einmal destillirt, wobei zuletzt schwarzwerdendes schwefelsäurehaltiges Weinöl zurückbleibt. Das rectificirte Product riecht wie ein Gemisch von Aether, Salpeteräther und Essigäther, ist auch wohl mit essigsäurem und ameisenäurem Aethyloxyd sehr verunreinigt. Später hat DÖBEREINER dieses Präparat durch Platinmohr darstellen gelehrt. Dasselbe ist farblos und dünnflüssig wie Aether, hat einen eigenen ätherartigen Geruch, ein spec. Gew. von 0,823 bei + 20° C. = 46° R., und siedet bei 95° C. = 76° R. Es ist in seinem 6- bis 7fachen Gewichte Wassers löslich und vermischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. Mit Aetzkali und atmosphärischer Luft in Berührung saugt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in einen harzartigen Körper, der von Kali aufgelöst wird und dem aus Alkohol und Kali gebildeten Harze analog zu sein scheint. Durch Säuren wird das Harz daraus gefällt. LIEBIG fand das Acetal zusammengesetzt aus 59,74 Kohlenstoff, 11,58 Wasserstoff und 28,65 Sauerstoff. Aus der Formel: $(3. C^4H^8O =) C^{12}H^{15}O^3 + C^4H^8O^3 = 2047,624$, d. h. 3 At. Aether und 4 At. Essigsäure, erhält man durch Rechnung 59,72 Kohlenstoff, 10,97 Wasserstoff und 29,31 Sauerstoff.

An diese Aethyloxydverbindungen schliesst sich eine merkwürdige Classe von Verbindungen des Aethyloxydes mit zusammengesetzten Körpern an, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten wird. Diese Classe von Verbindungen ist durch ZEISE entdeckt worden. Wenn man 4 Th. geschmolzenes Aetzkali in 42 Th. Alkohol von 0,800 spec. Gew. oder in halb so viel wasserfreien Alkohols auflöst, dann allmählig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt und hierauf die Flüssigkeit bis auf 0° abkühlt, so krystallisirt eine Substanz in farblosen Nadeln heraus, von der noch mehr erhalten wird, wenn man der Mutterlauge Wasser zufügt, die klare Flüssigkeit abgiesst und diese vorsichtig, im Anfange an der Luft und hierauf im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure abdunstet. Man bringt die krystallisirte Substanz in ein hohes und schmales Cylinderglas und gießt Schwefelsäure oder

Chlorwasserstoffsäure darauf, die vorher mit dem 4- oder 5fachen Volum Wassers verdünnt worden ist. In 2 bis 3 Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, die man mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser mischt, welches man allmählig und ohne die Flüssigkeit zu bewegen hinzusetzt, damit die sich abscheidende Substanz am Boden des Gefäßes sich ansammeln könne. Man setzt hierauf das 50- bis 60fache Volum Wasser hinzu, um die überschüssig zugesetzte Säure zu verdünnen und zu entfernen, wäscht die am Boden abgeschiedene Substanz zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser, ohne die Flüssigkeit viel zu bewegen, und giesst das Wasser vorsichtig ab. Die rückständige Substanz sah ZEISE als eine neue Säure an und nannte sie Xanthogensäure (von ξάνθος, gelb), weil sie mit Kupferoxydul eine Verbindung von schön gelber Farbe bildet. Die an eine unorganische Base gebundene wasserleere Säure fand ZEISE zusammengesetzt aus 31,930 Kohlenstoff, 4,508 Wasserstoff, 7,451 Sauerstoff und 56,44 Schwefel. Aus der Formel $C^6H^5OS^4 = 4425,612$ berechnen sich 32,169 Kohlenstoff, 4,837 Wasserstoff, 7,014 Sauerstoff und 56,440 Schwefel.

Die flüssige Verbindung enthält noch 4 At. Wasser, \dot{H} . BERZELIUS bezeichnet diese letzte als $(C^4H^5O + CS^2) + (\dot{H}CS^2)$, d. h. als eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd mit Schwefelkohlenstoff-Wasser, welches letztere durch Basen ersetzt werden kann. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich folgendermassen: das in Alkohol aufgelöste Aetzkali vereinigt sich mit 4 At. Schwefel-

kohlenstoff (Kohlensulfid) $CS^2 = \overset{''}{C}$, welches der Kohlensäure, $\overset{''}{C}$, analog hier

als Säure auftritt, zu einem Salze, dem Kali Sulfocarbonat, $\overset{''}{K}\overset{''}{C}$; gleichzeitig wirkt aber auch das überschüssige Kohlensulfid auf die Elemente des Alkohols

$C^4H^6O^2 = C^4H^5O + \dot{H}$, zersetzend ein, um sich mit dem basischen Aethyloxyde verbinden zu können, und es entsteht dadurch Aethyloxyd-Sulfocarbonat,

$C^4H^5O\overset{''}{C}$, welches sich mit dem Kalisulfocarbonat zu einem den ätherschwefel-

säuren Salzen analogen Doppelsalze, $\overset{''}{K}\overset{''}{C} + C^4H^5O\overset{''}{C}$, vereinigt. Dieses Doppelsalz ist es, welches bei der angegebenen Darstellungsweise in ungefärbten glänzenden Krystallen ausscheidet und dem durch die damit in Berührung gebrachte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure das Kali entzogen wird, in dessen Stelle 4 At. basisches Wasser eintritt. Die hierdurch gebildete Substanz, ZEISE'S Xanthogensäure, wird dem Obigen entsprechend von BERZELIUS Aethyloxyd-

Bisulfocarbonat, $C^4H^5O\overset{''}{C} + \dot{H}\overset{''}{C}$, genannt, hat ein Atomgewicht von 1538,165, und besteht aus 30,44 Aethyloxyd, 62,25 Kohlensulfid und 7,31 Wasser. Dasselbe ist flüssig, von örlartiger Consistenz, farblos, schwerer als Wasser, riecht stark und eigenthümlich, schmeckt anfänglich scharf und sauer, dann adstringirend und bitter. Es röthet anfangs das Lackmuspapier und bleicht es hierauf. Es ist sehr entzündlich und verbrennt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefeliger Säure. Es lässt sich nicht unzersetzt überdestilliren und es gehen Schwefelkohlenstoff und Alkohol über. In Berührung mit der Luft wird es gleichfalls zersetzt, eben so wenn es unter lufthaltigem Wasser aufbewahrt wird. In Wasser ist es unlöslich. Es treibt die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Alkalien und den alkalischen Erden aus, verbindet sich mit diesen Basen und bildet eigenthümliche Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Salze aber, die es mit den Metalloxyden bildet, sind meistens unlöslich. Die auflöselichen Salze besitzen einen kühlenden und pikanten Geschmack

mit einem Nachgeschmacke von Schwefel. An der Luft erhitzt entzünden sich diese Salze und brennen mit Funkensprühen. $\text{Na}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} + \text{C}^1\text{H}^5\text{O}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$; $\text{N}^2\text{H}^4\text{O}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} + \text{C}^1\text{H}^5\text{O}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$; $\text{Ba}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} + \text{C}^1\text{H}^5\text{O}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ u. s. w.

Eine andere hierher gehörige Verbindung ist das Schwefeläthyl, $\text{C}^1\text{H}^5\text{S}$, in welchem der Sauerstoff des Aethyloxydes, $\text{C}^1\text{H}^5\text{O}$, durch Schwefel ersetzt ist. Diese Verbindung ist von DÖBEREINER zuerst als Schwefelwasserstoffäther dargestellt und dann von LÖWIG näher untersucht worden. Es kann auf mehrfache Weise erhalten werden. Man vermischt wasserfreien Weingeist mit Salzsäure und löst Schwefeleisen darin auf. Das Metall wird auf Kosten des Alkohols oxydirt, wobei der Schwefel sich theils mit Wasserstoff, theils mit dem neu gebildeten Aethyl verbindet. Der Schwefelwasserstoff geht in Gasform weg, die letztere Verbindung aber bleibt in der Lösung und wird daraus durch Wasser gefällt. Am leichtesten und reichsten wird das Schwefeläthyl erhalten, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali (ätherschwefelsaures Kali) in einem Destillationsgefäße mit Schwefelkalium, K S , oder Schwefelbaryum, Ba S , erhitzt. Hierbei vertauscht das Aethyloxyd seinen Sauerstoff gegen den Schwefel der Schwefelmetalle, die zu Oxyden werden. Alles Wasser muss hierbei vermieden werden, weil dieses sonst vorzugsweise zersetzt wird und zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas Veranlassung giebt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Das Schwefeläthyl ist eine farblose, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem, höchst unangenehmem Geruche nach Stinkasand, der aber zugleich auch etwas ätherartig ist. Sein Geschmack ist süßlich. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird wenig von Wasser gelöst, welches jedoch Geruch und Geschmack davon annimmt, mischt sich in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme und dem Geruche nach schwefeliger Säure; durch Aetzkalkflüssigkeit wird es selbst beim Kochen nicht zersetzt. Bei der trocknen Destillation über trocknes Kalihydrat wird aber ein Theil davon zersetzt und mit dem unzersetzten geht Alkohol über, während in dem Hydrate sich Schwefelkalium bildet. Es wirkt nicht auf Quecksilberoxyd, bringt aber in aufgelöstem essigsäuren Bleioxyde einen gelben Niederschlag hervor. Das Schwefeläthyl ist $\text{C}^1\text{H}^5\text{S} = 569,315$, und besteht aus 53,705 Kohlenstoff, 10,960 Wasserstoff und 35,335 Schwefel.

Das Schwefeläthyl kann sich mit Schwefelwasserstoff verbinden, und diese von ZEISE entdeckte Verbindung wurde von ihm als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $\text{C}^1\text{H}^5\text{S}^2$ sei, d. h. als $(\text{C}^1\text{H}^5\text{S}^2)$ H betrachtet und Mercaptan genannt, weil sie mit grosser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt, *mercurium captans*. Sie wird durch Destillation von fein zerriebener krystallisirter schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoffschwefelbaryum erhalten, wobei besonders anfangs Schwefelwasserstoffgas entweicht. Das Destillat muss noch anderweitig gereinigt werden. Im reinen Zustande bildet diese Verbindung eine farblose ätherartige Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruche und Geschmacke, von 0,835 spec. Gew. bei $+ 24^\circ \text{C.} = 46,8^\circ \text{R.}$, die weder für sich noch im aufgelösten Zustande saure oder alkalische Reaction zeigt. Sie lässt sich schon von Weitem entzünden, und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruche nach schwefeliger Säure. Erstarrt nicht bei $- 22^\circ \text{C.} = 47,6^\circ \text{R.}$ und kocht nach LIEBIG bei $+ 36,25^\circ \text{C.} = 29^\circ \text{R.}$ Ist in Wasser etwas löslich, so dass dieses Geruch und Geschmack davon annimmt. In Alkohol ist sie leicht löslich und lässt sich mit Aether und wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen vermischen. Sie besteht aus 4 At. Schwefeläthyl und 4 At. Schwefelwasserstoff,

wird von BERZELIUS Aethyl-Sulphydrat genannt, erhält die Formel $C^2H^5S + HS = 782,96$, und besteht hiernach aus 39,051 Kohlenstoff, 9,563 Wasserstoff und 51,386 Schwefel. ZEISE'S Analyse hatte gegeben: 39,26 Kohlenstoff, 9,63 Wasserstoff und 51,11 Schwefel. Auch in dieser Verbindung kann der Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoffe durch Metalle verdrängt und ersetzt werden. Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoffgas und bilden Schwefelkalium, welches sich mit dem Schwefeläthyl zu einem farblosen Salze, dem Schwefeläthyl-Schwefelkalium, $KS + C^2H^5S$, vereinigt. Auf dieselbe Weise entsteht Schwefeläthyl-Schwefelnatrium, $NaS + C^2H^5S$. Kali und Natron aber und solche Sauerstoffbasen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt werden, bewirken keine Zersetzung, wogegen diejenigen Sauerstoffbasen, die durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden, eine gegenseitige Zersetzung bewirken, indem Schwefelmetalle und Wasser entstehen. So wird z. B. Schwefeläthyl-Schwefelblei, $PbS + C^2H^5S$, als ein gelber, etwas krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn zu einer Alkohollösung von Aethylsulphydrat nach und nach eine Alkohollösung von essigsäurem Bleioxyde gemischt wird.

Bei der Entwicklung der Theorie der Aetherbildung ist der Aether als das Product von der elektro-chemischen Einwirkung der Schwefelsäure oder anderer mächtiger elektro-negativer Sauerstoffverbindungen auf den Alkohol dargestellt worden, wobei sich die Formel für den Aether C^2H^5O herausstellte, mag man denselben als das Oxyd eines für sich noch nicht dargestellten Radicals, des Aethyls, C^2H^5 , als Aethyloxyd, oder als eine dem Ammoniak analoge Kohlenwasserstoffverbindung, C^2H^4 , betrachten, welche für sich darstellbar, als Aetherol und Aetherin, auch mit Säuren Verbindungen eingehend, dennoch wirkliche Salze mit den Sauerstoffsäuren nicht anders bilden kann, als wenn sie, wie das Ammoniak, die Bestandtheile von 1 At. Wasser, H^2O , in ihre Constitution aufnimmt, so dass sie unter den hierzu günstigen Umständen von der Säure ihrer Flüchtigkeit wegen durch die Wärme als C^2H^5O abgeschieden wird. Es bleibt nur noch übrig, die Frage zu erörtern, auf welche Weise die sogenannten Wasserstoffsäuren auf den Alkohol einwirken, und hier ist es besonders die Chlorwasserstoffsäure, die Salzsäure, deren Verhalten gegen Alkohol genauer untersucht worden ist. Auch hier wird eine Aetherart gebildet, nämlich

der Chlorwasserstoffäther, Salzsäureäther, leichter Salzäther, von BERZELIUS Aethylchlorür genannt. Derselbe kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Man destillirt gleiche Masstheile concentrirter Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol und 12 Th. feinzerriebenen wasserfreien Kochsalze und destillirt, oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn, Wismuth, Antimon, Arsen oder selbst von Eisen oder Zink mit Alkohol. Der gewonnene Aether ist sehr flüchtig und bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig; starke Abkühlung des Destillats ist daher bei der Bereitung dieser Aetherart das Wesentlichste. Die Destillationsproducte werden aus der Retorte durch eine gebogene Röhre in eine tubulirte, zur Hälfte mit Wasser von $+20-25^{\circ}C. = 46-20^{\circ}R.$ Temperatur gefüllte Flasche und aus dieser weiter durch eine gebogene Röhre in eine schmale cylindrische Flasche geleitet, die mit einem Gemische aus Kochsalz und Eis oder Schnee ganz umgeben sein kann und die an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Der Salzsäureäther geht mit Alkohol und freier Säure in die mittlere Flasche über, wo die beiden letzteren vom Wasser zurückgehalten werden, während der Aether in Gasgestalt durch das Wasser geht und sich erst in der abgekühlten Flasche condensirt.

Der Aether muss in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt und diese immer erst bis auf 0° abgekühlt werden, wenn sie geöffnet werden soll. Der Chlorwasserstoffäther ist farblos, hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süßlichen, zugleich knoblauchartigen Geschmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Spec. Gew. nach THENARD bei $+ 5^{\circ} \text{C.} = 4^{\circ} \text{R.} = 0,774$. Er ist sehr flüchtig und kocht bei $+ 42,5^{\circ} \text{C.} = 10^{\circ} \text{R.}$ Aus einer feinen Oeffnung ausströmend und angezündet brennt er mit smaragdgrüner Flamme, ohne Russ und mit starkem Geruche nach Salzsäure. In grösserer Menge giebt er eine gelbgrüne russende Flamme. Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet wird er, nach THENARD, in Chlorwasserstoffgas und ölbildendes Gas zersetzt, die zu gleichen Masstheilen erhalten werden. Wasser verschluckt sein gleiches Volum von diesem Aether in Gasform, die Auflösung hat einen starken süßlichen Aethergeschmack und reagirt weder mit Lackmus noch Silbersolution auf Salzsäure. Von Alkohol wird er in allen Verhältnissen aufgelöst und auch diese Auflösung fällt nicht sogleich die Silbersalze. Von den Alkalien, selbst von Ammoniak, wird dieser Aether langsam aber vollständig zersetzt, unter Bildung von Chlormetallen. Seine Zusammensetzung ist $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl} = 810,800$, und in 100 Th. besteht er aus 37,740 Kohlenstoff, 7,696 Wasserstoff und 54,594 Chlor. Seiner Constitution nach kann man ihn entweder mit BERZELIUS als Aethylchlorür betrachten, so dass 4 At. Sauerstoff aus dem Aethyloxyde durch 4 Doppelat. (wie gewöhnlich) Chlor ersetzt ist, oder als chlorwasserstoffsäures Aetherol, $\text{C}^4\text{H}^5 + \text{ClH}$, in welchem Falle selbst aber wieder diese Formel in die vorige übergeht, wenn wir die Analogie berücksichtigen, welche die Verbindungen des Ammoniaks mit den sogenannten Wasserstoffsäuren darbieten. Nehmen wir nämlich an, dass sich Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure nicht als solche mit einander verbinden, dass nicht $\text{N}^2\text{H}^6 + \text{ClH}$ entstehe, sondern dass der Wasserstoff aus der Säure an die Base übergehe, wodurch diese zu Ammonium wird, dass also $\text{N}^2\text{H}^8\text{Cl}$ entstehe, so müssen wir Gleiches für die Kohlenwasserstoffverbindung annehmen, dass nämlich das Aetherol C^4H^5 zu Aethyl C^2H^{10} werde, welches letztere Chloräthyl (Aethylchlorür) bildet, wie aus dem Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure Chlorammonium gebildet wird.

Brom-, Jod-, Fluor- und Cyanwasserstoffsäure wirken auf den Alkohol ähnlich wie die Chlorwasserstoffsäure und erzeugen ähnliche Aetherarten.

Wenn nun schon die Verbindungen der sogenannten Salzbilder mit Wasserstoff, die Wasserstoffsäuren, zersetzend auf den Alkohol einwirken, so muss dieses noch im höheren Masse bei der Einwirkung der Salzbilder an und für sich auf den Alkohol der Fall sein, und auch bei diesen Untersuchungen ist wieder vorzugsweise das Chlor benutzt worden. Die Producte von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol sind etwas verschieden, je nachdem der letztere in einem mehr oder weniger verdünnten Zustande oder wasserleer angewendet wird. Wenn man verdünnten Alkohol, z. B. 66procentigen, mit Chlorgas sättigt, und die Flüssigkeit hierauf mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wassers vermischt und destillirt, so bekommt man als Destillationsproduct ein Gemisch von Alkohol, Aldehyd (s. *Acetum crudum* und *Acidum aceticum*), Aethylchlorür (Salzsäureäther) und Salzsäure. Wird concentrirter Alkohol mit Chlor im Ueberschusse, oder, was dasselbe ist, mit Chlorwasserstoffsäure und Mangansuperoxyd behandelt, so entsteht eine ätherartige Flüssigkeit, die von ältern Chemikern schwerer Salzäther genannt worden ist, die aber eine Mischung von mehreren ätherartigen Flüssigkeiten ist, und hauptsächlich Essigäther, mit etwas Aethylchlorür und Chloral, dessen Beschreibung gleich folgen soll, enthält. Da dieser schwere Salzäther in Alkohol aufgelöst den officinellen *Spiritus muriatico-aethereus* darstellt, so ist es nöthig, denselben ausführlicher abzuhan-

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

deln. Nach ältern Vorschriften wurde er erhalten, wenn man 40 Th. Alkohol, 10 Th. Schwefelsäure, 43 Th. Kochsalz und 6 Th. sehr fein zerriebenes Mangansuperoxyd zusammen destillirte. Die Destillationsproducte wurden mit Wasser vermischt, welches den Aether füllte, der dann zuerst mit alkalischem und hierauf mit reinem Wasser gewaschen wurde. Nach LIEBIG's Vorschrift sättigt man Alkohol von 0,833 bei $+ 45^{\circ}$ C. = 42° R. mit Chlor, vermischt die Flüssigkeit dann mit einem gleichen Volum Wasser und setzt Mangansuperoxyd zu, um mit der in der Flüssigkeit entstandenen Chlorwasserstoffsäure Chlor hervorzubringen, welches auf den noch nicht zersetzten Alkohol einwirkt. Man destillirt bei sehr gelinder Wärme und setzt, wenn ein Theil übergegangen ist, kaltes Wasser zu, weil das Mangansuperoxyd die Masse sonst leicht mit Explosion entzünden kann. Das zuerst Uebergehende enthält so viel Essigäther, dass dieser daraus mit Chlorcalcium abgeschieden werden kann. Darauf folgt der schwere Salzäther, und am Ende der Destillation setzen sich in dem Halse der Retorte Krystalle einer Verbindung aus 2 At. Kohlenstoff und 3 Doppelat. Chlor, Kohlensesquichlorür, C^2Cl^3 , ab, die einen solchen progressiven Verlust an Wasserstoff in den neugebildeten Verbindungen andeuten, dass kein Wasserstoff mehr übrig ist. Der schwere Salzäther wird, wie vorhin angegeben, gewaschen. Es ist einleuchtend, dass es schwierig ist, diesen Körper zweimal von vollkommen gleicher Beschaffenheit hervorzubringen, daher denn auch die Angaben über das spec. Gew. desselben, seinen Siedepunkt u. s. w. von einander abweichen. Der nach LIEBIG's Methode bereitete bildet eine farblose, ölartige, ätherartig riechende Flüssigkeit von einem scharfen aromatischen Geschmacke. Spec. Gew. 4,227 bei $+ 48^{\circ}$ C. = $44,4^{\circ}$ R. Siedet erst bei $+ 442^{\circ}$ C. = $89,6^{\circ}$ R., doch erhöht sich sein Siedepunkt beständig. Ueber trocknes Aetzkali destillirt, wobei er sich erhitzt und ohne äussere Erwärmung übergeht, liefert er eine ätherartige Flüssigkeit von 4,074 spec. Gew. bei $+ 48^{\circ}$ C. = $44,4^{\circ}$ R. und $83,2^{\circ}$ R. Siedepunkt, die aber nicht weiter untersucht worden ist.

Wird wasserfreier Alkohol einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so lange sich noch Salzsäuregas bildet, wozu gegen das Ende der Operation eine steigende Erhitzung nöthig ist, so bildet sich, neben einigen andern Producten, hauptsächlich eine ölartige flüchtige Flüssigkeit, die von LIEBIG entdeckt und von ihm Chloral, von Chlor und Alkohol, genannt worden ist. Dasselbe bildet eine ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche; es reizt die Augen zu Thränen, ist aber beinahe geschmacklos, fast wie Fett. Auf Papier macht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Spec. Gew. bei $+ 48^{\circ}$ C. = $44,4^{\circ}$ R. = 4,502. Es kocht bei 94° C. = $75,2^{\circ}$ R. und destillirt unverändert über. In Wasser löst es sich leicht und in Menge auf, besonders wenn das Wasser warm ist. Die Lösung riecht nach Chloral, hat keinen Geschmack, reagirt nicht sauer und wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. DUMAS und LIEBIG fanden es zusammengesetzt aus 46,64 Kohlenstoff; 0,79 Wasserstoff; 44,00 Sauerstoff und 74,60 Chlor. Dies entspricht der Formel $C^4H^4O^2Cl^3$ = 486,480, denn die Rechnung ergibt: 46,564 Kohlenstoff; 0,676 Wasserstoff; 40,833 Sauerstoff und 74,930 Chlor. Sucht man die Bestandtheile dieser Formel auf eine wissenschaftliche Weise zusammenzustellen, so kann dies nach BERZELIUS auf zweierlei Weise geschehen. Man kann das Chloral als eine Verbindung von 2 At. Chlorkohlenoxyd mit dem Chlorid des Radicals der Ameisensäure, C^2H , Formyl genannt, als $2\dot{C}Cl + C^2HCl$, betrachten, in welchem Falle es die wissenschaftliche Benennung: Formylchlorid - Kohlenoxydchlorid erhalten würde. Aus dem Chlorkohlenoxyde, $\dot{C}Cl$, hatte man die Vorstellung entnommen, dass in der

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, HARVARD UNIVERSITY

organischen Natur der Sauerstoff einen Bestandtheil von solchen zusammengesetzten Körpern ausmachen könne, welche die Rolle von Radicalen spielen.

Nach dieser Ansicht müsste der Körper \ddot{E} etwas Anderes sein als 2 At. Kohlenoxyd, nämlich das Radical, welches durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff zu Oxalsäure wird und daher Oxatyl genannt werden müsste, entsprechend dem Benzoyl, dem angenommenen Radical der Benzoësäure, $C^{14}H^5O^2$, welches ebenfalls durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff zu Benzoësäure wird (s. Oleum Amygdalarum aethereum). Die Chlorverbindung würde das Chloroxatyl, $\ddot{E}Cl^2$, sein, entsprechend dem Chlorbenzoyl. In den unorganischen Zusammensetzungen

könnte das Mangansuperoxyd, \ddot{Mn} , als das Radical der Mangansäure, \ddot{Mn} , betrachtet werden. Es giebt aber noch eine andere wissenschaftliche Auslegung, die viel grössere Wahrscheinlichkeit hat und nicht das Vorhandensein von Sauerstoff in Radicalen vorauszusetzen braucht. Es steht nämlich jetzt unbezweifelt fest, dass Chloride und Oxyde unter sich Verbindungen eingehen können. Wir

kennen eine Verbindung von Chromchlorid mit Chromsäure, $CrCl^3 + 2\ddot{Cr}$, und dass dies die richtige Bezeichnung dieser Chromverbindung sei, geht daraus hervor, dass das erste Glied darin, $CrCl^3$, von den Chlorverbindungen anderer Radicale ersetzt werden kann. Nach dieser Ansicht ist das bisher sogenannte

Chlorkohlenoxyd, $\ddot{E}Cl^2$, kohlen-saures Kohlensuperchlorid, $C\ddot{E}l^2 + \ddot{C}$, und das Chlorbenzoyl, $3\ddot{Bz}$ ($C^{14}H^5O^2$) $\ddot{E}l$ ist benzoësäures Benzchlorid, $BzCl^3 + 2\ddot{Bz}$ ($= C^{14}H^5\ddot{E}l^3 + 2[C^{14}H^5O^2]$). Daraus geht nun aber wieder hervor, dass die

richtigere Zusammensetzungsformel des Chlorals $= C^2H^4\ddot{E}l + (C\ddot{E}l^2 + \ddot{C})$ ist, d. h. dass es aus 4 At. Formylchlorid und 4 At. kohlen-saurem Kohlensuperchlorid besteht. Die Entstehung des Chlorals erklärt sich folgendermassen: aus 2 At. Alkohol, $C^2H^5O^2$. $2 = C^2H^{12}O^4$ und 4 Aeq. Chlor, $\ddot{E}l^4$, entstehen 4 At. Essigäther $C^4H^5O + C^4H^5O^3 = C^8H^{10}O^4$ und 4 Aeq. Chlorwasserstoff, $\ddot{E}l^4H^4$. Aus dem durch die erste Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstandenen Essigäther, $C^8H^{10}O^4$, werden durch neue hinzugeleitete 12 Aeq. Chlor, $\ddot{E}l^{12}$, 2 Aeq. Chloral, $\ddot{E}l^2O^4\ddot{E}l^6$, und 6 Aeq. Chlorwasserstoff, $\ddot{E}l^6H^6$, gebildet. Da aber die Chlorwasserstoffsäure nicht sogleich entweicht, sondern zum Theil von der Flüssigkeit zurückgehalten wird, so übt diese Säure den oben erörterten Einfluss auf einen andern Theil des Alkohols aus, und es entsteht leichter Salzäther, von dem viel mit dem Salzsäuregas weggeht, von dem aber auch viel in der spirituösen Flüssigkeit zurückbleibt, so dass, wenn diese mit Wasser verdünnt wird, bevor die Reaction des Chlors beendigt ist, ein Gemisch von diesen drei ätherartigen Flüssigkeiten als schwerer Salzäther niederfällt. Nach ungleich lange fortgeschrittener Zersetzung, und nach ungleicher zur Fällung angewandter Menge Wassers, welches um so mehr Chloral auszieht, je mehr davon hinzukommt, muss der schwere Salzäther im spec. Gewichte, Siedepunkte und in seinen übrigen Eigenschaften ungleich ausfallen, wie dieses denn auch wirklich der Fall ist.

Brom und Jod wirken auf den Alkohol ähnlich wie das Chlor, und Bromal und Jodal sind dem Chloral analog zusammengesetzte Körper.

Von dem sogenannten schweren Salzäther, dessen chemische Beschaffenheit eben erörtert worden, ist wesentlich verschieden diejenige Flüssigkeit, welche Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker, genannt wird. Dieselbe wurde in der ersten Zeit der antiphlogistischen Chemie von den vier holländischen Chemikern DEIMANN, TROOSTWYCK, LAUWERENBURGH, und VROELICK entdeckt. Sie entsteht, wenn gleiche Volumen Chlorgas und reines ölbildendes Gas (Kohlenwasserstoffgas im Maximum) miteinander vermischt wer-

den; innerhalb weniger Augenblicke verdichten sie sich zu einer ölähnlichen Flüssigkeit. Die Darstellung derselben im völlig reinen Zustande bietet einige Schwierigkeiten dar, weil es kaum möglich ist, aus Alkohol und Schwefelsäure ein absolut reines ölbildendes Gas zu erhalten. Das ölbildende Gas wird hier aber gleichsam zu einem neuen Körper, welcher in mehrere chemische Verbindungen eingeht, so dass er zwar mit dem ölbildenden Gas, sowie mit dem Aetherol und Aetherin eine gleiche procentliche Zusammensetzung hat, aber dennoch vielleicht von beiden verschieden ist. BERZELIUS nennt daher diese Kohlenwasserstoffverbindung, die aus 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff besteht, C^2H^2 , Elayl, und die Verbindungen, welche entstehen, wenn das Elayl 4 Doppelat. Chlor, Brom oder Jod aufnimmt, Elaylchlorür, Elaylbromür, Elayljodür. Hier wird es jedoch genügen, die Eigenschaften des ersteren anzugeben.

Das Elaylchlorür bildet eine farblose Flüssigkeit von öliger Consistenz, eigenthümlichem ätherartigen Geruche und süßlichem aromatischen Geschmacke. Spec. Gew. nach LIEBIG bei $+ 18^\circ C.$ = $14,4^\circ R.$ = 1,247. Siedepunkt bei $+ 82,5^\circ C.$ = $66^\circ R.$ Es destillirt unverändert über, brennt mit grünlicher Flamme und dem Geruche nach Salzsäure. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in ein Gemisch von Salzsäuregas, ölbildendem Gas, Wasserstoffgas und Kohle, die sich im Innern des Rohrs ansetzt, zersetzt. Von Wasser wird es beinahe nicht aufgenommen, von Alkohol und Aether aber leicht aufgelöst. Seine Bestandtheile sind nach einer Analyse von REGNAULT: 24,48 Kohlenstoff; 4,04 Wasserstoff und 71,28 Chlor, und nach der Formel C^2H^2Cl = 620,289, 24,65 Kohlenstoff; 4,03 Wasserstoff und 71,32 Chlor. Es ist schon früher erwähnt worden, dass diese Formel doppelt genommen nach LIEBIG als $C^3H^3Cl + HCl$ bezeichnet werden müsse, weil, wenn der Alkohollösung des Elaylchlorürs Kalihydrat zugesetzt wird, Chlorkalium und eine andere Chlorverbindung entsteht, welche flüchtig ist und abdestillirt werden kann. Dieser Erfolg beweist aber nur, dass das Elayl, $C^4H^4Cl^2$, leicht Wasserstoff verliert, indem das Kaliumoxyd, KO , Wasser, H_2O , und Chlorkalium, KCl , entstehen macht, so dass nun C^4H^3Cl übrig bleiben, d. h. dass nun eine Verbindung des Radicals der Essigsäure, des Acetyls, C^2H^3 , mit Chlor verbunden, Acetylchlorid, entsteht. Wenn aber wirklich Salzsäure als solche in dem Elaylchlorür enthalten wäre, so müsste eine concentrirte Auflösung von Aetzkali in Wasser dieselbe Zersetzung bewirken, was aber nicht der Fall ist, denn die Alkalien allein zersetzen das Elaylchlorür nicht. Durch Kalium wird dasselbe aber nach DUMAS geradeauf in Chlor, welches mit dem Kalium Chlorkalium bildet, und in ölbildendes Gas zerlegt. LIEBIG jedoch giebt an, dass Kalium in der Kälte nur Wasserstoffgas entwickle, und dass Kalium sich mit Chlorkalium bekleide, dass beim Erwärmen aber ein Gemisch von Wasserstoffgas, ölbildendem Gas und Dämpfe von unzersetztem Elaylchlorür erhalten würden.

Bei Acidum pyro-lignosum ist als ein bei der trocknen Destillation des Holzes auftretendes Product der Holzspiritus aufgeführt und von demselben angegeben worden, dass er in seinem reinen Zustande als Holzalkohol sich im Allgemeinen seinem chemischen Verhalten nach an den Weinalkohol anreihe, und daher auch wie dieser bei der durch Wärme unterstützten Einwirkung concentrirter Säuren als Destillationsproducte eine eigenthümliche Aetherart, den Holzäther, und Wasser gebe. Ferner wurde dort angeführt, dass DUMAS und PELTGOR den reinen Holzalkohol als das zweite Hydrat einer dem ölbildenden Gase entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindung, C^2H^2 , welche sie Methylene (von $\mu\epsilon\lambda\upsilon$, Wein, und $\sigma\lambda\eta$, Stoff, und hier als solcher Holz) nennen, also als

$C^2H^2 + 2\dot{H}$ bezeichneten, analog der für den Weinalkohol angenommenen Bezeichnung $C^4H^4 + 2\dot{H}$. Alles, was nun in Rücksicht dieser letzteren Bezeichnungsweise angeführt worden ist, findet auch hinsichts der Bezeichnungsweise für den Holzalkohol seine volle Gültigkeit, so dass aus denselben Gründen, welche der Formel für den aus Weinalkohol dargestellten Aether, Aethyloxyd nach BERZELIUS, C^4H^5O , vor derjenigen $C^4H^4 + \dot{H}$ den Vorzug zuzugestehen nöthigten, auch dem aus Holzalkohol dargestellten Aether die Formel C^2H^3O , nicht aber $C^2H^2 + \dot{H}$, zugestanden werden muss. Wie dort bei dem Weinäther ein noch nicht für sich dargestelltes Radical C^4H^5 , das Aethyl, angenommen wird, welches durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff zu einem mit basischen Eigenschaften begabten Oxyde, dem Aethyloxyde, Aether, wird, das mit den Säuren sich zu verbinden und dieselben zu neutralisiren vermag, so nimmt BERZELIUS auch bei dem Holzäther ein für sich noch nicht dargestelltes Radical C^2H^3 an, welches er, die obige Benennungsweise von DUMAS und PELIGOT beibehaltend, Methyl nennt. Dieses Methyl wird, wie das Aethyl, durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff zu einem oxydirten basischen Körper, dem Methyl-oxyd, Holzäther, welcher, wie der Weinäther, sich mit Säuren verbindet, und dieselben neutralisirt.

Holzäther, Methyloxyd, wird erhalten, wenn man 4 Th. wasserfreien Holzalkohol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt und das Gemisch erhitzt. Dasselbe kommt bald ins Kochen, und es entwickelt sich dabei eine Gasart, die sich in der Vorlage nicht condensirt, und die, weil sie in Wasser löslich ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss. Dieses Gas ist der Holzäther. Bei fortgesetzter Destillation wird die Säure allmählig gelb, braun und zuletzt schwarz, aber sie verdickt sich nicht und wird nicht schäumend, wie die mit Weinalkohol gemischte Säure. Wenn die Säure sich zu färben anfängt, entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure und Schwefligsäuregas, welche sich dem Holzäther beimischen, wovon er durch Aetzkali in Stücken befreit werden kann. Im reinen Zustande bildet der Holzäther ein farbloses Gas von ätherartigem Geruche, welches sich noch nicht bei $-46^\circ C. = 42,8^\circ R.$ condensiren lässt. Spec. Gew. 4,617. Es brennt mit blauer Flamme. Wasser nimmt davon sein 37faches Volumen auf, und nimmt den Geruch des Gases und einen pfefferartigen Geschmack an. Wein- und Holzgeist lösen es in noch grösserem Verhältnisse auf. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt; beim Verdünnen mit Wasser entweicht es aber daraus unter Aufbrausen. Seine Bestandtheile sind nach der Analyse von DUMAS und PELIGOT $C^2H^3O = 290,344$, oder in 100 Th. 52,650 Kohlenstoff; 42,896 Wasserstoff und 34,454 Sauerstoff, sie sind also dieselben wie im Weinalkohol.

Das Methyloxyd verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu eigenen Aetherarten, es tauscht seinen Sauerstoff gegen Salzbildner aus, woraus ebenfalls Aetherarten entspringen, es verhält sich also ganz analog dem Aethyloxyde; aber das Methyloxyd bildet neutrale Verbindungen mit mehreren Säuren, die mit dem Aethyloxyde keine entsprechenden Verbindungen hervorbringen. Neutrales schwefelsaures Methyloxyd, $C^2H^3O\dot{S}$, wird erhalten, wenn man 4 Th. Holzalkohol mit 8 oder 10 Th. concentrirter Schwefelsäure destillirt. Mit dem Beginne des Kochens sieht man eine dicke, ölige Flüssigkeit übergehen, welche gehörig gereinigt einen knoblauchartigen Geruch hat, nicht sauer reagirt, durch Wasser aber in der Art zersetzt wird, dass sich die Hälfte des Methyloxydes in Holzgeist verwandelt und durch Wasser ersetzt wird, so dass eine der sogenannten

Weinschwefelsäure — dem sauren schwefelsauren Aethoxyde, $C^1H^5O\ddot{S} + \ddot{H}\ddot{S}$, analoge Verbindung entsteht; aus $2C^2H^3O\ddot{S}$ und $2H^2O$ entstehen $C^2H^4O^2$ und $C^2H^3O\ddot{S} + \ddot{H}\ddot{S}$, d. h. Holzalkohol und saures oder zweifach schwefelsaures Methoxyd. Diese letztere Verbindung wird leichter erhalten, wenn man 4 Th. Holzgeist mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei starke Erhitzung stattfindet, und dann gelind abdampft; zuweilen schießt nachher beim Erkalten das saure Salz in Krystallen an. In diesem sauren Salze kann das 4 At. basischen Wassers durch andere Basen ausgetrieben werden, so dass hier, wie bei den weinätherschwefelsauren Salzen, Doppelsalze gebildet werden, z. B. schwefelsaures Methoxyd-Kali, $C^2H^3O\ddot{S} + K\ddot{S} + \ddot{H}$, schwefelsaure Methoxyd-Baryterde, $C^2H^3O\ddot{S} + Ba\ddot{S} + 2\ddot{H}$, das erstere Salz enthält 4 At., das zweite 2 At. Krystallwasser u. s. w. Das Methoxyd, der Holzäther, neutralisirt also die Schwefelsäure vollständig, jedoch nur wenn es sich *in statu nascenti* chemisch mit ihr verbindet, denn wenn das schon fertig gebildete Methoxydgas von Schwefelsäure nur absorbt wird, so entweicht es, wie oben erwähnt, beim Verdünnen mit Wasser unter Aufbrausen.

Wenn die neutrale schwefelsaure Verbindung mit unorganischen Salzen anderer Säuren der trocknen Destillation unterworfen wird, so kann sie die Bestandtheile austauschen, so dass sich die Schwefelsäure mit der unorganischen Base, und die Säure aus dem angewandten Salze mit dem Methoxyde verbindet, wodurch auf eine leichte Weise Verbindungen des Methoxydes mit andern Säuren dargestellt werden können. Aus der grossen Anzahl dieser Verbindungen können hier nur einige erwähnt werden.

Salpetersaures Methoxyd, Salpeterholzäther, wird nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Holzalkohol hervorgebracht, weil dieser dadurch grösstentheils in Ameisenäure verwandelt wird, sondern aus schwefelsaurem Methoxyde und salpetersaurem Kali dargestellt. Er ist farblos, von schwach ätherartigem Geruche, neutral, von 1,182 spec. Gew. bei $+ 21^{\circ} C.$ = $46,8^{\circ} R.$, und siedet bei $+ 66^{\circ} C.$ = $52,8^{\circ} R.$ Angezündet brennt er im Augenblicke ab mit gelbem Feuer. Er besteht aus 4 At. Methoxyd und 4 At. Salpetersäure, $C^2H^3O\ddot{N}$, hat also eine andere Zusammensetzung als der Salpeterweinäther (s. Spiritus nitrico-aethereus).

Essigsäures Methoxyd, Essigholzäther, wird durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. Holzgeist, 4 Th. höchst concentrirter Essigsäure und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure erhalten. In grosser Menge aber kann man diese Verbindung aus dem rohen Holzspiritus erhalten, in welchem dieselbe von REICHENBACH entdeckt und von ihm Mesit genannt worden ist. Sie ist in dem rohen Holzspiritus in grösserer Menge enthalten, als der Holzalkohol. Der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer verdankt seine liquide Beschaffenheit grossentheils dieser Aetherart, und aus diesem Theere schied REICHENBACH zuerst dieselbe aus, doch findet sich davon in dem Theere bedeutend weniger, als in dem Holzspiritus. Dieser Aether bildet eine dünne, farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruche, sehr ähnlich dem des Holzalkohols, zugleich jedoch etwas knoblauchartig. Sein Geschmack ist brennend. Spec. Gew. ungefähr 0,919 bei $+ 22^{\circ} C.$ = $47,6^{\circ} R.$ Siedepunkt $+ 58^{\circ} C.$ = $46,4^{\circ} R.$ Er löst Wasser auf und wird umgekehrt von Wasser gelöst, beide fast zur Hälfte ihres Gewichts. Mit Wein- und Holzgeist und mit Aether lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Mit trockenem Kalihydrate geschüttelt erwärmt er sich nach und nach, und das Hydrat schwillt zu seinem

mehrfachen Volumen auf, indem sich essigsäure Kalkerde und Holzgeist bilden; es ist jedoch sehr schwierig, ihn vollständig zu zersetzen. Er löst verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele auf; die letzteren werden durch geringen Wasserzusatz wieder gefällt. Er löst Harze auf, und diese ziehen ihn selbst aus der Lösung in Wasser aus und werden damit flüssig. Caoutchouc löst er nicht auf. DUMAS und PELIGOT fanden ihn zusammengesetzt aus 49,2 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 42,5 Sauerstoff; aus der Formel $C^{60}H^{60}O^3$, d. h. $C^2H^3O + C^4H^3O^3 = 934,100$ werden durch Rechnung erhalten: 49,15 Kohlenstoff, 8,03 Wasserstoff und 42,82 Sauerstoff; 34,4 Methyloxyd sind mit 68,9 Essigsäure verbunden.

Ameisensaures Methyloxyd, Ameisenholzäther, $C^2H^3O + C^2H^3O^3$, Benzoësaures Methyloxyd, Benzoëholzäther, $C^2H^3O + C^{14}H^5O^3$, Schleimsaures Methyloxyd, Schleimholzäther, $C^2H^3O + C^6H^3O^7$. Methyloxyd-Sulfocarbonat, $C^2H^3O\overset{''}{C} + \overset{''}{H}C$ Methylchlorür C^2H^3Cl u. s. w.

Formal, dem Acetal entsprechend, und wie dieses durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, hier auf Holzalkohol, dort auf Weinalkohol, erhalten, ist basisch ameisensaures Methyloxyd, $3(C^2H^3O) + C^2HO^3$.

Aloë. Aloë.

(Aloë lucida. Glänzende Aloë.)

[Verschiedene Species von Aloë. Liliaceae - Aloënae.]

Eine Masse in unregelmässigen, eckigen, am Rande durchscheinenden Stücken von verschiedener Grösse, auf dem Bruche glänzend von einer aus dem Grünlichen ins Röthlichbraune übergehenden Farbe, zerrieben gelb, von sehr bitterem Geschmacke, in der Kälte zerreiblich, in der Wärme weich. In Wasser wird sie, mit Zurücklassung der beigemischten fremdartigen Substanzen, mit trüber Auflösung, in Weingeist mit klarer Auflösung gelöst. Es ist der verhärtete Saft der Blätter von verschiedenen Aloëarten, die im südlichen Afrika einheimisch sind, z. B. von *Al. soccotrina*, *purpurascens*, *spicata* u. s. w., denn über die Arten steht noch nichts gehörig fest.

Die Aloë kommt wahrscheinlich von mehreren schönen Pflanzen heisser Länder, welche zur Gattung Aloë, aus *Hexandria Monogynia* und der Familie der *Liliaceae* DE C., gehören, deren Vaterland Afrika und besonders das Vorgebirge der guten Hoffnung ist, wo sie ganze Berge bedecken und von wo sie nach Ost- und Westindien verpflanzt worden sind. Besonders genannt werden als Mutterpflanzen *Aloë spicata*, die aber nur sehr unvollkommen bekannt ist; *Aloë vulgaris* DE C. und *A. soccotrina* HAW. DE C., von welchen letztern wir kurz die Hauptkennzeichen angeben nach NEES v. ESENBECK und EBERMAIER'S Handbuche.

Aloë vulgaris DE C.

A. perfoliata Var. L. *A. barbadensis* HAW.

Abbild. Pl. med. 50. G. u. v. SCHL. 288.

Die Wurzel besteht aus zahlreichen, starken, gelblichen Wurzelfasern, die hier und da auch aus dem Stamme hervorbrechen. Der aufrechte, aber einfache und gewöhnlich gekrümmte Stamm der ältern Pflanze wird mehrere Fuss

hoch; die Blätter umfassen den Stamm ringsum an der Spitze (*caulis perfoliatus*), stehen horizontal, in der Jugend mehr aufrecht, über 2 Fuss lang, am Grunde gegen 3 Zoll breit, langzugespitzt, etwas rinnenförmig, blassgrün, mit weissem Reife bedeckt, zuweilen weiss gefleckt, am Rande mit kurzen, weissen, an der Spitze röthlichen Zähnen besetzt. Der 2—3 Fuss hohe Blüthenschaft erhebt sich aus der Mitte der Blätter. Die Blumen in Trauben auf kurzen Blumenstielen, walzenförmig, gelb mit dunklern Streifen.

Aloë succotrina. DEC.

A. perfoliata Var. L.

Abbild. Pl. med. 54. G. u. v. SCHL. 287.

Vaterland: Insel Succotara und Vorgebirge der guten Hoffnung. Von der vorigen verschieden durch den dichotomisch getheilten Stamm, kleinere, mehr flache Blätter von dichter Substanz, am Rande weissknorpelig, dicht, mit weissen scharfen Sägezähnen besetzt. Die Deckblättchen am Blüthenschafter breiter und stumpfer, die Blumenstiele länger; die Blume hochroth. — Die Blätter werden beim Verwelken violett-röthlich und enthalten mehr und bitterern Aloësaft.

Aloë purpurascens HAWORTH (HAYNE'S Getr. Darst. XIV. 1846. Taf. 23) ist nach KLOTZSCH vorzugsweise auf dem Kap einheimisch und wird von ihm deswegen als die eigentliche Mutterpflanze der Succotrin-Aloë bezeichnet, weil diese gegenwärtig fast nur vom Vorgebirge der guten Hoffnung zu uns gelangt. Die Aloë succotrina L. unterscheidet sich davon lediglich durch genagt-zähne Deckschuppen.

Nach MURRAY enthält nicht das ganze Blatt die Eigenschaften des eingedickten Saftes; das Innere besteht aus einem unwirksamen schleimigen Marke, und der bittere Saft ist blos in den mehr oder weniger zahlreichen Gefässen enthalten, welche in gleicher Richtung und der Länge nach unter der Oberhaut liegen. Es würde also unzweckmässig sein, zur Gewinnung des Saftes die ganzen Blätter zu zerstampfen. Auf dem Vorgebirge der guten Hoffnung schneidet man daher blos die Blätter an ihrem Grunde ab und legt sie dergestalt in Haufen über einander, dass die untern Blätter zu Aufnahme- und Ablaufrihren des von den obern Blättern herabträufelnden Saftes dienen. Auf Jamaika und Barbados stellt man die Blätter mit dem abgeschnittenen Theile nach unten in Fässer, welche man auf diese Weise damit anfüllt und auf deren Boden sich der Saft sammelt. Zuletzt drückt man jedoch die Blätter schwach mit den Händen aus, und wahrscheinlich bringt schon der auf diese Weise nicht so rein erhaltene Saft eine Verschiedenheit in der Güte des Products hervor. Auch thut man auf Jamaika die in Stücke zerschnittenen Aloëblätter in kleine Körbe oder in Leinwand und taucht sie 40 Minuten lang in kochendes Wasser, hierauf zieht man sie heraus und verfährt ebenso mit den übrigen. Dieses setzt man so lange fort, bis die Flüssigkeit genug Saft zu enthalten scheint. Diesen lässt man erkalten, sich setzen und klärt ihn ab.

Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Saft bedarf keines sehr langen Abdunstens; man lässt denselben entweder in nicht sehr tiefen hölzernen Gefässen an der freien Luft verdunsten — und die dadurch gewonnene Aloë ist die schönste — oder häufig dampft man den Saft über dem Feuer ab, bis derselbe Fäden zieht, die fest und zerbrechlich werden. Dann giesst man ihn in die Gefässe, in welchen er auch nach dem Erkalten verschickt wird.

Ob nun die verschiedenen im Handel vorkommenden Aloësorten von wirklich verschiedenen Pflanzen (*A. mitraeformis*. *A. arborescens*. G. u. v. SCHL. 289. 290) herkommen, oder ob, wie GIMOURT behauptet, die Verschiedenheit der Sorten von der verschiedenen Bereitungsweise abhängt, und dass in jedem

Lande, wo die Aloë bereitet wird, durch Anwendung des reinsten Saftes der dort gebauten Pflanzen die reinste (sokotrinische) Aloë erhalten werde, und dass man, um nicht den Rückstand dieses Saftes verloren zu geben, aus diesem noch Aloë bereitet, welche nach dem Grade ihrer Unreinheit den Namen Leber- oder Rossaloë erhält, lässt sich nicht mit Gewissheit entscheiden, doch scheinen die weiter unten anzuführende chemische Verschiedenheit der Aloësorten und auch die Angaben von JOBST (BUCHN. Repert. XLIX. 1834. 439) diese Meinung GUIBOURR'S zu bestätigen.

Im Handel unterscheidet man vorzüglich 3 Sorten:

1) Die sokotrinische Aloë (*Aloë socotrina*), welche ihren Namen von der erwähnten Insel Sokotarah erhalten hat. Diese Aloë besteht aus grossen braunrothen Massen, welche in dünnen Stücken wie Spiessglanzglas fast purpurroth durchscheinend, in grössern Stücken nur an den Kanten durchscheinend sind. Sie ist glänzend, von Glasglanz, leicht, auf dem Bruche muschlig, von safrangelbem Striche, welche Farbe auch das Pulver hat, leicht zerbrechlich und zerreiblich, von einem der Myrrhe etwas ähnlichen aromatischen Geruche und einem in hohem Grade rein bitterm, lange anhaltenden Geschmacke. Die beste Sorte kommt in Kürbisschalen vor, ihr Hauptkennzeichen ist, dass sie sich in Weingeist ohne Rückstand auflöst. Diese feinste Sorte kommt nur noch selten, bisweilen als cap'sche Aloë (*Aloë capensis*) vor.

Ehedem hat man wohl noch die glänzende Aloë (*Aloë lucida*) unterschieden. Dieser Saft tröpfelte aus den in die Blätter der Pflanze gemachten Einschnitten, er trocknete auf den Blättern selbst ein und hatte die Gestalt kleiner, rother, durchscheinender Tropfen. Auch diese kommt nicht mehr im Handel vor und wird durch die sokotrinische ersetzt.

Die Aloë ist in Weingeiste und heissem Wasser auflöslich. Die heisse wässrige Auflösung bildet eine durchsichtige, dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich aber beim Erkalten trübt und ein gelbbraunes, durchsichtiges Harz fallen lässt, welches nur mässig bitter schmeckt, auch weniger purgirend wirkt und sich völlig wie ein Harz verhält. Der im Wasser aufgelöst gebliebene Stoff ist sehr bitter, nach dem Abdampfen zur Trockne völlig wieder auflöslich, sowohl in Wasser als in absolutem Alkohol, nicht aber in Aether.

Nach TROMMSDORFF (J. d. Ph. XIV. 4. S. 27) besteht die Sokotrialoë aus 74,4 bitterm Seifenstoffe, 25 Harz, 0,6 Holzfaser und einer Spur Gallussäure.

Diesen in Wasser und Weingeist gleich auflöslichen Seifen- oder Extractivstoff hielt PFAFF, bei aller seiner Aehnlichkeit mit andern Arten des Extractivstoffs, doch für so eigenthümlich, dass er ihn mit dem besondern Namen Aloëstoff bezeichnete. Derselbe lässt sich durch Ausziehen der Aloë mit kaltem destillirten Wasser leicht darstellen. Er hat folgende Eigenschaften: im trocknen Zustande ist er braunroth, in dünnen Schichten durchscheinend, von sehr bitterm Geschmacke und einem schwachen, eigenthümlichen, dem Safran etwas ähnlichen Geruche. Zerrieben stellt er ein gelbes Pulver dar. Er ist in Wasser wie in Alkohol vollkommen auflöslich, doch löst er sich in letzterm langsamer und in verhältnissmässig geringerer Menge auf. Beide Auflösungen sind vollkommen durchsichtig und dunkel goldgelb gefärbt; durch das Stehen an der Luft verändert sich die Farbe der wässrigen Auflösung, welche beim Schütteln schäumt, etwas ins Dunkelbräunliche, doch ohne dass sich etwas absetzt. In Aether ist er unauflöslich. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht, sondern theilt vielmehr dem gerötheten Papiere eine bläulichgrüne Tinte mit. Bei der trocknen Destillation giebt der Aloëstoff eine empyreumatische Säure, mit Ammoniak nicht vollkommen gesättigt, so wie ein dickes Oel von einem scharfen und beissenden Geschmacke ohne alle Bitterkeit, und es bleibt eine lockere

voluminöse Kohle zurück, die sich leicht einäschern lässt und eine Spur von kohlen-saurem Kali zurücklässt.

Erhitzt man den Aloëstoff mit 8 Theilen Salpetersäure, dampft ihn zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt ein dunkelgelbes, sehr bitteres Pulver, welches einer grossen Menge Wasser eine schöne Purpurfarbe mittheilt, auf einer Karte mittelst einer Kohle erhitzt verpufft und dabei einen purpurnen Dampf, der die Kohle purpurn färbt, entwickelt, und welches mit Kali eine purpurne verpuffende Verbindung giebt. Diese gelbe Substanz wurde von LIEBIG (Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. 1826. XIII. 494) für Kohlenstickstoffsäure erklärt, mit einer eigenthümlichen harzigen Substanz verbunden. Nach ausführlichen Versuchen von SCHUNK (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1844. XXXIX. 4.) und von BOUTIN (BERZELIUS's Jahresber. XXI. 390) werden durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë verschiedene neue Producte, nämlich mehrere Säuren gebildet.

TROMMSDORFF nimmt ausser dem Aloëstoffe und Aloëharze noch eine Spur Gallussäure als Bestandtheil der Aloë an, weil die Aloëauflösung das Lackmuspapier roth und die Eisenaufösungen dunkel färbt, ohne jedoch die Gallerte niederzuschlagen. PFAFF stimmt dem aber nicht bei, weil bei ihm (auch bei mir) das Rothfärben des Lackmuspapiers sich nicht zeigte und die Farbe, welche die Gallussäure in oxydirten Eisenaufösungen hervorbringt, ganz verschieden ist von derjenigen, welche der Aloëaufguss bewirkt.

MEISSNER (TROMMSD. N. J. VI. 4. 296) glaubte eine Pflanzenbase aus der Aloë ausgeschieden zu haben und nannte dieselbe Aloëine; ist nun auch der Aloëstoff wahrscheinlich gegen das negative Harz in der Aloë basisch, so kann er doch nicht zu den Pflanzenbasen gezählt werden. Auch WINKLER (GEIG. Magaz. März 1826. S. 274) sieht die Aloë als ein neutrales Pflanzensalz an.

2) Leberaloë (*Aloë hepatica*). Die beste Sorte dieser Aloë kommt in Kürbisschalen vor. Diese ist auf der Oberfläche schwarzbraun, zeigt auf dem frischen Bruche, der eben ist, eine dunkle leberbraune Farbe, ist dunkler als die Sokotrialoë, nicht so glänzend, weniger durchscheinend, trocken und fest, von widrigem starken Geruche und ekelhaft bitterm Geschmacke. Es giebt von der Leberaloë mehrere Sorten, die in Leder oder in mit Leder überzogenen Kisten verpackt sind und sich der Sokotrialoë mehr oder weniger nähern. Aber auch die beste Aloë hepatica, wie sie jetzt im Handel als feinste Sorte zu höherem Preise als die Succotrin-Aloë ausbezogen wird, steht dieser nach wegen ihres nicht unbedeutenden Gehalts an Eiweiss. Eine sehr geringe Sorte, in Fässern verpackt, aus Barbados oder auch vom Vorgebirge der guten Hoffnung kommend, ist mehrentheils weich und klebrig, hat einen noch widrigeren Geruch und Geschmack.

Im Wesentlichen verhält sich die Leberaloë wie die Sokotrialoë. Das Wasser löste in TROMMSDORFF's Versuchen von 46 Unzen 43 Unzen auf, die alle Eigenschaften des Aloëstoffes zeigten; die übrigen 3 Unzen aber verhielten sich nicht als reines Harz, sondern es blieben bei der Behandlung mit Alkohol 2 Unzen zurück, die sich ganz wie Eiweissstoff verhielten. Dieser Analyse zufolge bestehen 100 Leberaloë aus 84,25 bitterm Seifenstoff (Aloëstoff), 6,25 Harz, 12,50 Eiweissstoff mit einer Spur von Gallussäure (?).

Der bedeutende Gehalt an Eiweissstoff scheint zu beweisen, dass die Leberaloë durch Auspressen der Blätter erhalten werde, wobei sich der allgemein in den Blättern enthaltene Eiweissstoff beimische. Nach BOULLON LAGRANGE und VOGEL sind die Bestandtheile: Harz 42; Aloëbitter 52; geronnener Eiweissstoff 6. Aeltere Analysen von LEVIS und BOULDUÉ weichen noch mehr ab und geben in der Leberaloë mehr Harz (nämlich $\frac{1}{3}$) als in der sokotrinischen (nämlich $\frac{1}{4}$)

an und gar keinen Eiweissstoff. Wahrscheinlich giebt auch die verschiedene Bereitungsart nicht ein stets gleiches Product.

3) Die Rossaloë (*Aloe caballina*). Sie ist die allerschlechteste Sorte, beinahe schwarz, riecht und schmeckt sehr widrig und ist mit allerhand erdigen, steinigen und fremdartigen Theilen vermischt, kommt aber jetzt gar nicht mehr vor.

Die Aloë ist in kleinen Gaben ein die Thätigkeit des Magens erregendes, die Verdauung beförderndes, in grössern Gaben ein hitziges Purgirmittel, welches nicht für alle Naturen passt. Sie kommt zu mehreren Pillenmassen und Tincturen, dient auch zur Bereitung des Extracts; äusserlich wird sie gleichfalls angewendet.

Alumen. *Alaun.*

(Sulphas aluminico-kalicus cum aqua.)

Ein Salz in weissen krystallinischen, etwas durchscheinenden Stücken, von einem süsslich herben Geschmacke, in sechszehn bis zwanzig Theilen kalten und in der gleichen Menge heissen Wassers löslich, an der Luft ein wenig zerfallend. Es besteht aus schwefelsaurer Thonerde, schwefelsaurem Kali und Wasser. Der Alaun, welcher statt des Kali's Ammoniak enthält, werde verworfen. Wird in eigenen Werkstätten aus Alaunerzen bereitet. Er sei nicht gar zu sehr durch Eisen verunreinigt.

Der Alaun ist nach PLINIUS schon den Alten bekannt gewesen. Schon früh haben die Alaunwerke von Mocca in Syrien (Edessa in Mesopotamien) geblüht, daher Alaun von Mocca genannt, was aber auch nach Andern von dem italienischen Worte Mocca (Felsen-Alaunstein) abgeleitet werden kann. Im Jahre 1192 gab es bereits Alaunwerke auf der Insel Ischia und 1248 zu Agnano im Neapolitanischen. Das berühmte Alaunwerk zu Tolfa ist im Jahre 1458 von GIOVANNI DI CASTRO angelegt, der diese Art der Alaunbereitung im Oriente kennen gelernt haben soll. Um das Jahr 1544 haben schon mehrere Alaunfabriken in Deutschland bestanden, wie die zu Schwemsal bei Düben.

Der Alaun kommt zwar auch natürlich vor, jedoch nur in sehr geringer Menge; aufgelöst findet er sich in wenigen mineralischen Quellen und einigen Seen in Toscana; ausgewittert kommt er vor in der Nähe von Vulkanen, in der Gegend von Neapel, z. B. am Cap Miseno und in Solfatara, auf der Insel Milo im mittelländischen Meere, auch in Südamerika, wo nämlich die Bedingungen zu seiner Entstehung von der Natur geboten sind, wie sie bei der Alaunfabrikation künstlich herbeigeführt werden.

Der wichtigste Bestandtheil zur Bildung des Alauns ist schwefelsaure Thonerde, die ein leicht lösliches, nur sehr schwierig krystallisirbares Salz ist, welches aber mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak ein sehr leicht krystallisirbares Doppelsalz, den Alaun, bildet. Die hierzu nöthige schwefelsaure Thonerde wird im Allgemeinen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Thonerde oder thonerdehaltige Mineralien, bei Gegenwart von Luft und Wasser, erhalten, indem sich nämlich hierbei die schweflige Säure in schwefelsaure verwandelt. Man lässt die beim Rösten von Schwefelmetallen entweichende schweflige Säure auf geeignete thonerdehaltige Mineralien, wie Thonschiefer, ein-

wirken, oder es wird Braun- oder Steinkohle, die Schwefeleisen und Thonerde enthält, für sich oder mit Reisholz in Haufen geschichtet, welche man anzündet und langsam verbrennen lässt. Durch die Verbrennung entstehen schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaure Thonerde, welche letztere nach und nach in schwefelsaure Thonerde übergeht. Die sogenannte Alaunerde, ein Mineral, welches sehr reich an Thonerde ist und ausserdem Schwefel, zum Theil an Eisen gebunden, ferner schon fertig gebildete schwefelsaure Salze, wie schwefelsaures Eisenoxydul, Thonerde, Kalk und Kali nebst Bitumen enthält, wird entweder, nach ihrer Beschaffenheit, für sich befeuchtet und längere Zeit der Luft ausgesetzt, wo dann Alaun in feinen, wolligen Vegetationen auf der Oberfläche auswittert, oder sie wird, nöthigenfalls noch mit Reisholz geschichtet, angezündet und langsam fortbrennen gelassen, bis alles Bitumen zerstört ist.

Die auf die eine oder die andere Weise durch Auslaugen gewonnene Auflösung enthält hauptsächlich schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxydul. Die Scheidung beider Salze geschieht durch Krystallisation, wobei der Eisenvitriol grösstentheils ausscheidet, die schwefelsaure Thonerde aber aufgelöst bleibt. Man setzt nun eine in der Siedhitze gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kali oder von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, wodurch nach wenigen Augenblicken ein sehr häufiger krystallinischer Niederschlag, Alaunmehl, erzeugt wird, und die ganze Flüssigkeit scheint zu gerinnen, weil das neu entstandene Doppelsalz eine grosse Menge Krystallwasser bindet. Man wendet auch wohl statt des schwefelsauren Kali's Chlorkalium an, ohne Verlust an Thonerde, als leicht lösliches Chloraluminium, aber nur bei solchen Laugen, die viel schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd enthalten, indem dann die zerfliesslichen Chlorverbindungen des Eisens entstehen und in der Mutterlauge aufgelöst bleiben. Das niedergefallene Alaunmehl wird mit Wasser abgewaschen, welches wieder weiter benutzt wird, dann in kochendem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst und diese Auflösung in hölzerne Gefässe gegossen, welche sich auseinandernehmen lassen und in denen sie beim Erkalten beinahe ganz erstarrt. Nach Beendigung der Krystallisation werden die Reife abgeschlagen, die Dauben auseinandergenommen und die krystallinische Masse in den Handel gebracht.

Nach andern Methoden wird die schwefelsaure Thonerde durch directe Verbindung dargestellt, indem man vollkommen kalkfreien Thon in Schwefelsäure auflöst. Der Thon wird schwach geglüht, aufs Feinste gemahlen, mit Schwefelsäure bis auf $71,25-400^{\circ} \text{C.} = 57-80^{\circ} \text{R.}$ erhitzt und 3 bis 4 Tage lang unter beständigem Umrühren bei dieser Temperatur erhalten. Die Masse wird nach und nach zu einem gleichförmigen Brei, den man nach einigen Tagen aus dem Ofen herausnimmt und einige Wochen oder Monate an einem warmen Orte liegen lässt. Die Masse wird sodann ausgelaugt und mit dieser Lauge wie vorhin verfahren, d. h. sie wird durch Kali- oder Ammoniaksalze in Alaun verwandelt.

Hiervon ganz verschieden ist die Fabrikation des römischen Alauns aus dem Alaunsteinen und aus der alauhaltigen Lava zu Solfatara. Hier wird die verwitterte alauhaltige Lava in bleiernen, bis an den Rand in die $+ 40^{\circ} \text{C.} = 32^{\circ} \text{R.}$ warme Erde eingegrabenen Kesseln mit Wasser digerirt, die gewonnene Auflösung durch Ruhe geklärt und dann zur Krystallisation abgedampft. Der Alaunstein enthält alle Bestandtheile des Alauns, aber in andern Verhältnissen und gemengt mit Kieselerde und andern fremdartigen Stoffen; er kann betrachtet werden als ein mit Thonerdehydrat verbundener Alaun; er enthält, wie er in Tolfa, in Ungarn, im Mont d'Or vorkommt, ausnehmend wechselnde Mengen von Thonerdehydrat und ausserdem noch über die Hälfte Kieselerde, wahrscheinlich als Thonerdesilicat. Bei der Darstellung des Alauns aus dem Alaunsteinen wird dieses Mineral in kleine Stücke zerschlagen und entweder in Haufen, wie in Ci-

vita-Vecchia, oder in besondern Oefen, wie in Tolfa, schwach geglüht; die Rö-
stung wird beendigt, sobald sich schweflige Säure zu entwickeln anfängt. Die
geglühten Alaunsteine werden in Haufen mit Wasser befeuchtet erhalten, wobei
sie nach einiger Zeit ihren Zusammenhang verlieren und eine weiche, teigartige
Beschaffenheit annehmen. In diesem Zeitpunkte werden sie in bleiernen Pfän-
nen ausgekocht, die Lauge in gelinder Wärme abgedampft und zuletzt in höl-
zernen Gefässen krystallisirt. Da die Alaunlauge stets mit überschüssiger Thonerde
in Berührung ist, so nimmt sie davon eine gewisse Quantität auf; sie liefert theils
kubischen, theils octaëdrischen Alaun. Es ist nicht bekannt, unter welchen Um-
ständen sich der kubische Alaun bildet, der auch beim Umkrystallisiren seine
Form beibehält, auch ist seine Zusammensetzung noch nicht genügend ausge-
mittelt. Wenn nach D'ARCEY eine gesättigte Auflösung des kubischen Alauns
über $+ 40^{\circ} \text{C.} = 32^{\circ} \text{R.}$ erhitzt wird, so wird sie trübe, es schlägt sich basi-
sches schwefelsaures Thonerdekali nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit
giebt jetzt octaëdrische Krystalle. Nach Andern giebt nur die kalt bereitete Auf-
lösung des kubischen Alauns beim Verdunsten an der Luft wieder Würfel, in
der Wärme immer Octaëder. Wenn man eine Auflösung des gewöhnlichen
octaëdrischen Alauns kalt mit Thonerdehydrat macerirt, so löst sich eine be-
trächtliche Menge davon auf, und beim Abdunsten an der Luft erhält man ku-
bische Alaunkrystalle, welche mit gleichzeitig ausscheidender basisch schwefel-
saurer Thonerde umgeben sind. Die Auflösung dieser Krystalle reagirt aber
sauer und besitzt alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Alaunlösung.

Der Alaun bildet, wie er gewöhnlich im Handel vorkommt, grössere, aus
Octaëdern bestehende krystallinische Massen, ist weiss, beinahe durchsichtig,
von muschligem, glasigem Bruche, von einem erst süssen, hintennach herben,
zusammenziehenden Geschmacke. Er löst sich in 48,363 Th. kalten und 0,75
kochend heissen Wassers auf. In Alkohol ist er ganz unlöslich. An der Luft
wird er durch eine schwache Verwitterung an seiner Oberfläche mehlig. Der
Natronalaun, der in verschiedenen Gegenden Englands fabrikmässig bereitet
wird, verwittert gänzlich und zerfällt zu einem Mehle. Einem gelinden Hitz-
grade ausgesetzt, schmilzt er in seinem Krystallwasser, schwillt auf und verwan-
delt sich in eine weisse erdige Masse (gebrannter Alaun). Beim Glühen mit
Kohle oder mit solchen Substanzen, die sich in der Hitze verkohlen, wie Mehl,
Zucker, giebt der Kalialaun ein schwarzes, kohliges Pulver, das sich an der Luft
von selbst entzündet, HOMBERG's Pyrophor. Es ist ein höchst fein zertheiltes Gemenge
von Kohle, Thonerde und Schwefelkalium, dessen Entzündlichkeit bedingt ist
durch die höchst feine Zertheilung des Schwefelkaliums, welches in diesem Zu-
stande das in der Luft stets vorhandene Wassergas mit grosser Heftigkeit con-
densirt, wodurch bis zur Entzündung des Gemenges gesteigerte Hitze entsteht.

Der Alaun ist, wie bereits erwähnt, ein Doppelsalz, aus schwefelsaurer
Thonerde mit schwefelsaurem Kali, Natron oder Ammoniak mit Krystallwasser.
Der Kalialaun ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}}^3 + 2,4\overset{\cdot\cdot}{\text{H}} = 5936,420$; der Natronalaun $\overset{\cdot\cdot}{\text{Na}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}} + 2,1\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$
 $= 5737,402$; der Ammoniak- oder richtiger Ammoniumoxydalaun $\overset{\cdot\cdot}{\text{NH}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{S}} + 23\overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$
 $= 5560,978$.

Die procentliche Zusammensetzung dieser Doppelsalze ist:

	Kalialaun	Natronalaun	Ammoniakalaun
Kali	9,937	Natron 6,813	Ammoniak 3,857
Thonerde . .	40,820	44,496	44,551
Schwefelsäure	33,769	34,940	36,049
Wasser . . .	45,474	47,051	48,543
	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>	<u>100,000</u>

Von diesen ist nur der Kalialaun officinell, und zur Bereitung des gebrannten Alauns geeignet. Die Thonerde ist durch ihren grossen Gehalt an Sauerstoff, 46,7 Proc., nur eine schwache Base, welche daher die Acidität der mächtigen Schwefelsäure nicht gänzlich aufzuheben vermag, daher die schwefelsaure Thonerde, obgleich nach stöchiometrischen Gesetzen ein neutrales Salz, eine stark saure Reaction zeigt. Diese Eigenschaft überträgt sie auch auf das Doppelsalz, den Alaun, welcher ebenfalls deutlich sauer reagirt.

Der römische Alaun bildet krystallinische Massen, die mit einem blassrothen Staube bedeckt sind, welcher aus basisch schwefelsaurer Thonerde mit Kaligehalt und Eisenoxyd besteht. Die Krystalle sind klein, häufig sehr scharf ausgebildet und mit dem nur unvollkommen durchs Waschen entfernten Schlamme bedeckt. Die Krystalle sind Würfel, sehr häufig jedoch auch kleine, ziemlich regelmässige Octaëder; meistens findet man unter grossen Mengen octaëdrischen Alauns kleine Quantitäten von diesem kubischen. Die äussere Reschaffenheit des römischen Alauns beweist, dass er nicht durch Abkühlung, sondern durch langsame Verdunstung in der Wärme in einer durch einen Schlamm getrübten Flüssigkeit krystallisirt ist. Dieser römische Alaun ist frei von Eisenoxydul und Oxyd, was ihm Vorzüge in der Schönfärberei giebt. Es kommt jedoch jetzt sehr häufig auch deutscher eisenfreier Alaun vor, weil sich der geringe Eisengehalt des gewöhnlichen Alauns durch zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen entfernen lässt.

Das auf der Insel Milo vorkommende natürliche krystallisirte Thonerdesalz besteht nach einer Analyse von HARTWALL aus 0,26 Kali, 4,43 Natron, 44,98 Thonerde, 40,34 Schwefelsäure, 0,40 Salzsäure, 0,85 Kalkerde, 4,43 Kieselerde, Spuren von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Ammoniak und 40,94 Wasser.

Als Verunreinigung des Alauns kommt wohl nur Eisen vor, welches am besten durch Blutlaugensalz entdeckt wird. Ein Tropfen davon bringt in der Auflösung von gewöhnlichem deutschen Alaun entweder sogleich oder nach kurzer Zeit eine blaue Färbung hervor, in dem römischen erst nach 2—3 Stunden, und in dem gereinigten wird kaum nach 12 Stunden eine blaue Färbung bemerkbar. Kupfer, welches nur durch kupferne Geschirre in den Alaun gekommen sein kann, giebt mit Aetzammoniak eine bläuliche, mit Blutlaugensalz eine blutrothe Färbung. Zinn, ebenfalls aus den Geschirren, wird durch Goldsolution erkannt, welche damit Cassius's Goldpurpur erzeugt. Reiner Alaun wird durch Aetzkali zuerst gefällt, dann aber im Ueberschusse zugesetzt völlig klar aufgelöst, ohne dass sich in der Ruhe Flocken abscheiden.

Der Alaun wird innerlich als adstringirendes, äusserlich als blutstillendes Mittel, auch zur Bereitung von Molken (20—30 Gran auf ein Pfund Milch) gebraucht. Zersetzt wird der Alaun durch die Alkalien und alkalischen Erden, wie Kali, Natron, Magnesia, Kalkwasser, auch durch viele Salze, wie Quecksilbersalze, essigsäures Bleioxyd, Salpeter, Salmiak u. s. w.

Sehr ausgedehnt ist die technische Anwendung des Alauns und anderer Thonerdesalze in der Färberei als Beizmittel. Für manche Farben darf hierzu die Thonerde nur an schwächere organische Säuren gebunden sein, und eine sehr gebräuchliche Beize wird durch Vermischung von gleichen Theilen Alaun und Bleizucker dargestellt, wodurch auflöslliche essigsäure Thonerde und unlöslliches schwefelsäures Bleioxyd entstehen, wobei jedoch ein Theil Alaun unzersetzt bleibt, denn stöchiometrisch erfordern 100 Th. Alaun 160 Th. Bleizucker zur vollständigen Zersetzung. Da es bei der Beize hauptsächlich auf die Thonerde ankommt, so wird jetzt namentlich auf dem Alaunwerke zu Schwemsal bei Düben dreibasische schwefelsäure Thonerde bereitet, ein Salz, welches natürlich vorkommend, bei Newhaven und Halle gefunden und von STROMEYER analysirt

worden ist, $\overset{\text{II}}{\text{Al}}\overset{\text{III}}{\text{S}} + 9\overset{\text{H}}{\text{O}}$, welches als ein weisses Pulver sich niederschlägt, wenn schwefelsaure Thonerde durch Aetzammoniak gefällt wird, welches aber zu Schwefelsäure krystallisirt dargestellt wird. Dasselbe krystallisirt aus der concentrirten Lauge nur im Winter, bei einer Temperatur unter $+ 3^{\circ}$ R. Im frischen Zustande ist dieses Aluminat wasserklar, $\overset{\text{II}}{\text{Al}}\overset{\text{III}}{\text{S}} + 27\overset{\text{H}}{\text{O}}$, und besteht aus 12,39 Thonerde, 29,0 Schwefelsäure und 58,61 Wasser. Es verliert an der Luft bei $+ 8^{\circ}$ R., unter Wasser bei $12\frac{1}{2}^{\circ}$ R. $\frac{1}{5}$ seines Wassergehalts, wird undurchsichtig, weiss und ist dann weich und knetbar, wird aber allmählig wieder fest, ohne seine ursprüngliche Form zu verändern; es ist $\overset{\text{II}}{\text{Al}}\overset{\text{III}}{\text{S}} + 48\overset{\text{H}}{\text{O}}$, und besteht aus 45,40 Thonerde, 36,05 Schwefelsäure und 48,55 Wasser. Das rohe Aluminat ist in Rhomboëdern, das raffinirte, d. h. umkrystallisirte, in sechsseitigen Pyramiden krystallisirt; das erstere Salz ist noch durch etwa 2 Proc. Eisenvitriol verunreinigt, von dem das raffinirte nur noch Spuren enthält. Die Benutzung der Thonerdesalze als Beizmittel ist bedingt durch die grosse Neigung der Thonerde, sich mit Farbstoffen und auch andern organischen Substanzen zu verbinden. Wird Alaun in einem Aufgusse von Campecheholz aufgelöst, so fällt auf den Zusatz von kohlensaurem Alkali die Thonerde mit dem Farbstoffe verbunden nieder und die überstehende Flüssigkeit ist jetzt farblos. In China wird, um das durch einen feinen Schlamm getrübe Wasser des gelben Flusses in kurzer Zeit klar zu machen, etwas fein gepulverter Alaun hineingemischt. Die Pariser Wäscherinnen bedienen sich desselben Hilfsmittels, um das nach starkem Regen trübe gewordene Seiewasser zu klären. Da der Alaun nicht gerade schädlich und $\frac{1}{10000}$ oder noch weniger hinreichend ist, so kann man ohne Bedenken davon Gebrauch machen, um trübes Fluss- oder Brunnenwasser zu klären; in sehr kurzer Zeit sieht man die trübende Substanz in Flocken gerinnen und sich abscheiden.

Alumen ustum. Gebrannter Alaun.

Alaun werde in einem irdenen, nicht glasirten, hinreichend geräumigen Topfe gebrannt, bis er fast ganz in eine leichte schwammige Masse übergegangen ist, welche von der festen Masse abgesondert an einem trocknen Orte aufbewahrt werde.

Er sei weiss und zum grössten Theile in Wasser löslich.

Wenn der krystallisirte Alaun in die Hitze kommt, so zerfliesst er anfangs in seinem Krystallwasser, dann wird er wieder trocken und schwillt jetzt durch die entweichenden Wasserdämpfe stark auf, so dass er leicht aus dem Topfe übersteigt. Man muss daher, um dieses zu verhüten, eine nicht zu grosse Menge Alaun in den Topf bringen, sondern wenn die erste Portion ihres Krystallwassers beraubt und in die leichte schwammige Masse verwandelt ist, diese herausnehmen und eine neue Portion hineinbringen, womit man so lange fortfährt, bis die gehörige Menge bereitet ist. Lässt man dagegen den Alaun übersteigen und auf den den Topf umgebenden glühenden Kohlen liegen und ausglühen, so wird ein ganz fehlerhaftes Präparat erhalten. Die Schwefelsäure des Alauns wird nämlich ihres Sauerstoffs beraubt und der Schwefel derselben bildet nun mit den gleichfalls reducirten metallischen Radicalen der Alaunerde und des Kali's Schwefelverbindungen, aus welchen der Schwefel wegbrennt, so dass fast nichts als Alaunerde erhalten wird, indem das Aluminium statt des Schwe-

fels wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aber auch durch ein starkes anhaltendes Glühen kann das Präparat leiden; die an die Thonerde gebundene Schwefelsäure zerfällt nämlich in Sauerstoff und schweflige Säure, welche beide gasförmig entweichen, und es bleibt nur die Thonerde mit schwefelsaurem Kali zurück, so dass Wasser nur wenig davon auflöst. Jedoch ist auch ein frisch, wengleich nicht zu stark gebrannter Alaun geschmacklos und in Wasser unauflöslich, wovon aber die Ursache nur in der durch die Hitze stark vermehrten Cohäsion der Theile zu suchen ist; lässt man ihn einige Zeit an der Luft liegen, so erhält er Geschmack und Auflöslichkeit wieder. Es ist also nur ein solcher gebrannter Alaun verwerflich, welcher auch noch nach längerem Liegen sich unauflöslich zeigt; ein geringer Rückstand, in dem ein geringer Theil der Schwefelsäure auch schon bei der gewöhnlichen Glühhitze zersetzt und verflüchtigt wird, wird sich jedoch fast immer zeigen, und macht das Präparat nicht verwerflich.

Der gebrannte Alaun bildet eine weisse, leichte, schwammige, etwas bernsteinartige Masse, die an einem trocknen Orte aufbewahrt werden muss. Er ist $\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}}^3 = 3236,940$, und enthält in 100 Th. 33,74 schwefelsaures Kali und 66,29 schwefelsaure Thonerde, oder 48,23 Kali, 49,84 Thonerde und 61,93 Schwefelsäure.

Zur Bereitung des gebrannten Alauns darf nicht Ammoniakalaun angewandt werden, weil das schwefelsaure Ammoniak in der Hitze zersetzt und verflüchtigt wird, die rückständige Masse also nicht das verlangte Präparat ist.

* *Ambra grisea.* *Grauer Amber.*

Ueber den Ursprung des grauen Ambers hat man verschiedene Meinungen gehegt. Man hat ihn für ein Erdharz, für Excremente von Vögeln, für einen wachsartigen oder aus Pflanzenharzen bestehenden Körper, durch Einwirkung des Seewassers, der Luft und der Sonne verändert, angesehen, bis SWEDIAUR, in Folge der von ihm gemachten Bemerkung, dass der Amber Ueberbleibsel von Fischen, und hauptsächlich Knochen und Schnäbel von Tintenfischen, der Hauptnahrung des Pottfisches, enthalte, und weil man in den Eingeweiden des Pottfisches beträchtliche Stücke Amber gefunden hatte, die Meinung aufstellte, dass der Amber sich in dem Körper des Pottfisches erzeuge und als ein verhärtetes Excrement oder als ein Bezoar des Pottfisches zu betrachten sei. Wenn nun gleich BOUILLON-LAGRANGE und besonders VIREY (Taschenbuch für 1824. S. 4) die Ansicht geltend zu machen gesucht haben, dass der graue Amber das Product einer ähnlichen Zersetzung vorzüglich gewisser Sepien, namentlich der wohlriechenden Sepie, sei, wie diejenige, durch welche Leichname in Fettwachs verwandelt werden, und dass der so erzeugte Amber nun als Nahrungsmittel von den Cachelots verschluckt werde und den krankhaften Zustand erzeuge; so ist es doch als ausgemacht anzusehen, dass der Amber in den Pottfischen erzeugt werde, und da man ihn nur bei kranken Fischen angetroffen hat, so ist ferner als gewiss anzunehmen, dass es krankhafte Excretionen, wengleich nicht verhärtete Excremente, sind, wie SWEDIAUR glaubte. Eine dem Amber ähnliche Materie haben CHEVALLIER und LASSAIGNE in den verwesten Excrementen von *Delphinus globiceps* und *Raja Batis* gefunden. URE hat eine gleichfalls dem Amber ähnliche Substanz, die aus dem Mastdarme einer lebenden Frau gezogen worden war, analysirt; VOGEL (Schw. J. XXVI. S. 394) hat etwas Aehnliches bei der Analyse einer von einem lebenden Manne abgegangenen Concretion erhalten, und ich habe ein von einem Manne durch den After ausgeleertes Concrement von ähnlicher chemischer Beschaffenheit gefunden.

In welchen Theilen aber des Pottfisches (vergl. Cetaceum) sich der Amber erzeuge, kann nicht mit entschiedener Gewissheit angegeben werden. OKEN erklärt ihn für ein verhärtetes Gallenharz, krankhaft secernirte Galle, und für diese Meinung lassen sich die Resultate der chemischen Analyse anführen, denn der Amberstoff kommt dem Gallensteinfette (Cholesterin), dem krystallisirbaren Stoffe der menschlichen Gallensteine, noch am nächsten; sowie auch, dass die Galle der Thiere, wenn sie von den thierischen Stoffen befreit worden, mit der Zeit einen Geruch annimmt, welcher dem Moschus- oder Ambergeruche zu vergleichen ist. Nach Nachrichten, die sich auf Amber absondernde Organe beziehen, und welche DUDLEY von einem Pottwalfänger ATKINS mitgetheilt erhalten hat, liegt über den Hoden, auf der Wurzel der Ruthe, ein sackförmiger Körper, fast von der Gestalt einer Ochsenblase, nur an den Enden spitzer. Man sieht an ihm zwei Canäle, wovon der eine sich verdünnt und mitten durch die Ruthe läuft, während der andere, am entgegengesetzten Ende befindliche, von den Nieren kommt. Nach der Meinung der Herren BRANDT und RATZEBURG ist dieses Organ für die Harnblase zu halten. Bei Eröffnung desselben zeigt sich eine dunkelorangefarbene Flüssigkeit von Oelconsistenz, die noch stärker als die in ihr schwimmenden Amberkugeln riecht, und sowohl die Wände der Blase als auch des Canals, der durch die Ruthe läuft, färbt. Diese Amberkugeln werden nach ATKINS nur bei alten Thieren, namentlich nur bei Männchen, gefunden, und sind aus schaligen Lagen zusammengesetzt, wovon sich oft einige in der Blase los-trennen, eine Bildung, wie sie auch bei den Harnsteinen vorkommt. Diese Bildung und der Fundort (die Harnblase) würden auf eine Analogie des Ambers mit den Harnsteinen führen, und vielleicht gehört der zuweilen vorkommende Amber mit schaliger Absonderung zu dieser Formation. Der im untern Ende des Darmkanals oder im Mastdarne gefundene Amber möchte als eine zweite Sorte Amber (ohne schalige Absonderung) zu betrachten sein, analog den Darmsteinen (Bezoaren) und Gallensteinen, und dieser findet sich besonders bei schwachen und abgemagerten, männlichen und weiblichen Thieren. Amber ist aber auch in einem hinter dem Rachen herabhängenden Sacke gefunden worden, und diese Beobachtung, wenn sie richtig ist, liesse vielleicht, nach der Meinung der Herren BRANDT und RATZEBURG, auf eine dritte, der der Speichelsteine analoge, Modification der Amberbildung schliessen. Die Amberbildung ist also eine Krankheit der Pottwale und nicht eine der Moschus- und Bibergeilabsonderung analoge Erscheinung; den Amber findet man selbst bei erwachsenen Pottwalen nur selten, während Moschusthier und Biber ihre Stoffe stets haben.

Den grauen Amber findet man auf dem Meere, welches Afrika und das mit-tägige Asien umspült, in der Nähe von Madagaskar, an der Küste Koroman-del, bei den Molukken und um Japan, aber auch an den Küsten von Brasilien, der Antillen, theils auf dem Meere schwimmend, theils am Ufer, theils an Fel-sen hängend. Er kommt gewöhnlich in Stücken unter einem Pfunde schwer vor, man erzählt aber auch von Stücken, welche 10 bis 20, ja 100 bis 200 Pfd. gewogen haben. In FROBER'S Notizen, October 1826. S. 231, findet man Nach-richt von einer grosse Masse Amber, die auf der Insel New-Providence dadurch aufgefunden worden, dass ein Matrose sich auf einen Block, den er für einen Stein hielt, setzte, um zu schlafen, und als er wieder aufstehen wollte, seine Beinkleider angeklebt fand. Nichts ahnend kehrte er auf das Schiff zurück, wo der starke Geruch einem seiner Kameraden auffällt, welcher, da der erstere nicht gemeinschaftlich den für Ambra erkannten Block aufsuchen wollte, den-selben allein fand und ihn an den Capitain eines Kauffahrteischiffes verkaufte, von welchem er noch durch mehrere Hände gegangen und endlich in England für 2500 Pfund Sterling (86 Schillinge für die Unze) verkauft worden ist. Das

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

grösste Stück Amber ist aber das, welches, wie RUMPF erzählt, der amsterdamer orientalischen Gesellschaft gehört, 482 Pfund (2912 Unzen) gewogen und einen Werth von 416,400 holländischen Gulden gehabt hat.

Der graue Amber, aus unregelmässigen, rundlichen, aus verschiedenen Lagen gebildeten Stücken bestehend, ist eine feste Substanz von grauer Farbe, mit gelben und schwarzen Flecken durchsprengt; er ist undurchsichtig, matt auf dem Bruche, leichter als Wasser und hat einen solchen Grad von Zähigkeit, dass er sich zwar brechen, aber nicht zerreiben lässt. Durch die Wärme der Hand, in der der Amber lange gehalten wird, muss er weich und biegsam werden. Eine glühende Nadel muss ohne grossen Widerstand durchgehen, an derselben nichts kleben bleiben und aus der Oeffnung ein wohlriechendes Oel schwitzen; er schmilzt bei der Hitze des siedenden Wassers und fliesst wie ein Oel, in grösserer Hitze verflüchtigt er sich in Gestalt eines weissen Dunstes; an der Flamme lässt er sich leicht entzünden und verbrennt, ohne eine Spur von Asche zu hinterlassen. Der Amber hat einen milden, besonders in der Wärme ungemein lieblichen, eigenthümlichen, einigermaßen der Benzoë ähnlichen Geruch und fast keinen Geschmack. Spec. Gew. = 0,9086. Ist auch in den fetten und ätherischen Oelen auflöslich.

Der Amber ist oft chemisch untersucht worden. JUCH (Berl. Jahrb. 4797. S. 444) erhielt, als er 30 Gran Amber mit 4 Unze Wasser bis zur Hälfte Wasser abdestillirte, 4 Gran eines auf dem Wasser schwimmenden, höchst angenehm riechenden Oels von hellgelber Farbe. BUCHOLZ (TROMMSD. J. XVIII. 4. S. 28) erhielt zwar nur ein sehr wohlriechendes Wasser, aber doch dabei schwache Spuren eines Oelhäutchens; VAL. ROSE (Berl. Jahrb. 4797. S. 467) aber gar nur ein fades Wasser ohne allen Ambergeruch, was wahrscheinlich an dem Alter des angewandten Ambers gelegen hat. Uebrigens hängt das Geruchsprincip mit dem fixen Theile des Ambers so innig zusammen, dass auch der Rückstand nach der Destillation den Geruch noch in hohem Grade besitzt, welches sich jedoch auch bei mehreren andern Körpern findet.

Abgesehen von diesem flüchtigen Riechstoffe ist nach BUCHOLZ der Amber als ein Stoff ganz eigner Art anzusehen und Amberstoff (*Ambréine*) zu nennen. Um diesen Stoff rein darzustellen, kocht man den Amber mit Weingeist und filtrirt, wo das Amberfett herauskrystallisirt, von dem man durch Abdampfen und Erkalten noch mehr erhält, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es besteht dann aus höchst zarten, glänzend weissen, büschelförmig zu Warzen vereinigten Nadeln, und scheint das Mittel zwischen dem Wachse und dem Harze zu halten, sich aber dem Harze dadurch zu nähern, dass es sich in grösserer Menge als das Wachs in Alkohol auflöst. Nach den Versuchen der Herren PELLETIER und CAVENTOU (TROMMSD. N. J. IV. 2. S. 333) ist er eine dem Gallensteinfette analoge Substanz.

Mit concentrirter Salpetersäure bildet das Amberfett einen klumpigen Teig, löst sich dann beim Erhitzen, färbt sich unter Entwicklung von Salpetergas erst graulich, dann hellgelb und ist in eine eigenthümliche Säure, die Amberfettsäure oder Amberinsäure, verwandelt. Mit 2 Th. Kali und 4 Th. Wasser lässt es sich selbst durch achtstündiges Kochen nicht saponificiren. In Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist das Amberfett auflöslich.

Nach JOHN (Berl. Jahrb. XIX. S. 99) hat der Amber folgende Bestandtheile: Amberfett 85,0; in Wasser und Weingeist lösliche, säuerlich-süsse balsamische Materie, welche Benzoësäure zu enthalten scheint, 2,5; in Wasser lösliche braune Materie mit Benzoësäure und Kochsalz ungefähr 4,5; Verlust 44,0.

BUCHOLZ konnte keine Benzoësäure finden; auch URE untersuchte zwei verschiedene Stücke Amber; in dem einen fand er Benzoësäure, in dem andern

nicht. BOUILLON-LAGRANGE (TROMMSD. J. XII. 2. S. 250) behauptet, dass die geistige Tinctur des Ambers, aus der sich das Amberfett abgesetzt hat, noch einen bedeutenden Gewichtstheil Harz enthalte.

Im reinsten Zustande erscheint der Amber nach PROUST honiggelb und gleichförmig und enthält nur eine Spur fremder Beimischung; in dem gemengten Zustande aber, in welchem er gewöhnlich vorkommt, enthält er noch einige Procent erdige und faserige Theile, letztere wahrscheinlich thierischer Abkunft, neben einem geringen Antheile einer schwarzen und braunen Substanz, die dem gewöhnlichen Amber die Farbe zu geben scheint und sich durch grosse Schwerlöslichkeit selbst in absolutem Alkohol und grössere Löslichkeit in Aether auszeichnet.

Des so hohen Preises wegen ist der Amber manchen Verfälschungen unterworfen, indem man nämlich Mischungen von Benzöe, Gummi, Mehl u. s. w. mit Moschus parfümirt. Schon das fettige Aussehen, der Geruch des erwärmten Ambers und das übrige Verhalten des ächten Ambers lassen eine solche Verfälschung erkennen, noch mehr aber die chemischen Eigenschaften, nämlich die geringe Neigung des Ambers, sich mit den Alkalien zu Seife zu verbinden, die auffallend grössere Löslichkeit in Schwefelsäure als selbst in absolutem Alkohol, doch so, dass auch der gewöhnliche Alkohol unter Mitwirkung der Wärme den Amber aufzulösen vermag, und die bedeutend grössere Löslichkeit in heissem als in kaltem Alkohol. Eine falsche Ambra hat BUCHNER (Repert. XXVIII. S. 264) untersucht. Sie verhielt sich wie ein Gemenge aus zerschmolzenem weissen Wachse, gepulverter Benzöe und noch einem andern grauen Pulver, welches in Alkohol unauflöslich war und gleichfalls vegetabilischen Ursprungs zu sein schien.

Der graue Amber galt sonst für eine wahre Panacee, jetzt ist er fast ganz ausser Gebrauch gekommen. Er wird selten in Pulverform, häufiger noch in der Tinctur verordnet.

Ammoniacum seu Gummi ammoniacum. *Ammoniakum oder Ammoniak-Gummi.*

(Dorema ammoniacum s. armeniacum D. Don. Umbelliferae.)

Ein Gummiharz in undurchsichtigen, aussen gelblich braunen, innen weissen Stücken oder Körnern, von Fettglanz, in der Kälte ziemlich hart, zerbrechlich, in der Wärme erweichend, oft unter sich zusammengeklebt, von einem bitterlich widrigen, etwas scharfen Geschmacke. Es ist der verhärtete Saft einer in Persien wachsenden Pflanze.

Ammoniacum seu Gummi Ammoniacum depuratum. *Gereinigtes Ammoniakum oder Ammoniak-Gummi.*

Auserlesenes Ammoniakum werde bei Winterkälte durch Reiben in ein Pulver gebracht, welches von den anhängenden Unreinigkeiten mittelst eines Haarsiebes getrennt werden muss. Bewahre es an einem nicht gar zu warmen Orte in Papier eingewickelt auf.

DIOSKORIDES leitete den Namen *Ammoniacum* von Ammon oder Hammon, dem Jupiter der Lybier, her, dessen Tempel in der Wüste von Cyrene lag, in

dessen Umgebungen die Mutterpflanze des Ammoniakums wachse. Als die Mutterpflanze dieses afrikanischen Ammoniakums, welches nicht die jetzt officinelle Droge war, und das in dem äussern Ansehen zwar mit dem jetzigen persischen Ammoniakum übereinstimmt, sich aber durch den Geruch unterscheidet, wird *Ferula tingitana* bezeichnet. Von WILDENOW wurde *Heracleum gummiferum* als solche bezeichnet. Andere Bestimmungen gaben *Ferula orientalis*, in Griechenland, Kleinasien, Taurien, Numidien, und *Ferula Ferulago*, in Sicilien und der Barbarei einheimisch, an; sämmtlich zur Familie der Doldengewächse gehörige Pflanzen. Nach einer neuern Nachricht vom Capit. HART zu Bombay (FRONIER's Notizen, October 1826. S. 248) war die Mutterpflanze, gleichfalls eine Doldenpflanze, hauptsächlich in der Ebene zwischen Yorda, Kaust und Kumischa in der Provinz Vauk einheimisch, erreichte eine Höhe von 7 Fuss und am untern Theile des Stengels einen Umfang von 4 Zoll. Das Ammoniak ist nach HART darin in solcher Menge enthalten, dass bei dem kleinsten Einstiche, den man macht, es sogleich hervordringt, selbst aus den Spitzen der Blätter. Wenn die Pflanze völlig ausgewachsen ist, wird sie von unzähligen Käfern in allen Richtungen durchbohrt, worauf das ausgedrungene Gummi bald erhärtet und abgenommen, über Buschir nach Indien und von da weiter versendet wird, so dass es einen beträchtlichen Ausfuhrartikel abgiebt. Nähere Nachricht und Beschreibung mit einer Abbildung in *Transact. of the medic. Soc. of Calcutta*. Vol. I. 1825. Calcutta. SZOVITS (GEIG. Magazin. August 1830. 439) hatte in den Steppen bei Nakhitcheran in Persien eine Pflanze gefunden, die er für die Mutterpflanze des Ammoniakgummi's hielt und *Ferula Ammoniacum* nannte. FISCHER und MEYER in Petersburg (Annal. d. Pharm. 1833. VIII. 309) überzeugten sich jedoch, als sie vollständigere Exemplare der Pflanze und kleine Quantitäten des Gummiharzes erhielten, dass dieselbe von der von DOX beschriebenen Pflanze bedeutend abweiche, auch das Gummiharz in Geruch und Geschmack sich wesentlich vom ächten Ammoniakum unterscheidet. Die Pflanze ist von ihnen (Annal. d. Pharm. 1835. XVI. 308) als *Dorema glabrum* (*Ferula racemifera* SZOVITS) beschrieben worden.

Die Zweifel über die wirkliche Mutterpflanze sind endlich gehoben worden durch ein Exemplar einer Pflanze, von der einige Theile mit Tropfen des Ammoniakgummi's bedeckt waren und die von dem Major WRIGHT bei seiner Durchreise durch Persien gesammelt und der Linné'schen Gesellschaft zu London überreicht worden war. Da es nun also ausgemacht ist, dass die Pflanze im Norden von Persien und nicht in Afrika zu Hause ist, so ist DOX (BUCHN. Rept. XXXVII. 1834. S. 445) geneigt anzunehmen, dass der Name *Ammoniacum*, oder, wie es zuweilen geschrieben wird, *Armoniacum*, eigentlich eine Corruption von *Armeniacum* sei. DOX nennt die Pflanze: *Dorema Ammoniacum*. — Eine in Persien wohnende, kräftige, krautartige Pflanze, von dem Ansehen des Opopanax. Die Blätter gross und fast doppelt gefiedert. Die Dolde traubenförmig, die Döldchen kugelig, kurzgestielt, die Blüten stiellos, in Wolle gehüllt. Die Scheibe becherförmig epigynisch. Die Akenen (oder Merikarprien) zusammengedrückt, gerandet, mit zwei deutlichen, in der Mitte befindlichen, fadenförmigen Rippen. Die Thälerchen mit einem Saftstreifen. Die Naht mit vier Saftstreifen.

Diese Angaben über *Dorema* sind wieder etwas zweifelhaft geworden durch d'AUCHER ELOY, welcher in den südlichen Provinzen Persiens zwischen Ispahan und China ein grosses Doldengewächs fand, welches einen Milchsaft ausschwitz, den der genannte Reisende für Ammoniakum hielt, wofür auch der Umstand spricht, dass die Früchte dieses Gewächses mit denjenigen übereinstimmen, welche man häufig im Ammoniakum antrifft. Die Pflanze ist von JAUBERT und SPACH (Pharm. Centr.-Bl. 1843. 237) unter dem Namen *Diserneston gummiferum*,

zu den Umbelliferen gehörig, beschrieben worden; sie wächst im südlichen Persien, wird beträchtlich hoch und schwitzt Ammoniakum aus, welches sich in kleinen Massen, besonders in den Achseln der Döldchen, ansammelt. Wenn sie auch nicht die einzige Mutterpflanze ist, so wird sie doch, diesen Angaben zufolge, vorzugsweise zur Gewinnung des Ammoniaks benutzt. Es fragt sich nur, in welchem Verhältnisse *Dorema* und *Diserneston* stehen, und ob es mehr als eine einzige Gattung der Umbelliferen giebt, welche Ammoniakum liefert?

Im Handel kommen zwei Sorten Ammoniakum vor.

1) Ammoniakum in Körnern (*Ammoniacum in granis s. in lacrymis*). Es besteht aus rundlichen, im Bruche glänzenden Körnern von verschiedener Grösse, die oft allein vermöge ihrer Klebrigkeit zusammenhängen.

2) Ammoniakum in Kuchen (*Ammoniacum in pane s. in placentis*). Es kommt zu uns in bedeutenden gelblichen Stücken, welche mit vielen weissen Körnern (je mehr, desto besser ist die Sorte) durchstreut sind. Es ist nicht so rein, als das vorige, häufig mit Sand, kleinen Holzspänen und einem dem Dill ähnlichen Samen vermenget.

Die erste Sorte verdient wegen ihrer Reinheit den Vorzug, die zweite kann zur Bereitung von Pflastern angewandt werden. Ganz verwerflich aber ist das dunkelbraune, sehr klebrige, keine weissen Körner (Mandeln) enthaltende Gummi, welche bisweilen durch weisses Pech ersetzt werden sollen, eine Verfälschung jedoch, die durch den mangelnden Geruch der weissen Stücke leicht erkannt werden kann. Von den zufällig beigemengten Unreinigkeiten kann es bei seiner grossen Sprödigkeit in der Winterkälte leicht durch Pulvern gereinigt werden.

BUCHOLZ (Taschenb. 1809. S. 470) erhielt, als er über 1000 Gran Ammoniakum $\frac{1}{4}$ Unzen Wasser abdestillirte, eine wasserhelle Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich eine sehr dünne ungefärbte Oelhaut befand, von durchdringendem Geruche nach Ammoniakum. CALMEYER (TROMMSD. J. XVII. S. 82) nahm eine grössere Quantität Ammoniakum und Wasser, welches bereits über Ammoniakum abgezogen war, und erhielt nun auf der Oberfläche des Destillats deutlich erkennbare Oeltheile. J. F. HAGEN (Berl. Jahrb. 1815. S. 95) zog über 46 Unzen Ammoniakum Wasser ab, schüttete zu dem Destillate aufs Neue eben so viel frisches Ammoniakum und erhielt jetzt über 4 Drachme ätherisches Oel von gelblicher Farbe, penetrantem Geruche und einem anfangs milden, nachher aber ekelhaft bitteren Geschmacke. Mit Wasser zusammengerieben erhält man eine Milch, aus der sich bald einige Harztheile ausscheiden. Mit Alkohol ausgezogen liefert das Ammoniakum eine klare, gelbbraune Tinctur; wird von dieser der Weingeist abgezogen, so riecht und schmeckt dieser stets nach Ammoniakum. Nach dem völligen Verdunsten des Alkohols bleibt nach dem Erkalten ein blass bräunlich-gelbes, ziemlich klares und durchsichtiges, etwas zähes Harz zurück, das sich in absolutem Alkohol bis auf einige Flocken Gummi völlig wieder auflöst. Aether lässt von diesem Harze einen kleinen Theil ungelöst, den jedoch absoluter Alkohol leicht wieder aufnimmt. Das vom Aether aufgelöste und nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Harz ist vollkommen durchsichtig, von gelbbrauner Farbe und leicht zerreiblich, in Terpentin- und Olivenöl auflöslich, bitter von Geschmacke und verhält sich in jeder Rücksicht wie ein gewöhnliches Harz.

Das durch absoluten Alkohol erschöpfte Ammoniakum zeigte sich nach BUCHOLZ im feuchten Zustande gelblichweiss und undurchsichtig, beim Trocknen geht aber die Farbe nach und nach ins Bläuliche über, es wird klar, durchsichtig, dem arabischen Gummi gleich, schmeckt eben so mild und süsslich, kaum zu bemerken nach Ammoniakum, ist etwas spröder als das arabische

Gummi, löst sich in destillirtem Wasser fast gänzlich auf und lässt nur wenige aufgequollene weissliche Flocken, dem aufgequollenen Saleppulver nicht unähnlich, zurück, die getrocknet sehr viel Aehnlichkeit mit einem getrockneten Tragantenschleime haben, zuletzt eine schwarzbraune Farbe annehmen und auch in siedendem Wasser fast ganz unauflöslich sind.

Da dieser Stoff im feuchten, nicht getrockneten Zustande, gleich nach vollendeter Ausziehung durch Alkohol, sich in kaltem Wasser sehr leicht und vollständig auflöste, so ist BUCHHOLZ geneigt, ihn als einen beim Austrocknen durch den Zutritt des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft unauflöslich gewordenen Schleimstoff anzusehen. Als ein glutinöser oder eiweissartiger Stoff ist er nicht zu betrachten, da er auf glühenden Kohlen keinen stinkenden, dem brennenden Horne ähnlichen Geruch verbreitete.

Bei der trocknen Destillation erhielt BUCHHOLZ, ausser Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, zuerst ein braungelbes dünnes Oel, welches zwar schon brenzlich, aber doch noch stark nach Ammoniakum roch, ferner ein schwarzbraunes, dickflüssiges, stark brenzlich riechendes, etwas Ammoniakum haltiges Oel und eine wässrige saure Flüssigkeit, die grösstentheils schon mit dem dünnen Oele übergegangen war und aus wässriger brenzlicher Essigsäure mit etwas Ammoniakum bestand. Die rückständige Kohle hatte einen Glanz wie Gagat, war leicht zerbrechlich und blättrig, etwas schwer einzuäschern und enthielt kohlen-saures Kali, kohlen-sauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Thonerde, Eisen-oxyd eine Spur, Quarzkörner.

BRACONNOT (TROMMSD. J. XVIII. 4. S. 449) zog Salpetersäure über Ammoniakum ab und erhielt eine gelbe, harzartige Substanz, welche sich während der Arbeit auflöste. Nach dem völligen Eindicken blieb ein bitterer harziger Stoff von einem sehr reinen Gelb zurück, der bei einer sehr gelinden Wärme schmelzbar war, sich mit den Alkalien verband, in Alkohol und in kochendem Wasser auflöslich war, sich aber aus letzterm beim Erkalten ausschied; auch in kaltem Wasser sich zu einem grossen Theile auflöste und ihm eine gelbe Farbe mittheilte, welche sehr stark an den Fingern hängen blieb, mit vieler Leichtigkeit an Seide und Wolle haftete und sehr dauerhaft war.

Auch HATCHETT erhielt bei Behandlung des Ammoniakgummi's mit Salpetersäure ähnliche Resultate.

100 Theile Ammoniakgummi enthalten

	nach BUCHHOLZ	BRACONNOT	CALMEYER	
Harz	72,0	70,0	53,0	wovon ein kleiner Theil
Gummi oder Schleimstoff	22,4	18,4	37,2	in Aether unauflöslich war.
Glutenartigen Stoff	1,6	4,4	—	
Wasser	—	6,0	—	
Holz-faser, Sand u. dergl. . .	—	—	9,8	
Verlust	4,0	4,2	—	
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	
	100,0	100,0	100,0	

Zum innern Gebrauche des Ammoniakums ist die Pillenform die zweckmässigste; zur Ammoniakmilch ist es vortheilhaft, auf 2 Theile Ammoniakgummi 1 Theil Schleim von arabischem Gummi oder das Gelbe vom Eie zuzusetzen. Soll diese Milch mit Decocten bereitet werden, so müssen diese erst völlig erkaltet sein.

Ammoniacum carbonicum. Kohlensaures Ammoniak.

(Ammonium carbonicum. Alkali volatile. Carbonas ammonicus
Flüchtiges Laugensalz.)

Ein Salz in weissen Massen, die auf der Oberfläche bald mit Pulver beschlagen, an der Luft endlich völlig zerfallen, Schlund und Nase beim Einathmen stark reizend, von scharfem alkalischen Geschmacke, im Feuer völlig sich verflüchtigend, in zwei Theilen Wasser auflöslich. Besteht aus Ammoniak und Kohlensäure. Es sei frei von Metallen und fremden Salzen. Wird in chemischen Fabriken bereitet.

Es werde in aufs Beste verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das flüchtige Laugensalz führt den gewöhnlichen Namen Ammoniak, weil es einen Bestandtheil des *Sal ammoniacum*, Salmiak, ausmacht, dessen wahrscheinliche Ableitung dort wird angegeben werden.

Dieses Alkali kommt in der Natur selten fertig gebildet vor; mit Salzsäure und Schwefelsäure verbunden findet man es in einigen Seen und vulcanischen Producten. Fast ausschliesslich erhält man es aus organischen, besonders aus thierischen Substanzen, durch trockne Destillation, und ein solches, aus faulem Harne im flüssigen Zustande geschieden, kannte bereits LULL im 13. Jahrhunderte als Harngest (Spiritus urinae). Allein das hierdurch erlangte Ammoniak ist ganz unrein und wird vorzüglich zur Bereitung des Salmiaks benutzt. Ausserdem bildet sich auch Ammoniak zuweilen im Lebensprozesse der Pflanzen und Thiere, und wenn thierische, überhaupt stickstoffhaltige Körper faulen, oder mit andern Alkalien oder alkalischen Erden behandelt werden. Es findet sich auch als Bestandtheil mehrerer Mineralien, mancher Alaun- und Eisenerze, endlich wird das Ammoniak oft aus seinen Bestandtheilen auf chemischem Wege gebildet, und das Zusammentreten derselben zu Ammoniak ist auf die zahlreichsten und verschiedenartigsten Weisen möglich. (Vergl. HOLLUNDER in KASTN. Archiv XII. S. 399, COLLARD DE MARTIGNY in BRAND. Archiv XXVIII. S. 113, und auch in diesem Commentare *Acidum nitricum*.)

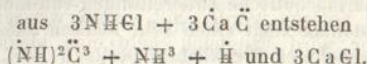
Die Gewinnung des festen kohlensauren Ammoniaks aus dem Salmiak durch Pottaschenkali kannte schon BASILIUS VALENTINUS gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; später haben PARACELsus und VAN HELMONT die Kenntnisse darüber erweitert.

In den Fabriken wird das kohlensaure Ammoniak auch wohl aus animalischen Substanzen, durch trockne Destillation, oder auch aus faulem Harne, wo die Erzeugung dieses Salzes durch die Zersetzung des Harnstoffs bedingt ist, gewonnen, in welchen Fällen aber das erhaltene Sublimat durch wiederholte Sublimationen mit Kreide noch gereinigt werden muss; gewöhnlicher aber ist die Ausscheidung desselben aus dem Salmiak durch Kreide. Die getrocknete feingeriebene Kreide ($1\frac{1}{4}$ Th.) wird mit dem trocknen pulverisirten Salmiak (4 Th.) genau durchs Zusammenreiben gemengt, in eine nicht zu grosse Retorte gebracht, deren Hals aber so weit als möglich sein muss, um mit ihr eine ebenfalls weithalsige Vorlage bequem in Verbindung bringen zu können; der Hals der letztern muss so weit sein, dass man mit entblösstem Arme bequem bis auf den Boden derselben gelangen kann, um das an die Seitenwände der Vorlage oft sehr fest sich anlegende Salz herausnehmen zu können. Hat man eine gläserne Retorte angewandt, so wird sie ins Sandbad gebracht und völlig

mit Sand umschüttet; eine irdene Retorte ist vortheilhafter, weil man diese ins offene Reverberirfeuer bringen kann, wobei viel Feuerung und, wegen der schnelleren Beendigung der Arbeit, auch Zeit erspart wird. Man verbindet die Retorte luftdicht mit der gläsernen Vorlage, welches hier am besten mit einem aus weissem Bolus und Wasser verfertigten Teige geschieht, den man auf Leinwandstreifen streicht, mit diesen die Fugen zwischen Retorte und Vorlage luftdicht belegt und mit Bindfaden noch fest einschnürt. Man fängt, wie bei jeder Sublimation, wenn das Zerspringen der Gefässe vermieden werden soll, mit gleichförmigem schwachen Feuer an, welches nach und nach verstärkt wird. Die innern Wände der Vorlage werden mit einem weissen Salzanfluge bedeckt, welcher immer dichter wird, zugleich geht eine kleine Quantität wässriger Flüssigkeit über, welche von der dem Salmiak und der Kreide noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. So lange noch Ammoniak übergeht, ist die Vorlage merklich warm, welches von den aus der Retorte übergehenden Dämpfen herrührt, die bei der niedern Temperatur der Vorlage sich verdichten, den Wärmestoff absetzen und als concretes kohlen-saures Ammoniak erscheinen. So lange also diese zwar nicht hohe, aber doch von der äussern Luft beträchtlich verschiedene Temperatur der Vorlage stattfindet, ist die Arbeit noch nicht beendigt, und sie ist erst dann als beendigt anzusehen, wenn beim starken Glühen der Capelle, oder des untern Theils der irdenen Retorte im Reverberirfeuer, die Temperatur der Vorlage nicht beträchtlich erhöht wird. Doch darf man diesen Feuergrad nicht eher anwenden, als bis man aus der Menge des schon übergegangen Salzes nur noch auf eine kleine rückständige Quantität schliessen kann, weil sonst durch die schnelle und häufige Entwicklung der Dämpfe die Gefässe zersprengt werden können. Man findet dies schon bei allmählicher Verstärkung des Feuers, wobei die Temperatur der Vorlage zugleich stufenweise erhöht wird, wenn die Arbeit noch nicht beendigt ist; in diesem Falle muss die Feuerung sogleich wieder gemässigt werden. Um sich zu überzeugen, ob während der Arbeit das Lutum völlig luftdicht ist, kann man eine mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Glasröhre oder irgend einen andern damit befeuchteten Körper in die Nähe des Lutums bringen, wo dann, wenn wirklich ein kleiner Theil des dunstförmigen Ammoniaks durch die Fugen dringt, sichtbare weisse Wolken entstehen. Im Anfange ist die Oeffnung bisweilen kaum bemerkbar, nach und nach erweitert sie sich aber, wo dann mehr Ammoniak entweicht; in diesem Falle muss das Feuer gemindert werden, ehe man an ein genaues Verschiessen der Oeffnung denkt. Nach beendigter Arbeit wird die Geräthschaft auseinandergenommen, das kohlen-saure Ammoniak von den Seitenwänden der Vorlage abgelöst und in fest verschlossenen Gläsern aufbewahrt. In der Retorte findet sich Chlorcalcium, salzsaure Kalkerde.

In England wird das kohlen-saure Ammoniak aus einer länglichen Sublimirpfanne übergetrieben, welche unbedeckt quer über dem Roste liegt und blos zur Seite eine Oeffnung hat, woran eine Röhre tritt, die zunächst der Pfanne aus Eisen und nachher aus Blei besteht; das andere Ende der Röhre geht in einen Recipienten von Blei, dessen oberes Ende von einem festen lutirten Deckel, in der Art eines Schachteldeckels, bedeckt ist. Diese Sublimation in einen bleiernen Recipienten ist die Ursache von einem Bleigehalte, welchen man an dem englischen kohlen-sauren Ammoniak bemerkt hat (s. hierüber das königl. Ministerialrescript in den Berl. Jahrb. XXII. S. 348, ferner Taschenb. für 1820. S. 287), welcher sich als ein grauer Ueberzug oder als grauliche Flecken zu erkennen giebt, selten in das Salz selbst hineindringt und daher schon durch vorsichtiges Abschaben grossentheils entfernt werden kann. Allmählig geht das metallische Blei in kohlen-saures Bleioxyd über.

Das kohlensaure Ammoniak ist, dem Obigen zufolge, das Sublimationsproduct aus Chlorammonium, Salmiak, NH^4Cl , und kohlensaurer Kalkerde, $\text{CaC}.$ Es könnten nun hieraus durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile entstehen: neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd, $\text{NH}\ddot{\text{C}}$, aus den flüchtigen Bestandtheilen der beiden Salze gebildet, und Chlorcalcium, CaCl ; indessen ist der Vorgang nicht so einfach, sondern aus 3 Aeq. Chlorammonium und 3 Aeq. kohlensaurer Kalkerde entstehen 4 Aeq. $\frac{2}{3}$ kohlensaures Ammoniumoxyd, 4 Aeq. Ammoniak, 4 Aeq. Wasser und 3 Aeq. Chlorcalcium, nämlich



(Ueber Ammoniak und Ammonium siehe: *Liquor Ammonii caustici*.)

Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd, $\text{NH}\ddot{\text{C}}$, scheint nämlich nicht in fester Form existiren zu können, und bei allen in der Absicht angestellten Versuchen, dieses Salz darzustellen, haben sich Ammoniak und Wasser verflüchtigt und das Salz mit der grössern Menge Kohlensäure blieb zurück. Diese Erfolge treten dann auch bei dem Sublimationsprozesse ein und das sich in fester Form ansetzende Salz ist das $\frac{2}{3}$ kohlensaure Ammoniumoxyd, $(\text{NH})^2\text{C}^3$, welches sich auch als $\text{NH}\ddot{\text{C}} + \text{NH}\ddot{\text{C}}^2$ bezeichnen lässt, d. h. als eine Verbindung von neutralem und zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd. Dieses letztere, nämlich $\text{NH}\ddot{\text{C}}^2$, bildet sich leicht, wenn man das gewöhnliche Salz an der Luft liegen lässt, so lange es noch nach Ammoniak riecht. Auch wenn man das Salz in Wasser aufgelöst der freiwilligen Verdunstung überlässt, so erleidet es eine ähnliche Veränderung, indem Ammoniak mit dem Wasser ($\text{NH} = \text{NH}^3 + \text{H}$) weggeht, und zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd in Krystallen anschiesst, welche vollkommen isomorph (von gleicher Gestalt) sind mit zweifach kohlensaurem Kali. Dieses Salz ist minder löslich, es erfordert nämlich 8 Th. kalten Wassers, schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich alkalisch. Es ist $\text{NH}\ddot{\text{C}} + \text{H}\ddot{\text{C}} = 992,306$, und giebt bei der Analyse 24,60 Ammoniak, 55,73 Kohlensäure und 22,67 Wasser, von welchem letzteren aber die Hälfte zur Constitution des Ammoniumoxydes gehört, und die andere Hälfte als mit der Kohlensäure in chemischer Verbindung befindlich angenommen werden muss. Durch die zum Theil unbeabsichtigte Bildung dieses Bicarbonats bei sorgloser Aufbewahrung des $\frac{2}{3}$ kohlensauren Ammoniaks erklären sich die verschiedenen Angaben über das wechselnde Verhältniss der Bestandtheile in dem festen officinellen Salze von DAVY (KLAPROTH'S chem. Wörterb. Suppl. Bd. III, 624), von TH. MARTIUS (BUCHN. Repert. XV, 74), zum Theil soll dem in England bereiteten Salze, welches sich durch seine Festigkeit auszeichnet, der starke Zusammenhang seiner Krystalle durch künstliche Behandlung und zwar auf Kosten seines Ammoniakgehalts ertheilt werden, so dass es nur 25 Proc. Ammoniak enthält, die übrigen 75 Proc. aber Kohlensäure und Wasser sind, so dass dieses Salz viel Bicarbonat enthält. Dieser bedeutende Zusatz wird dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak dadurch ertheilt, dass man das lockere Sublimat mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser anfeuchtet, nachdem man es zuvor in starke, weite und weitmündige Flaschen geschüttet hat. Nach einigen Minuten drückt man es mittelst einer Mörserkeule fester ein, füllt die Flaschen ganz an, tröpfelt noch etwas kohlensaures Wasser darauf und lässt sie im kalten Keller leicht bedeckt stehen, worauf sie verstopft, verschlossen und zur Versendung bereit gehalten werden.

Das officinelle kohlen saure Ammoniak bildet ein völlig weisses, vollkommen trocknes Salz, das gemeinlich in Massen vorkommt, die ein faserig krystallinisches Gefüge haben und sehr hart sind, an der Luft aber effloresciren und zerfallen. Es ist, wie erwähnt $(\dot{N}H^4)^2\ddot{C}^3 = \dot{N}H\ddot{C} + NH\ddot{C}^2 = 1483,217$, und enthält nach der Rechnung in 400 Th.: Ammoniak 28,92, Kohlensäure 55,94, Wasser 15,17. Bei nachlässiger Aufbewahrung verflüchtigt sich ein Theil Ammoniak und es bleibt das zweifache Salz zurück. Ein solches Salz wird, als weniger Ammoniak enthaltend, eine geringere Menge Säure zu seiner Sättigung bedürfen, was auf pharmaceutische Zubereitungen von Einfluss ist. Das gewöhnliche kohlen saure Ammoniak zeigt einen sehr starken ammoniakalischen Geruch, der aber nichts unangenehmes Brenzlich es besitzen darf. Erhitzt muss es sich vollständig verflüchtigen, ohne den geringsten Rückstand zu lassen; bleibt ein Rückstand, oder wird der Platinlöffel während der Verflüchtigung schwarz, so ist das Salz nicht rein. In Wasser muss es sich vollkommen auflösen und eine völlig farblose Auflösung geben, die mit Silberauflösung einen Niederschlag erzeugt, der in Salpetersäure vollkommen wieder auflöslich sein muss, sonst enthält es Salmiak; Chlorkalium und Chlornatrium bleiben schon bei dem Verflüchtigen zurück. Schwefelsaure Salze werden durch den Niederschlag angezeigt, welcher in der mit Salzsäure saturirten Ammoniakauflösung durch Barytsolution hervorgebracht wird. Die mit Salpetersäure oder Essigsäure neutralisirte Auflösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Blutlaugensalz keine Trübung, Fällung oder Färbung erleiden, sonst deutet dieses einen Metallgehalt an.

Das kohlen saure Ammoniak wird für sich selten in Pulverform verordnet, es geht aber in mehrere Präparate ein.

Ammoniacum carbonicum pyro-oleosum. Brenzlichöliges kohlen saures Ammoniak.

(Ammonium carbonicum pyro-oleosum. Sal volatile Cornu Cervi. Flüchtiges Hirschhornsalz.

Nimm: Zerriebenes kohlen saures Ammoniak acht Unzen.

Tröpfe allmählig darauf

Thierisches ätherisches Oel zwei Drachmen.

Mische sie durch Reiben genau. Es sei ein etwas gelbes Pulver, welches in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden muss.

Das brenzlich-ölige kohlen saure Ammoniak ist schon seit geraumer Zeit bekannt, als man nämlich die Producte der Verbrennung thierischer Körper einer genauen Untersuchung zu unterwerfen anfang. Man gewann es vorzugsweise durch die trockne Destillation des Hirschhorns, daher es den Namen flüchtiges Hirschhornsalz erhielt.

Am vortheilhaftesten wendet man zu der trocknen Destillation eine eiserne tubulirte Retorte an, welche man mit thierischen Theilen, als Hufen von Pferden, Kühen, Schafen, Hörnern, Knochen u. s. w. bis zum vierten Theile anfüllt und hierauf den Tubulus mit einem aus gestossenen Schmelztiegelscherben oder Sand und Bolus gefertigten Teige völlig luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverberirofen und verbindet den Hals derselben mit einer schicklichen Vorlage ebenfalls luftdicht, doch muss für eine Oeffnung gesorgt werden, durch

welche die während der Destillation erzeugten Gasarten entweichen können. Dies kann nun bei einer tubulirten Vorlage leicht geschehen, wenn man in den Tubulus derselben den kürzeren Theil einer zweischenkligen Röhre kittet, deren anderer Theil in ein Gefäss mit Wasser oder bei Bereitung im Grossen noch besser unter den Rost des Feuerraums geleitet wird, indem die sich entwickelnden Gasarten dann verbrennen, und auf diese Weise zur Ersparung des Brennmaterials beitragen. In diesem Falle bedient man sich einer blechernen Röhre, welche mit der Vorlage verbunden ist.

Man giebt im Anfange nur sehr mässiges Feuer, das nur nach und nach etwas verstärkt wird. Es erscheint in der Vorlage ein weisser Anflug, welcher bei seiner Vermehrung immer mehr ins Gelbe fällt. Zugleich geht eine wässrige Flüssigkeit nebst einem braunen übelriechenden empyreumatischen Oele über. Es entbinden sich Gasarten, welche viel empyreumatisches Oel in Dunstform mit sich fortführen, und dadurch nicht nur den sehr ekelhaften Geruch, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Oel veranlassen. Grösstentheils kann man dies verhindern, wenn man die gasförmigen Flüssigkeiten durch Wasser streichen lässt, in welchem das meiste Oel sich abkühlt und in tropfbarer flüssiger Form über dem Wasser schwimmt. Oft entweicht auch eine nicht unbeträchtliche Menge des Salzes in Dunstform, welches auch von dem Wasser aufgenommen wird. Dieses erreicht man vollständig, wenn man das Gas durch drei Flaschen streichen lässt. Die Feuerung wird so lange fortgesetzt, bis die Vorlage warm wird, wo zuletzt das Feuer bis zum Glühen der Retorte verstärkt, und so lange damit fortgefahren wird, bis die von Neuem erwärmte Vorlage bei diesem Feuersgrade sich wieder abkühlt. Jetzt ist die Destillation als beendigt anzusehen. Man lässt daher Alles erkalten.

Die Flüssigkeit enthält kohlen saures Ammoniak mit empyreumatischem Oele verunreinigt (*Liquor Ammonii pyro-oleosi*), das Oel ist das *Oleum animale foetidum*. Das im obern Theile der Vorlage angeflogene Salz enthält sehr viel empyreumatisches Oel beigemischt, und muss, wenn es gereinigt werden soll, mit der doppelten Menge trockenem weissen Bolus, dessen Thonerde das Oel mechanisch bindet, zurückhält und nur den ätherischen Theil desselben entlässt, gemengt und einer nochmaligen Sublimation im Sandbade unterworfen werden, wozu man sonst, doch weniger passlich, das Salz mit gleichen Theilen Kreide zu mengen pflegte. Das jetzt gewonnene Sublimat war das bisherige officinelle Präparat. Der Rückstand in der Retorte von der ersten Destillation ist die thierische Kohle (*Ebur ustum nigrum*).

Die thierischen Substanzen sind aus denselben entfernten Bestandtheilen, wie die vegetabilischen, zusammengesetzt, d. h. aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen hier aber noch der Stickstoff kommt, ein Bestandtheil, welcher sich weniger häufig und in bei weitem geringerer Menge im Pflanzenreiche findet, wogegen er im Thierreiche einheimisch ist. Durch das Zusammentreten dieser Bestandtheile in verschiedenen Verhältnissen werden nun auch die verschiedenen Producte der trocknen Destillation gebildet, und da das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff besteht, so kann es auch nur da gebildet werden, wo Stickstoff zu den letzten Bestandtheilen des zerstörten Körpers gehört. Daher eignen sich nur thierische Substanzen zur Gewinnung des Ammoniaks, indem der Stickstoff in denjenigen vegetabilischen Stoffen, wo er sich findet, doch meistens nur in geringer Menge vorhanden ist, so dass das etwa erzeugte Ammoniak in der zugleich mit erzeugten Essigsäure aufgelöst wird. Das Ammoniak ist demnach hier Product, nicht Educt, wie bei der Zerlegung des Salmiaks durch Kreide. Auch bildet sich bei der trocknen Destillation thie-

rischer Stoffe aus dem Kohlenstoffe, Stickstoffe und Wasserstoffe bald mehr, bald weniger Blausäure, welche sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit findet.

Das sublimirte Hirschhornsalz bildet gelblich weisse Massen, ähnlich dem reinen kohlen-sauren Ammoniak, es riecht aber und schmeckt unangenehm nach dem ätherisch-thierischen Oele; es löst sich in Wasser etwas schwieriger auf als das reine kohlen-saure Ammoniak. Gegen die Reagentien, mit denen man die Reinheit des Präparats prüft, verhält es sich wie das vorige. Es ist von dem reinen kohlen-sauren Ammoniak nur durch den Gehalt an ätherischem brenzlichen thierischen Oele verschieden, dessen Gehalt jedoch etwas verschieden ausfallen kann. Man hat daher, um ein stets gleichförmiges Präparat zu erhalten, vorgeschlagen, 32 kohlen-saures Ammoniak mit 1 Th. ätherischem thierischen Oele zu mischen, und das Ganze bei mässigem Feuer zu sublimiren. Unsere Pharmakopöe hat diese Vorschrift aufgenommen, jedoch nur innige Mischung, nicht Sublimation verlangt. Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefässen ist hier eben so nothwendig, wie bei dem vorigen Salze.

Man giebt dieses Salz in Pulver- und Pillenform, auch wohl in Tropfen und Mixturen, wobei man sowohl Säuren als erdige und metallische Salze, die durch dasselbe zersetzt werden, zu vermeiden hat.

Ammoniacum cuprico - sulphuricum. Kupfer - schwefelsaures Ammoniak.

(Cuprum sulphurico-ammoniatum. Cuprum ammoniacale. Sulphas cupricus ammoniacalis.)

Nimm: *Zerriebenes reines schwefelsaures Kupfer eine Unze.*
Schütte es in ein Glas und setze hinzu
Aetzammoniakflüssigkeit drei Unzen.

In dem verschlossenen Gefässe werden sie geschüttelt, bis das schwefelsaure Kupfer verschwunden ist.

Zu der durch Fliesspapier filtrirten Flüssigkeit giesse hinzu
Höchstrectificirten Weingeist sechs Unzen,
und schüttele.

Den dadurch entstandenen krystallinischen Niederschlag sondere durch ein Filtrum ab, trockne ihn zwischen Fliesspapier ohne Wärme, und bewahre ihn in einem gut zu verschliessenden Gefässe vorsichtig auf.

Es sei ein krystallinisches Pulver, von gesättigt himmelblauer Farbe, in der Luft leicht zerfallend, und mit anderthalb Theilen Wasser muss es eine klare Auflösung geben.

Die Zeit der Entdeckung und der Name des Entdeckers dieses Arzneimittels lassen sich nicht mit Gewissheit angeben. BOERHAAVE hat eine Auflösung des Kupfers in Aetzammoniakflüssigkeit angewendet. WEISSMANN gab 1757 die erste wiewohl unzweckmässige Vorschrift zu Bereitung des Kupfersalmiaks. ACOLUTH machte 1790 ein sehr zweckmässiges Verfahren bekannt, welches 1808 von BUSCHOLZ sehr bewährt gefunden und noch verbessert wurde, und welches auch bei den späteren Vorschriften zum Grunde gelegt worden ist.

Man zerreibt reines schwefelsaures Kupferoxyd, schüttet es in ein Glas und setzt so viel Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, dass das Salz aufgelöst wird, was durch Umschütteln befördert wird, wozu ungefähr 3 Th. erforderlich sein werden. Setzt man die Aetzammoniakflüssigkeit allmählig zu dem Kupfersalze, so wird dasselbe zersetzt und anfänglich ein Niederschlag ausgeschieden, der aber durch mehr zugesetztes Ammoniak wieder aufgelöst wird; es bildet sich nämlich ein auflösliches Doppelsalz. Die dunkelblau gefärbte Auflösung wird klar filtrirt und mit der vorgeschriebenen Menge Alkohol übergossen, und geschüttelt, wobei dasselbe sogleich dem Salze das Wasser, in welchem es aufgelöst war, entzieht, so dass es, als in einer weingeistigen Flüssigkeit unauf löslich, in kleinen Krystallchen ausscheidet, die man nach Vorschrift weiter behandelt. Dieses Salz kann aber auch in schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Hierzu bringt man die ammoniakalische Auflösung in ein verschliessbares cylindrisches Glas, worauf man den starken Alkohol behutsam aufgiesst, so dass derselbe über der Auflösung stehen bleibt. So vorgerichtet stellt man das Glas bei Seite. Der Alkohol entzieht jetzt ganz allmählig dem in der Auflösung befindlichen Doppelsalze das Wasser, und das Salz scheidet nach und nach aus, und kann daher die ihm zukommende Krystallform annehmen, so dass man $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll lange Krystalle allmählig sich bilden sieht, wobei zugleich die Auflösung von oben herunter ihre blaue Farbe verliert und ganz farblos wird. Hat der Weingeist die gehörige Stärke, oder hat man die Menge desselben vermehrt, so geht das Entfärben der Flüssigkeit bis auf den Boden des Glases herunter, so dass die von den Krystallen abgossene weingeistige Flüssigkeit, wenn nicht überschüssiges Ammoniak vorhanden war, kaum noch etwas blau gefärbt erscheint, und also auch noch äusserst wenig von dem Salze enthält, daher in diesem Falle kein ferneres Zumischen von einer neuen Menge Alkohol erforderlich ist. Die gesammelten Krystalle werden in einer trocknen, aber nicht warmen Luft zwischen Lösch- oder Fliesspapier abgetrocknet, und zugleich in einem gutverstopften Glase aufbewahrt.

Dieses Salz bildet azurblaue, geschoben vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten und zwei zugeschrärfen Seitenflächen. Es schmeckt widerlich metallisch, und ist in anderthalb Theilen Wasser auflöslich, in Alkohol unauf löslich. Bei einem grösseren Zusatze von Wasser wird es zersetzt, wobei sich basisches schwefelsaures Kupferoxyd niederschlägt und schwefelsaures Ammoniak mit überschüssigem Ammoniak in der Auflösung bleibt. An der Luft zersetzt es sich, zerfällt unter Verlust von Ammoniak zu einem grünen Pulver, und ist nicht mehr völlig auflöslich. Es besteht aus 32,58 Schwefelsäure, 32,22 Kupferoxyd, 27,89 Ammoniak und 7,31 Wasser. Die Säure und das Kupferoxyd sind folglich darin in demselben Verhältnisse wie im neutralen schwefelsauren Oxydsalze, und das Ammoniak in dem Verhältnisse, dass es 2 Mal so viel Säure als das Oxyd sättigt.

Die chemische Constitution dieses Salzes scheint noch nicht genau erkannt und bestimmt worden zu sein, denn das angegebene Verhältniss der Bestandtheile zeigt augenscheinlich, dass die Menge der Schwefelsäure lange nicht hinreichend ist, beide Basen, das Ammoniak und das Kupferoxyd, zu sättigen. Höchst wahrscheinlich wird dagegen durch eben dieses Verhältniss der Bestandtheile die Annahme, dass dieses Salz ein wahres Doppelsalz sei, aus schwefelsaurem Ammoniak und aus kupfersaurem Ammoniak, so dass das Kupferoxyd hier nicht als Base gegen die Schwefelsäure, sondern als Säure gegen das Ammoniak auftritt. Nach dem angegebenen Verhältnisse der Bestandtheile ist dieses Salz zusammengesetzt aus 2 At. Ammoniak, 1 At. Kupferoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser; wonach es die stöchiometrische Formel $2(NH^3)$

$\text{CuS} + \text{H} = 4538,285$ erhalten würde, denn die aus dieser Formel berechneten Verhältnisse sind folgende: Ammoniak 27,88; Kupferoxyd 32,23; Schwefelsäure 32,58; Wasser 7,34. Wir können aber auch, nicht ohne Grund, dieses Salz als ein wahres Doppelsalz ansehen, bestehend aus 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 1 At. Kupferoxydammoniak; wir bezeichnen es in diesem Falle als: $\text{N H}^{\text{S}} + \text{N H}^{\text{Cu}} = 4538,285$, und berechnen hieraus die Bestandtheile: schwefelsaures Ammoniumoxyd 53,84, und Kupferoxydammoniak 46,46. In diesem Doppelsalze wäre dann das Kupferoxyd- (kupfersaure) Ammoniak als der positive, das schwefelsaure Ammoniumoxyd als der negative Bestandtheil anzusehen.

Ein gutes Präparat muss die angezeigten Eigenschaften haben, also eine azurblaue, nicht aber eine hellblaue oder bläulichgrüne Farbe besitzen, sonst würde es durch schlechte Aufbewahrung unbrauchbar geworden sein. Ein blosses Gemenge, durch Zusammenreiben von schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlen-saurem Ammoniak bereitet, kann keine krystallinische Beschaffenheit zeigen, und würde mit Säuren aufbrausen.

Es wird innerlich am besten in Pillenform verordnet, und die Pillen müssen in einem zugestopften Gläschen verabreicht werden.

Ein zusammengesetztes Kupferpräparat ist vor längerer Zeit unter dem Namen *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* von BEISSER und KÜCHLIN als Heilmittel und zwar innerlich gegen Syphilis empfohlen worden, scheint aber auch beinahe wieder der Vergessenheit übergeben worden zu sein. Zu der Bereitung desselben sollte die Auflösung des Kupfers in Aetzammoniakflüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt werden, dass der zuerst entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird und die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat. BUCHNER gab eine bestimmte Vorschrift: 35 Gran in der Kälte bereitetes kohlen-saures Kupferoxyd werden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die neutrale Auflösung wird mit 4 Unze Salmiak und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt. 2 Drachmen von diesem *Liquor Cupri ammoniato-muriatici* mit 20 Unzen Wasser verdünnt, geben die *Aqua antimiasmatica*.

Ammoniacum hydrochloratum crudum. *Rohes chlorwasserstoff-saures Ammoniak.*

(Ammonium muriaticum crudum. *Rohes salzsaures Ammonium.*

Sal ammoniacum crudum. *Rohes Salmiak.* Hydrochloras ammonicus crudus. Chloretum Ammonii crudum. *Rohes Chlorammonium.*

Ein Salz in oberwärts convexen, unterwärts concaven, bisweilen kegelförmigen, weissen Kuchen, von einem scharfen Geschmacke, in drei Theilen kalten und in gleichen Theilen heissen Wassers auflöslich, im Feuer sich verflüchtigend. Es besteht aus Ammoniak und Chlorwasser-stoffsäure. Wird in chemischen Fabriken aus den Bestandtheilen, die auf verschiedene Weise in Verbindung gebracht worden, bereitet. Nur das sublimirte werde angewandt.

Es sei von Schwefelsäure und metallischen Verunreinigungen völlig frei.

Ammoniacum hydrochloratum depuratum. *Gereinigtes chlorwasserstoffsaires Ammoniak.*

(Ammonium muriaticum depuratum. *Gereinigtes salzsaures Ammonium.* Sal ammoniacum depuratum. *Gereinigter Salmiak.* Hydrochloras ammonicus depuratus. Chloretum Ammonii depuratum. *Gereinigtes Chlorammonium.*)

Rohes chlorwasserstoffsaires Ammoniak werde in *anderthalb Theilen heissen Wassers* aufgelöst. Die noch heisse Auflösung werde sogleich filtrirt, und zur Krystallisation hingestellt. Die zurückbleibende Flüssigkeit werde in einem porcellanenen Gefässe über mässigem Feuer abgedampft, so lange weisse Krystalle entstehen. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt.

Es sei sehr weiss, von metallischen Verunreinigungen völlig frei.

Die Entdeckung und Anwendung des Salmiaks geht bis ins graue Alterthum. Den Namen *Sal ammoniacum* soll es davon erhalten haben, weil es nach PLINNIUS in grosser Menge in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon in Afrika gefunden, oder wahrscheinlicher, weil es aus dem Miste der Kameele jener Karavanen, welche diese Gegenden durchzogen, gewonnen wurde. Nach ANDERN führt er seinen Namen von der Provinz Ammonien in Libyen, in welcher er zuerst bereitet worden sein soll. Nach KOPP (Geschichte d. Chem. III. 4845) ist im Alterthume das bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Libyen, welche Landschaft Ammonia, von ἄμμος, Sand, hiess, wie in einem grossen Theile Nordafrika's vorkommende Steinsalz *sal ammoniacum* genannt worden; nichts deutet darauf hin, dass die Alten den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja ihn nur gekannt hätten. Bei den Arabern, und zwar bei GEBER, wird zuerst des Salmiaks auf unzweifelhafte Weise, und zwar gleichfalls unter dem Namen *sal ammoniacum* oder auch *sal armeniacum* Erwähnung gethan, doch kommt auch wieder später, noch im 11. Jahrhunderte, Steinsalz unter demselben Namen vor. Nach KOPP'S Meinung ist der Salmiak nach dem 7. Jahrhunderte zuerst nach Europa gekommen, und zwar aus Asien (vielleicht der vulkanische) unter dem Namen Armenisches Salz. GEBER lehrt aber schon, den Salmiak aus menschlichem Harne und *sal commune* bereiten, und ALBUCASES beschreibt eine Darstellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miste sublimirt werden soll.

Der Salmiak kommt im natürlichen Zustande in der Nähe von Vulcanen, z. B. in der Solfatara in Italien und an dem Krater des Vesuvus, vor, wo er manchmal ganz rein sublimirt ist; auch in verschiedenen Theilen von Asien und Afrika. So wird jährlich ein grosser Theil in dem Lande der Kalmucken, welches an Sibirien grenzt und zugleich zwischen der Mongolei und beiden Buchareien liegt, als natürliches Product gewonnen und durch den Handel nach Russland und Sibirien verführt. Das Vorkommen des Salmiaks unter den vulkanischen Auswürflingen in so bedeutenden Massen ist besonders in Asien sehr verbreitet. Ein Berg südlich von Korgos ist, wie KLAPROTH bemerkt, so reich an diesem Salze, dass die Landeseinwohner oft ihren Tribut dem Kaiser von China in Salmiak bezahlen. In einer in Peking 1777 erschienenen Beschreibung von Central-Asien wird gesagt: die Provinz Kutsche bringt Kupfer, Salpeter,

Schwefel und Salmiak hervor. Der letztere kommt von einem Salmiakberge, nördlich von der Stadt Kutsche, der voller Höhlen und Klüfte ist. Im Frühjahre, im Sommer und im Herbste sind diese Oeffnungen voll Feuer, so dass bei Nacht der ganze Berg wie durch Tausende von Lampen erleuchtet scheint, und sich niemand demselben nähern kann. Nur im Winter, wenn der viele Schnee das Feuer gedämpft hat, gehen die Eingebornen an die Arbeit, und zwar ganz nackt, um den Salmiak zu sammeln. — Das Salz findet sich in den Höhlen in Form von Stalaktiten, und es ist daher schwer abzulösen. Diese von der Natur ohne unser Zuthun bewirkte Erzeugung des Salmiaks durch einen Verbrennungsprozess entspricht so sehr der gleich zu erwähnenden künstlichen Salmiakbildung aus dem Kameelmiste, dass man zu der Annahme versucht wird, dass die Berge Asiens den Salmiak aus einem dem Kameelmiste ähnlichen Materiale produciren. Das Vorhandensein der Naphthaquellen und Kothvulcane (Salsen) auf beiden Seiten des Isthmus zwischen dem kaspischen und schwarzen Meere, der Naphthaquellen auf den Inseln Tschebekan, Baku und Salian u. s. w. an der Ostküste des kaspischen Meeres nöthigt uns ja ebenfalls, in der Zerstörung durch Feuer begriffene organische Substanzen im Innern der Erde anzunehmen. Nicht unerwähnt wollen wir jedoch lassen, dass FARADAY'S und VAUQUELIN'S Beobachtungen die Entstehung des Ammoniaks, welche zur Salmiakbildung nothwendig ist, unmittelbar aus seinen Elementen, Stickstoff und Wasserstoff, als möglich darthun.

Der grösste Theil aber wird künstlich producirt, und dieses geschah vormals vorzüglich in Aegypten — daher die Benennung *Sal ammoniacum aegyptiacum* — aus dem Miste der Kameele und einiger anderer Thiere, die von salzigen Pflanzen leben. Dieser getrocknete Mist wird von den Aermern des Landes als Brennmaterial benutzt, der hierbei erzeugte Salmiak, aus dem von den thierischen Stoffen beim Verbrennen entstehenden Ammoniak und aus der von den salzigen Bestandtheilen, welche von den Nahrungsmitteln in den Mist übergegangen sind, losgetrennten Salzsäure, verflüchtigt sich und verdichtet sich mit dem Russe in den Rauchfängen. Der Russ wird sorgfältig gesammelt und von den Salmiakfabrikanten gekauft. Dann werden gläserne Ballons, ungefähr 4 Fuss im Durchmesser, bis auf wenige Zoll von der Mündung mit dem Russe gefüllt, in einen länglichen Ofen gestellt, wo sie einer allmählig gesteigerten Hitze ausgesetzt werden. Der obere Theil der Glaskugel ragt aus dem Ofen hervor und wird verhältnissmässig von der Luft abgekühlt; den dritten Tag ist die Operation vollendet. Mit einem eisernen Stabe wird zuweilen in die Mündung der Glaskugeln gestochen, damit sie sich nicht verschliessen und Gefahr laufen zu zerspringen.

Nach dem Erkalten werden die Glaskugeln zerbrochen, und man findet dann den obern Theil derselben mit Salmiak in halbrunden Broten, gegen $2\frac{1}{2}$ Zoll dick, von graulich-weisser Farbe, halbdurchsichtig und mit etwas Elasticität begabt, überzogen; 26 Pfund Russ geben gegen 6 Pfund Salmiak.

Die Fabrikation des Salmiaks ist auch nach Europa übergegangen, und die erste Salmiakfabrik in Deutschland wurde 1759 von den Gebrüthern Gravenhorst in Braunschweig errichtet, welcher bald mehrere in und ausserhalb Deutschland folgten. Er wird aber hier auf eine andere Weise gewonnen, nämlich gemeinlich dadurch, dass man thierische, Stickstoff haltende Stoffe in verschlossenen Gefässen durch Feuer zersetzt, und das gewonnene Ammoniak mit Salzsäure verbindet. Gusseiserne Cylinder werden nämlich mit Knochen, Hörnern, Hautabgängen u. dergl. gefüllt und einer starken Rothglüehitze ausgesetzt. Die an das eine Ende der Cylinder gekitteten weiten Röhren leiten die entstehenden

Dämpfe in mit Wasser angefüllte Fässer, die wie die Flaschen eines Woulf'schen Apparats gestellt sind. Diese Dämpfe bestehen aus Wasser, brenzlichem Oele, essigsauerm, blausauerm und besonders vielem kohlen-sauern Ammoniak, welches sich mit dem vorhergehenden und mit einem Antheile Oel in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit, welche stark braun gefärbt ist, wird mit einer trüben Gipsauflösung zusammengerührt und digerirt, oder auch wohl durch gepulverten Gips filtrirt. Hierbei erfolgt eine gegenseitige Zersetzung beider Salze, die Schwefelsäure aus dem Gipse verbindet sich mit dem Ammoniak zu dem leicht auflöslichen schwefelsauren Ammoniak, die Kohlensäure aus dem Ammoniak tritt dagegen an die Kalkerde des Gipses und bildet mit dieser den unlöslichen kohlen-sauern Kalk. Die von dem Bodensatze getrennte, das neu gebildete schwefelsaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit wird dann mit Kochsalz im Ueberschusse versetzt, wobei wieder eine gegenseitige Zersetzung beider Salze erfolgt, und durch Umtausch der Säuren salzsaures Ammoniak und schwefelsaures Natron gebildet werden. Beide Salze, als im Wasser auflöslich, bleiben in der Flüssigkeit, können aber geschieden werden, entweder durch Krystallisation, indem beide Salze zu verschiedenen Zeiten krystallisiren, oder durch Sublimation, indem die ganze Lauge zur Trockne verdunstet und der sublimirbare Salmiak von dem feuerfesten Glaubersalze geschieden wird. Statt des Kochsalzes werden von den Fabrikanten auch wohl jetzt nur die Mutterlaugen von den Salinen verwendet.

Den durch Krystallisation gewonnenen Salmiak in zarten Flocken pflegt man aus den Gefässen, in welchen sie angeschossen sind, mit einem Löffel herauszunehmen, in eine durchlöchernte Form, welche die Gestalt eines Zuckerhutes hat, einzudrücken und in der Wärme zu trocknen. Dieser sogenannte Braunschweiger Salmiak in Zuckerhüten enthält aber gewöhnlich salzsaure Kalkerde, welche die Ursache seiner feuchten Beschaffenheit ist, und schwefelsaures Natron, welches Salz durch Krystallisation nicht vollständig abgeschieden werden kann.

Noch verschiedene andere Methoden werden zur Bereitung des Salmiaks befolgt, so z. B. lässt man den Harn faulen, destillirt das dadurch gebildete Ammoniak ab; oder Gemenge aus Steinkohlen, Kochsalz, thierischen Theilen und Thon werden in eigenen Oefen verbrannt und der erzeugte Russ sublimirt u. s. w.

Zum arzneilichen Gebrauche ist nur allein der sublimirte geeignet, doch muss er hierzu durch Auflösen und Krystallisiren zubereitet werden. Dies geschieht nun einestheils deswegen, um etwa mechanisch beigemengte Unreinigkeiten abzuschneiden, dann aber auch deswegen, weil der sublimirte Salmiak einen gewissen Grad von Elasticität besitzt, vermöge welcher die Theile unter der Keule ausweichen, so dass er schwer zu pulvern ist, wogegen die kleinen Krystalle desselben sich leicht und bequem zerreiben lassen. Man bringt also zu diesem Zwecke in einer Schale von Porzellan oder Sanitätsgeschirr reines Wasser zum Sieden, trägt unter fleissigem Umrühren zerstoßenen Salmiak hinein, so lange als noch etwas aufgelöst wird; zinnerne, noch weniger kupferne Geschirre dürfen hierzu nicht angewendet werden, weil diese Metalle in die Salzlösung eingehen. Die Auflösung wird dann heiss filtrirt und zum Erkalten hingestellt, worauf der grösste Theil des aufgelösten Salzes in Krystallen anschiesst. Die davon abgessene Lauge wird wieder zum Kochen erhitzt, abermals so viel Salmiak aufgelöst, als sich in der Hitze auflösen vermag, und wie vorhin verfahren. Die letzte Lauge raucht man zur Trockne ab und hebt den Rückstand als unreinen Salmiak zur Bereitung der Aetzammoniakflüssigkeit auf.

Die Bestandtheile dieses Salzes, Ammoniak und Salzsäure, wurden erst Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von BOYLE entdeckt, der es aus Harngeist und Salzsäure zusammensetzen lehrte. Um die Zusammensetzung dieses Salzes nach der jetzigen Theorie verstehen zu können, ist Folgendes zu bemerken. Bei den Verbindungen des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren finden wir, dass der Wasserstoff der Säure gerade hinreichend ist, um mit dem Ammoniak Ammonium zu bilden (s. *Liquor Ammonii caustici*), und dass folglich ein solches Salz, ähnlich wie die aus wirklichen einfachen Metallen, aus dem zusammengesetzten Metalle Ammonium und einem Salzbildner besteht. Ein Volum gasförmige Chlorwasserstoffsäure z. B. verbindet sich mit 1 Volum Ammoniakgas zu einem neutralen Salze, dem Salmiak, welcher nach dieser Ansicht aus Chlor und Ammonium (d. h. dem aus Ammoniak und Wasserstoffe zusammengesetzten Metalle) besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muss. Das Verhältniss zwischen dem Ammoniak und dem Wasserstoffe der Chlorwasserstoffsäure ist von der Art, dass daraus Ammonium entsteht. Das Chlorwasserstoffgas enthält nämlich sein halbes Volum Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$ Mal sein Volum Wasserstoffgas, d. h. drei Mal so viel als das saure Gas. Um aber Ammoniak in Ammonium umzubilden, muss ersteres den dritten Theil von dem Wasserstoffgase, welches es schon enthält, noch in sich aufnehmen, und dieser wird ihm gerade durch das Chlorwasserstoffgas dargereicht: das Ammoniak wird dadurch zu metallartigem Ammonium, welches sich nun mit dem Chlor, von dem zersetzten Chlorwasserstoffgase zu Chlorammonium verbindet. Dadurch ist erklärlich, dass Ammoniak sich zwar mit Chlorwasserstoff, aber nicht mit Chlor, wenn nicht eine Zersetzung vorhergegangen ist, vereinigt; eben so wenig, wie sich Kali mit Chlor vereinigt, wohl aber Kalium mit Chlor und Kali mit Chlorwasserstoff. Kommt Ammoniak mit Chlor in Berührung, so wird ersteres zerlegt in Stickstoff und metallartiges Ammonium; ersterer bleibt gasförmig, letzteres bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile des Ammoniaks — Stickstoff und Wasserstoff — wird nämlich dahin umgeändert, dass der Gehalt an Wasserstoff um ein Drittel vermehrt (Ammonium), und eben dadurch der vorher gebunden gewesene Stickstoff frei wird. Dieses geht aus folgendem Versuche hervor: Leitet man Chlorgas in concentrirtes flüssiges Ammoniak, so entzündet sich jede in die Flüssigkeit eindringende Blase mit einem Knalle, jedoch ohne dass etwas davon umhergeworfen wird. Dieser Versuch ist gefahrlos, ob man gleich wegen des Knalles jeden Augenblick das Zerspringen des Gefässes befürchten sollte. Ist die Ammoniakflüssigkeit verdünnt, so geschieht die Zerlegung weniger schnell, ohne Feuer und mit langsamer Entwicklung von Stickstoffgas, welches auf diese Weise in bedeutender Menge rein erhalten werden kann. Ein Theil Ammoniak giebt nämlich seinen Wasserstoff ab, um mit einem andern Theile Ammoniak Ammonium zu bilden, wobei Stickstoff frei wird.

Wir können nun die Zersetzung des Chlorammoniaks oder Salmiaks durch Kalkerde, deren wir uns zur Bereitung des reinen und kohlen-sauren Ammoniaks bedienen, verstehen. Die Kalkerde ist nämlich ein oxydirter Körper, welcher sich nicht mit dem Chlor aus dem Chlorammonium verbinden kann, wenn er nicht zuvor zu Calcium reducirt wird. Der Wasserstoff aber, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verwandelt worden war, ist genau hinreichend, um den Antheil Kalk zu Calcium (das metallische Radical der Kalkerde) zu reduciren, welcher zur Neutralisirung desjenigen Antheils Chlor, womit das Ammonium verbunden war, erforderlich ist. Hierdurch entsteht nun Chlorcalcium, Ammoniak und Wasser. Wenn also die Kalkerde vom Ammonium zu Calcium reducirt wird, so verliert das Ammonium seine metallische Natur und wird flüch-

tiges Alkali, aber nicht durch Oxydation einer metallischen Basis, wie bei dem Kali und Natron, sondern dadurch, dass $\frac{1}{4}$ seines Wasserstoffs, welches sich vom Ammonium trennt, durch den Sauerstoff der Kalkerde zu Wasser wird.

Der Salmiak krystallisirt in weissen, federartigen, biegsamen Krystallen und langen vierseitigen Pyramiden. Sein spec. Gew. ist 1,450. Er hat einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack, ist luftbeständig, lässt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen und ohne zersetzt zu werden, sublimiren, löst sich in 2,72 kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, in Weingeist sehr wenig auf. Auf glühende Kohlen gestreut theilt er der Flamme eine blaugrüne Farbe mit. Mit oxydirten Salzbasen zerlegt giebt er 16,78 Proc. Wasser. Kalium, Zink, Eisen entbinden daraus Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Er wird aus gleichen Volumen chlorwasserstoffsaueren Gase und Ammoniakgas gebildet, die sich unter Wärmeentwicklung zu Salmiak verdichten. Als chlorwasserstoffsaueres Salz betrachtet ist der Salmiak $\text{N H}^3 + \text{Cl H} = 669,603$ und besteht hiernach aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Chlorwasserstoffsäure; als Chlorammonium ist er $\text{N H}^4\text{Cl} = 669,603$, und besteht dann aus 33,82 Ammonium und 66,48 Chlor.

Der käufliche krystallisirte Salmiak ist nicht als rein zu betrachten, sondern häufig durch schwefelsaures Natron, von der Bereitung herrührend, verunreinigt, was bei dem sublimiren nicht eintreffen kann, daher dieser zum Auflösen und Krystallisiren anzuwenden ist. Ein guter Salmiak muss trocken und völlig neutral sein und eine vollkommen weisse Farbe haben. Ist er gefärbt, so deutet dies auf Beimischungen, hat er z. B. eine schwärzliche Farbe, so deutet dies auf einen Gehalt an Kohle oder empyreumatischem Oele. Er muss sich ohne allen Rückstand verflüchtigen, ohne dabei in Fluss zu kommen, der in Hüten vorkommende krystallisirte Salmiak hinterlässt oft 10 Proc. Kochsalz oder Glaubersalz oder beide. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung zeigt der mit Silberauflösung entstandene käsige Niederschlag (Chlor-silber) Kochsalz oder salzsaure Talkerde, der durch salzsaure Barytauflösung erzeugte Niederschlag (Schwerpath) Glaubersalz oder Bittersalz an. Der Salmiak kann aber auch mit schwefelsaurem Ammoniak verunreinigt sein, und in diesem Falle wird sich der Salmiak völlig verflüchtigen, die Auflösung desselben würde aber doch durch Barytauflösung gefällt werden. Ist der Rückstand in Wasser gar nicht auflöslich und von rother Farbe, so deutet dies auf Eisenoxyd, welches vom Zerstoßen im eisernen Mörser herrühren kann; und in diesem Falle wird schon der Salmiak selbst eine mehr oder weniger gelbe Farbe haben, auch wird die Auflösung desselben durch Galläpfeltinctur eine schwärzliche Farbe erhalten. Sollte der Rückstand Kupfer sein, etwa vom messingenen Mörser herrührend, so wird Ammoniak davon eine blaue Farbe annehmen, auch die Salmiakauflösung durch blausaures Eisenkali roth gefällt werden. Eine Verunreinigung mit Blei, die wohl nicht häufig vorkommen möchte, deren jedoch MEISSNER (Berl. Jahrb. XXIX. 4. S. 294) erwähnt, indem er einen auf das Pfund 12 Gran betragenden Rückstand in weissen, sehr kleinen Nadeln beim Auflösen des Salmiaks in Wasser als Chlorblei erkannte, wird durch Schwefelwasserstoffwasser entdeckt. War der Niederschlag braunes Schwefelzinn, so ist dieses in Hydrothionammoniak auflöslich. In neuerer Zeit haben MERK (BUCHN. Repert. XXXI. S. 454) und auch GEIGER (Magazin XXVIII. S. 284) den Salmiak bisweilen bromhaltig gefunden, was man entdeckt, wenn man die wässrige Lösung des Salmiaks mit Chlor behandelt, wodurch eine gelbe Farbe hervorgerufen wird, und durch Schütteln der Auflösung mit Aether, der sich dann mehr oder weniger rothgelb färbt. Eine solche Verunreinigung des Salmiaks kann vorkommen, wenn zur Bereitung desselben Mutterlaugen von Salzsoolen oder von Meerwasser be-

nutzt wurden, in denen Bromverbindungen vorhanden sind. WINKLER und BUCHNER (Repert. XXXI. S. 456) haben ähnliche Erfahrungen gemacht.

Der Salmiak wird in der Medicin sowohl innerlich als äusserlich angewandt; beim innerlichen Gebrauche wird der stechende Geschmack desselben am Besten durch Lakrizensaft oder Lakrizenholz versteckt. Dabei muss man sich hüten, ihn mit fixen Alkalien, Kalkwasser oder auch solchen alkalischen Salzen zusammenzubringen, die eine schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsäure enthalten, als essigsaures, weinsaures Kali, aber auch nicht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Erd- und Mittelsalzen dieser Säuren, wie Alaun etc. In den Gewerben wird der Salmiak beim Löthen und Verzinnen gebraucht, um die Oberfläche des Metalls gegen die Oxydation zu schützen, wozu jedoch auch der unreine Salmiak anwendbar ist.

Ammoniacum hydrochloratum ferratum. Eisenhaltiges chlorwasserstoffsäures Ammoniak.

(Ammonium muriaticum ferruginosum seu martiatum. *Eisenhaltiges salzsaures Ammonium.* Flores Salis ammoniaci martiales. *Eisenhaltige Salmiakblumen.* Hydrochloras ammonicus cum Sesquichloreto Ferri. [Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri.]

Nimm: *Gereinigtes chlorwasserstoffsäures Ammoniak sechs Unzen.*
Löse sie auf in
destillirtem Wasser zwölf Unzen.

Setze hinzu
anderthalb Chloreisen eine Unze.

Bringe es in einem porzellanenen Gefässe im Dampfbade, welches die Temperatur von 60 bis 70° C. nicht überschreitet, unter fortwährendem Umrühren zur Trockne und in ein Pulver.

Es werde in einem gut verschlossenen Gefässe an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Es sei ein pomeranzengelbes Pulver, von stechendem, herbem Geschmacke, in Wasser völlig auflöslich, an der Luft feucht werdend.

Es enthält in 100 Theilen 2,5 Theile Eisen, oder 7,4 anderthalb Chloreisen.

Dieses Arzneimittel wird zuerst von BASILIUS VALENTINUS in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts angeführt. Später wurde es von mehreren älteren Chemikern unter allerhand mystischen Namen angeführt, als: philosophische Säure, *aroma Philosophorum*, *flos auri* u. s. w. Die Bereitung dieses Mittels war ausserordentlich kostspielig und umständlich, und blieb es bis auf die neuere Zeit, bis im Jahre 1787 SCHILLER ein Verfahren beschrieb, dieses Salz dadurch zu bereiten, dass 4 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit $\frac{3}{4}$ einer mit Eisen gesättigten Salzsäure zur Trockne eingedickt wurde, da es früher immer durch Sublimation aus Blutstein oder *Crocus martis adstringens* mit Salmiak dargestellt wurde, wodurch man eine verschieden geschichtete Masse erhielt, die zu Pulver gerieben wurde. 1804 änderte ROLOFF das Verfahren dahin ab, dass er das Salz

aus der wässrigen Auflösung krystallisiren liess, wodurch er ein stets gleiches Präparat zu gewinnen hoffte, und dieses Verfahren war auch von der vorigen Pharmakopöe aufgenommen worden. Man erhält nun zwar schön rothgelb gefärbte Krystalle, die indessen schon durch ihre verschieden nüancirte Färbung eine nicht durch ihre ganze Masse gleiche Zusammensetzung anzeigen, so dass sie, um ein möglichst gleich zusammengesetztes Arzneimittel zu erhalten, sämmtlich zerrieben und in ein gleichförmiges Pulver verwandelt werden mussten. Die chemische Verwandtschaft zwischen dem krystallisirenden Chlorammonium (Salmiak) und dem zerfliesslichen nicht krystallisirenden Eisenchlorid ist nicht stark genug, um das durch dieses verschiedene chemische Verhalten beider Salze bedingte Hinderniss zu einer nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgenden Verbindung derselben zu einem Doppelsalze zu überwinden, so dass das krystallisirende Chlorammonium bald mehr bald weniger von dem Eisenchlorid mit sich verbindet, letzteres in bei weitem überwiegendem Verhältnisse in der Mutterlauge bleibt, und beide Salze durch mehrmaliges Umkrystallisiren völlig getrennt werden können, so dass das Chlorammonium ohne allen Eisengehalt auskrystallisirt, das Eisenchlorid aber in der Mutterlauge zurückbleibt. Unterbleibt aber die Krystallisation, und wird das Präparat, wie jetzt die Pharmakopöe vorschreibt, allein durch Abdampfen der beiden Salzaufösungen von bestimmtem Gehalte bereitet, so muss dieses von stets gleicher Beschaffenheit ausfallen, wenn die beiden Salzaufösungen den vorgeschriebenen Gehalt an festen Bestandtheilen wirklich enthalten, und die Hitze beim Abdampfen, wie vorgeschrieben, gehörig gemässigt ist, damit keine Zersetzung eintrete. Das Eisenchlorid erleidet nämlich durch zu weit gesteigerte Hitze bald eine Zersetzung in der Art, dass von den Bestandtheilen des Wassers der Wasserstoff einen Theil Chlor dem Eisenchlorid entzieht, um als flüchtige Chlorwasserstoffsäure davon zu gehen, der Sauerstoff desselben dagegen mit dem seines Chlors beraubten Eisen sich zu Eisenoxyd verbindet. Bei vorsichtiger Bereitung wird das Präparat die geforderten Eigenschaften und Eisengehalt zeigen.

Hinsichts der Nomenclatur ist eine nicht durchgeführte Consequenz auffallend, denn bei demselben Präparate wird chlorwasserstoffsaures Ammoniak neben anderthalb Chloreisen aufgeführt; ist aber letzteres ein sogenanntes Haloidsalz, aus Eisen und dem Salzbilder Chlor bestehend, so ist auch das erstere: Chlorammonium, und nicht chlorwasserstoffsaures Ammoniak, und das Präparat müsste dann *Chloretum Ammoniaci cum Sesquichloreto Ferri* heissen.

Der eisenhaltige Salmiak bildet ein Pulver von orangegelber Farbe, welches safranartig riecht, stechend und zusammenziehend schmeckt, aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, und sich in Wasser vollständig auflöst. Bleibt ein Rückstand, so enthielt die Eisenauflösung Eisenchlorür (salzsaures Eisenoxydul), welches sich bei der Berührung mit der Luft während des Abdampfens zersetzte, und nun bei der Auflösung des Salzes ein basisches Salz zurücklässt. Aber auch aus der Eisenchloridauflösung kann sich ein basisches Salz gebildet haben, wenn bei der Abdampfung eine zu starke Hitze angewendet worden war, wobei sich Chlorwasserstoffsäure verflüchtigte. Ferner erleidet dieses Präparat eine Veränderung durch das Sonnenlicht, es wird heller, eben so, wie wir es an dem *Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus* sehen. Andererseits muss aber das Präparat nicht freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstabe beim Darüberhalten weisse Dämpfe (Salmiak) bildet. Mit Aetzammoniak muss es einen hinlänglichen rothbraunen Niederschlag (Eisenoxyd) geben. Sollte unreines kupferhaltiges Eisen zur Bereitung der Eisenauflösung angewendet worden sein, so wird ein in die Auflösung hingestellter blanker Eisenstab in kurzer Zeit sich mit Kupfer überziehen.

Da dieses Präparat aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, so lässt es sich nicht gut in Pulver oder Pillenform verordnen, wogegen es in der Auflösung sich am Besten geben lässt, wobei aber alle adstringirende Mittel, die das Eisen niederschlagen, und alle bei *Ammoniacum hydrochloratum depuratum* erwähnten Substanzen, die den Salmiak zersetzen würden, vermieden werden müssen.

Amygdalae amarae. Bittere Mandeln.

(*Amygdalus communis* L. Varietas amara.)

[Rosaceae - Amygdaleae.]

Längliche, zusammengedrückte Samen, mit einer häutigen, braungelben Schale, innen weiss, von bitterm Geschmacke. Alte, innen mit gelben Flecken gesprengte müssen verworfen werden. Der Baum wird im wärmeren Europa angebaut.

Amygdalae dulces. Süsse Mandeln.

(*Amygdalus communis* L.)

[Rosaceae - Amygdaleae.]

Längliche, zusammengedrückte Samen, den bittern ähnlich, oft grösser, bisweilen jedoch auch kleiner als diese, von nicht bitterm Geschmacke. Alte, von ranzigem Geschmacke und innen durch gelbe Flecke verunstaltet müssen verworfen werden. Der Baum wird im wärmeren Europa angebaut.

Amygdalus communis LINN. Gemeiner Mandelbaum.

Abbild. PLENCK 385. HAYNE IV. 39. Pl. med. 312. 313. G. u. v. SCHL. 6. Syst. sexual. Cl. XII. Ord. 4. Isocandria Monogynia. Ord. natural. Rosaceae - Amygdaleae.

Ein Baum von mittlerer Höhe, der ursprünglich in Mauritanien einheimisch sein soll; er wird im nördlichen Afrika und in den südlichen Ländern von Europa, auch in mehreren Gegenden Deutschlands angepflanzt. An den aufrechten Aesten stehen auf drüsigen Blattstielen die hellgrünen, glatten, länglich-lanzettförmigen, zugespitzten, stumpf gesägten Blätter. Im ersten Frühlinge erscheinen die ziemlich grossen rosenrothen oder weissen Blumen auf kurzen Stielen, längs der Aeste zerstreut einzeln oder zu zweien. Die zahlreichen Staubfäden, auf dem Kelche sitzend, sind kürzer als die Blumenblätter. Der einfache freie Fruchtknoten entwickelt sich zu einer Steinfrucht (*Drupa*), welche eiförmig, etwas zusammengedrückt, grünlich-grau und filzig ist; der Steinkern grubig, holzig, fest (in einer Varietät zerbrechlich — Krachmandeln), und enthält einen (oder zwei) hängenden Samen, bestehend aus einem Embryo mit zwei gewölbten ölig-fleischigen Kotyledonen.

Zwei Varietäten: α) *A. communis*, mit Drüsen mehr am Rande des Blattes, grösseren weissen Blumen, einem Griffel, der länger ist als die Staubgefässe, süssem Samenkerne. β) *A. communis amara*, mit Drüsen mehr auf dem Blattstiele, kleinern rosenrothen Blumen, einem Griffel von der Länge der Staubfäden und bitter schmeckendem Samenkerne. Von HAYNE als *A. amara* für eine eigne Art angesehen.

Die süßen Mandeln haben einen sehr angenehmen, süßlich-öligen Geschmack mit etwas Gewürzhaftigkeit. Es kommen im Handel mancherlei Sorten vor, von denen die italienischen und valencer, als die grössten und wohlgeschmecktesten, den provencer und barbadischen vorgezogen werden. Ausserdem kommen auch noch die in einer leicht zerbrechlichen Schale eingeschlossenen Krach- und Knackmandeln zu uns, welche von einer besondern Spielart des Mandelbaums abstammen.

Die bittern Mandeln geben bei der Destillation mit Wasser ein mit Blausäure geschwängertes scharfes und bitteres Oel. Dass diese beiden Stoffe, wie man sonst vermuthete, in den äussern Schalen der bittern Mandeln enthalten seien, war nach den Versuchen von REMMLER (Almanach 1787. S. 436) und besonders von VOGEL (Schw. J. XIX. S. 59) nicht ferner anzunehmen, da beide Chemiker aus den geschälten bittern Mandeln die erwähnten Producte erhielten, wogegen die Schalen ein geruch- und geschmackloses Destillat lieferten. Ebenso wenig sind sie aber auch in dem fetten Oele enthalten, denn das kalt ausgepresste Oel der bittern Mandeln ist eben so geruchlos wie das von süßen Mandeln. Doch erhält man, wie PLANCHE beobachtet hat, ein stark riechendes fettes Oel, wenn man die bittern Mandeln in Wasser taucht, um die Haut abzulösen, und sie an einem warmen Orte trocknet, bevor man sie unter die Presse bringt.

VOGEL (Schw. J. XIX. S. 59) kochte die Schalen der bittern Mandeln mit kaustischer Kalilauge und erhielt eine dunkelrothe Auflösung, aus welcher die Säuren einen braunen Niederschlag und ein fettes Oel absonderten. Auch das zum Erweichen gebrauchte Wasser liess ein braunes Pulver fallen. Dieses braune Pulver, ebenso die durch kochendes Wasser erschöpften Schalen, färben die Eisenauflösung dunkelschwarz, woraus VOGEL auf Gerbestoffgehalt schliesst. Die geschälten Mandeln wurden ausgepresst, die rückständige Kleie mit Wasser destillirt, und dadurch ein blausäurehaltiges Wasser und ein schweres weisses Oel erhalten. Der Rückstand in der Retorte wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit zur Honigdicke abgeraucht und mit kochendem Weingeiste behandelt, der einen grossen Theil auflöste und nach dem Abrauchen $9\frac{1}{2}$ Procent eines sehr süßen durchsichtigen Syrups hinterliess, der nur einen schwachen bitteren Nachgeschmack hatte und sich in jeder Hinsicht als flüssiger Zucker verhielt. Was der Weingeist nicht aufgelöst hatte, war Gummi mit einer Art Eiweiss oder Käsestoff, von PFAFF Emulsin benannt, weil von ihm vorzüglich mit die Eigenthümlichkeit der aus den ölreichen Samen gebildeten Emulsionen abhängt. Der nach dem Auskochen erhaltene Rückstand hatte getrocknet noch ein fettiges Ansehen, das noch anklebende Oel wurde durch Alkohol ausgezogen, worauf eine weisse Materie zurückblieb, die, mit Wasser eingeknetet und im Keller einige Tage aufbewahrt, das Ansehen von gegohrnem Kuhkäse erhielt, den eigenthümlichen starken Käsegeruch annahm, sich in warmer Kalilauge und Ammoniak, auch in verdünnten Säuren, auflöste und im rothglühenden Tiegel die Erscheinungen verbrennender thierischer Materie zeigte. Die rückständige Asche enthielt kohlen-saures Kali und phosphorsauren Kalk.

Werden die Mandeln mit kaltem Wasser angerieben, so löst sich Alles bis auf $\frac{1}{20}$ faserigen Rückstand zur Emulsion auf. Diese verhält sich im Wesentlichen wie die Milch und enthält wie diese eine Art Käsestoff (Emulsin), der sich schon durch das Kochen und beim Hinstellen in einer flachen Schale, auch bei gewöhnlicher Temperatur, mit dem fetten Oele als Rahm auf der Oberfläche abscheidet, ferner fettes Oel und Zucker. Auch enthält diese Emulsion phosphorsauren Kalk, wie die gewöhnliche Milch.

Nach dieser Analyse enthalten 100 Th. bittere Mandeln: Wasser unbestimmt; Schalen 8,5, fettes Oel (muss den dritten Theil mehr betragen) 28,0; Käsestoff

(Emulsin) 30,5; Schleimzucker 6,5; Gummi 3; Pflanzenfaser 5,0; schweres ätherisches Oel und Blausäure unbestimmt. Die Menge dieses Oels giebt PAGENSTECHER (TROMMSD. J. XIX. S. 73) — vom Pfunde eine Drachme — offenbar zu hoch an; v. ITTNER (SCHWEIGG. J. XXIV. S. 395) erhielt aus 6 Pfunden 1 Drachme und 40 Gran Oel und 2 Pfund concentrirtes Wasser.

BOULLAY (TROMMSD. N. J. III. 1. S. 352) hat die süßen Mandeln analysirt und hierbei im Wesentlichen denselben Weg wie VOGEL eingeschlagen, auch im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten, mit dem Unterschiede, dass die Destillation unterblieb. Doch sieht er den Pseudokäsestoff der Mandeln nur für gewöhnlichen Eiweissstoff an, der es nur einer Beimischung von etwas Oel zu verdanken habe, dass er durch eine Art Gährung in den Zustand von Käse übergehe, indem das durch Erhitzung oder Säuren in der Mandelmilch bewirkte Coagulum, durch Pressen seines Oels beraubt, alle Eigenschaften des Eiweissstoffes zeige. Nach PFAFF unterscheidet sich aber das Emulsin wesentlich von dem gewöhnlichen Eiweisse durch den Mangel an Schwefel, daher es denn auch bei der freiwilligen Zersetzung keinen geschwefelten Wasserstoff giebt.

100 Theile süße Mandeln bestehen nach BOULLAY aus: Wasser 3,5, Schalen 5,0, fettem Oele 54,0, Käsestoff (Eiweissstoff) 24,0, Schleimzucker 6,0, Gummi 3,0; Pflanzenfaser 4,0, Essigsäure und Verlust 0,5. S. = 100. Nach einer Analyse von BIZIO bestehen die Mandeln aus: fettem Oele 67,000, Zumin 4,750, Amygdalin 11,400, stärkemehlhaltiger Substanz 7,950, Zucker 0,558, Gummi 4,570, Extractivstoff 3,000, Faserstoff 2,820, Verlust 0,952. S. = 100.

Ueber das blausäurehaltige Princip in den bitteren Mandeln haben ROBQUET und BOUTRON-CHARLARD (N. Jahrb. von SCHWEIGGER-SEIDEL I. 1831. S. 223), die früheren Versuche von PLANCHE, HENRY und GUBOURT aufnehmend, nachgewiesen, dass das flüchtige Bittermandelöl und die Blausäure, welche bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser erhalten werden, nicht in den Mandeln präexistiren, sondern Producte der Destillation sind. Das durch Auspressen erhaltene fette Oel enthält nämlich keins der erwähnten Producte, und auch aus der rückständigen Mandelkleie zieht Aether nur noch etwas fettes Oel aus; es ist aber bekannt, dass sowohl das flüchtige Bittermandelöl als die Blausäure in fetten Oelen und in Aether leicht löslich sind, also in diesen Lösungsmitteln gefunden werden müssten, wenn sie in den bitteren Mandeln schon vorhanden gewesen wären. Wird dagegen die rückständige Mandelkleie mit Wasser befeuchtet und destillirt, so wird dieselbe Menge flüchtiges blausäurehaltiges Oel erhalten, wie vor dem Auspressen des fetten Oeles. Benetzt man die Mandelkleie, der alles fette Oel durch Aether entzogen worden ist, mit Wasser, trocknet sie an der Luft und behandelt sie jetzt wieder mit Aether, so enthält dieser jetzt flüchtiges Bittermandelöl, woraus hervorgeht, dass dieses erst aus den in der Mandelkleie enthaltenen Substanzen unter Mitwirkung des Wassers gebildet wurde.

Wird die Mandelkleie, gleichviel ob vor oder nach der Behandlung mit Aether, mit kochendem Alkohol ausgezogen, so bleibt sie nachher mit Wasser benetzt geruchlos und giebt damit destillirt kein flüchtiges Oel mehr. Aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit aber setzen sich beim Erkalten weisse Krystalle ab, von denen durch Abdunsten eine noch grössere Menge erhalten wird. Dieser krystallinische Körper ist das Amygdalin. Es findet sich nicht in den süßen Mandeln, und nach WIDTMANN und DENK (BUCHN. Repert. XLV. S. 423) auch nicht in der frischen und getrockneten Rinde von *Prunus Padus* und den Blättern von *Prunus Lauro-Cerasus*.

Dass das Amygdalin wesentlichen Antheil an der Bildung des Bittermandelöls habe, schien zwar hieraus sich von selbst zu ergeben, doch ist dieses erst von LIEBIG und WÖHLER (Annal. d. Pharm. 1837. XXII. S. 4) bewiesen worden.

Das Amygdalin präexistirt in den bitteren Mandeln, denn man erhält dasselbe in Krystallen, wenn man eine concentrirte wässrige Emulsion von bitteren Mandeln sogleich nach ihrer Darstellung in der Kälte mit einer grossen Menge absoluten Alkohols vermischt, die Flüssigkeit durch Leinwand abpresst, filtrirt, bis zum Kochen erhitzt, von Neuem filtrirt und an der Luft langsam verdunsten lässt. Um die grösste Ausbeute an Amygdalin zu erhalten, wird die durch starkes Pressen möglichst vom fetten Oele befreite Mandelkleie zweimal mit Alkohol von 95 Proc. kochend behandelt, die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich meistens noch etwas fettes Oel ab, was man absondert; man erhitzt sie alsdann aufs Neue und sucht sie durch Filtriren klar zu erhalten. Wenn man sie jetzt mehrere Tage stehen lässt, so setzt sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, der grössere Theil aber bleibt gelöst. Man destillirt daher so weit ab, dass etwa $\frac{1}{6}$ zurückbleibt, und mischt ein halbes Volum Aether hinzu. Hierdurch wird alles Amygdalin niedergeschlagen. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter und presst ihn zwischen mehrmals erneuertem Fliesspapiere so stark als möglich aus. Die Krystalle enthalten nämlich stets eine nicht unbedeutende Menge fetten Oels, was ihnen hartnäckig anhängt. Um dieses gänzlich zu entfernen, wird das Amygdalin in einer Flasche mit Aether geschüttelt, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Aether gewaschen, bis ein Tropfen desselben auf einer Wasserfläche verdampft keine Oelhaut mehr hinterlässt. Jetzt von Neuem in kochendem Alkohol gelöst fällt es beim Erkalten beinahe gänzlich in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen heraus. Wendet man beim ersten Ausziehen der Bittermandelkleie nun Alkohol von 80—84 Proc. an, so löst sich neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zuckers auf, welcher durch Aether theilweise mitgefällt wird; wendet man keinen Aether an, so bleibt in der schleimigen Mutterlauge $\frac{1}{4}$ Amygdalin zurück, was sich nicht mehr trennen lässt. Ein Oelgehalt des Amygdalins giebt sich dadurch zu erkennen, dass die wässrige Auflösung nicht klar und durchsichtig, sondern opalisirend ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr $2\frac{1}{2}$ Proc.

Später ist von LIEBIG und WÖHLER die Darstellung des Amygdalins dadurch verbessert worden, dass sie den mit demselben ausgezogenen Zucker durch Gährung zerstören. Man destillirt nämlich, nachdem man die gepresste Mandelmasse zweimal mit Alkohol ausgekocht hat, den Alkohol ab, ohne den syrupartigen Rückstand zu heiss werden zu lassen, verdünnt diesen mit Wasser, setzt gute Hefe zu und lässt ausgähren. Nachdem die ziemlich lebhaft Gährung aufgehört hat, filtrirt man die Flüssigkeit, dunstet sie bis zur Syrupsconsistenz ab und mischt Alkohol hinzu, wodurch das Amygdalin fast vollständig als ein weisses, fein krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird. Dieses wird durch Abpressen und Auflösen in kochendem Alkohol gereinigt.

WINCKLER (BUCHN. Repert. 4838. XV. 4.) und ebenso auch BETTE (Annal. d. Chem. u. Pharm. 4839. XXXI. 244) ziehen es vor, den Zucker durch Waschen des Amygdalins mit kaltem Alkohol zu entfernen, wodurch auch zugleich alles fette Oel weggenommen wird. Da indessen doch zugleich auch etwas Amygdalin von dem Alkohol aufgenommen wird, so rath BETTE, den Alkohol abzudestilliren und den Rückstand mit etwas Mandelkuchen von süssen Mandeln zu destilliren, wodurch Bittermandelwasser erhalten wird, dessen Stärke freilich erst normirt werden müsste, ehe man es in Gebrauch zieht.

Das Amygdalin krystallisirt in farblosen kurzen Nadeln oder Schuppen; es hat keinen Geruch, aber einen schwach bitteren, hintennach bittermandelähnlichen Geschmack. Es ist nicht flüchtig, schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern bläht sich unter Zersetzung auf, in deren Folge ammoniakhaltige Destillations-

producte entstehen. In Wasser ist es leicht löslich. Wasserfreier Alkohol nimmt in der Kälte fast nichts davon auf, von kochendem aber wird es aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten damit chemisch verbunden wieder heraus. Alkohol, wenn er auch nur 4 bis 5 Proc. Wasser enthält, löst im Kochen mehr Amygdalin auf, als wasserfreier, und behält beim Erkalten doch nur $\frac{1}{240}$ seines Gewichts davon zurück. Der mit dem krystallisirten Amygdalin verbundene Alkohol dunstet an der Luft allmählig ab. Wird das Amygdalin in kochendem 80procentigen Alkohol aufgelöst, so krystallisirt es beim Erkalten mit Wasser verbunden, als Hydrat, heraus, welches $3\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthält. Aus einer bei etwa $+ 40^{\circ}$ C. = 32° R. gesättigten wässrigen Lösung krystallisirt ein Amygdalinhydrat mit 40,57 Proc. Wasser in durchsichtigen Prismen heraus, die ziemlich voluminöse Gruppen bilden, die an der Luft unklar werden und hierbei einen Theil, 3,5 Proc., über Schwefelsäure 7 Proc. und bei $+ 120^{\circ}$ C. = 96° R. alles Wasser verlieren.

Wird Amygdalin mit Salpetersäure destillirt, so bildet sich Benzoësäure, und in den Destillationsproducten findet man Bittermandelöl. Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt giebt es $\frac{3}{4}$ von seinem Gewichte Bittermandelöl, ausserdem Kohlensäure, Benzoësäure und Ameisensäure, und die Säure in der Retorte enthält Ammoniak. Wird Amygdalin mit Aetzkali- oder Barytwasser oder einer andern starken Base gekocht, so wird es in der Art zersetzt, dass Ammoniak entweicht und eine neue Säure, die Amygdalinsäure, entsteht, welche sich mit der angewandten Base vereinigt und von dieser durch eine stärkere Säure, wie Schwefelsäure, wenn die Base Baryterde war, abgeschieden werden kann. Aus 4 Aeq. Amygdalin, $C^{40}H^{27}NO^{22}$, und 2 Aeq. Wasser, H^2O^2 , entstehen: 4 Aeq. Ammoniak, H^3N , welches gasförmig entweicht, und 4 Aeq. Amygdalinsäure, $C^{40}H^{26}O^{24}$, welche mit der Base verbunden bleibt.

Das wasserleere Amygdalin ist $C^{40}H^{27}NO^{22}$ = 5774,465, und besteht aus 52,976 Kohlenstoff, 5,835 Wasserstoff, 3,069 Stickstoff und 38,430 Sauerstoff; in seinen Hydraten verbindet es sich mit 2, 4 und 6 Aeq. Wasser.

Die Amygdalinsäure, eine farblose, durchsichtige, gummähnliche Masse bildend, die an der Luft zerfließt, ist $C^{40}H^{26}O^{24}$ = 5784,549; Kohlenstoff 52,879, Wasserstoff 5,645, Sauerstoff 44,506.

Das Amygdalin ist, dem Obigen zufolge, derjenige Bestandtheil in den bitteren Mandeln, durch den die Entstehung des Bittermandelöls bedingt ist. Hierzu ist aber die Mitwirkung des Emulsins und des Wassers erforderlich. Diese Eigenschaft kommt nicht nur dem Emulsin aus süßen wie aus bitteren Mandeln, sondern, nach SIMON, auch dem aus Mohn-, Hanf-, schwarzem und weissem Samsamen, jedoch erst in längerer Zeit, zu, fehlt aber dem eiweißartigen Körper aus Erbsen und Bohnen, dem Pflanzen- wie dem Eiereiweiß und der Diastase, der Hefe und dem Lab vom Kälbermagen. LIEBIG und WÖHLER suchten denjenigen Bestandtheil, welcher auf das Amygdalin zersetzend wirkt, abgesondert und im reinen Zustande dadurch darzustellen, dass sie die ausgepresste Masse von süßen Mandeln mit Aether auszogen, den Rückstand in Wasser auflösten, die Auflösung durch Alkohol fällten und damit auswuschen. Dieses reine Emulsin war in Wasser löslich, und diese Auflösung, mit Amygdalin vermischt, liess sogleich die Entwicklung von Bittermandelöl durch den Geruch erkennen. Wird diese Auflösung bis auf 60° C. = 48° R. erhitzt, so trübt sie sich, und bei 400° C. = 80° R. gerinnt sie zu einem dicken, kleisterartigen, in Wasser nicht mehr löslichen und jetzt unwirksamen Coagulum. Eine bestimmte Menge lösliches Emulsin kann nur eine bestimmte Menge Amygdalin in Bittermandelöl umbilden. Wasser ist wenigstens so viel nöthig, als das entstehende Oel zu seiner

Auflösung bedarf; ist weniger Wasser vorhanden, so bleibt Amygdalin unzer-
setzt. Ohne Destillation kann aber aus dieser Mischung auf keinerlei Weise
Oel abgeschieden werden. Später hat ROBUQUET (Pharm. Centrbl. 1838. 621.
u. BERZ. Jahresbericht XIX. 1840. 471) angegeben, diesen wirksamen Bestand-
theil durch ein anderes Verfahren aus den Mandeln dargestellt zu haben, und ihn,
wenig passend, mit dem Namen Synaptas (von συνάπτω, ich vereinige) be-
zeichnet. Doch wissen wir nur so viel mit Gewissheit, dass die gegenseitige
Zersetzung zwischen Amygdalin und Emulsin zwar augenblicklich eintritt, zur
Beendigung jedoch eine gewisse Zeit erforderlich ist, wie daraus hervorgeht,
dass man aus einer frischbereiteten Bittermandelemulsion durch Alkohol das
Emulsin ausfällen und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Abdampfen Amyg-
dalin erhalten kann, was aber nach einigen Stunden nicht mehr gelingt, weil
dann alles Amygdalin zerstört ist. Aus diesem Grunde muss die Bittermandel-
kleie einige Stunden mit Wasser gelinde digerirt werden, ehe man zur Gewin-
nung des Bittermandelöls oder des Wassers die Destillation beginnt. Blausäure-
haltiges Bittermandelöl ist aber nicht das einzige Zersetzungsproduct, wie LIEBIG
und WÖHLER durch Anwendung von reinem Amygdalin und reinem Emulsin
nachgewiesen haben, sondern es entstehen noch krystallisirender, mit Hefe gäh-
rungsfähiger Zucker, der alle Eigenschaften des Rohrzuckers hat, und Ameisen-
säure, auch etwas Gummi, indessen ist der Hergang wohl noch nicht mit völ-
liger Sicherheit ermittelt.

Wenn das Emulsin durch Hitze coagulirt oder mit kochendem Alkohol be-
handelt worden ist, so hat es dadurch seine zersetzende Einwirkung auf das
Amygdalin verloren, die ihm aber durch kalten Alkohol nicht genommen wird.

Aus den Kirschlorbeerblättern, welche, wie die bittern Mandeln, bei der
Destillation mit Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Oel geben, lässt sich zwar
kein krystallisirendes Amygdalin darstellen, indessen entwickelt sich sogleich
der Geruch der Blausäure und es wird durch Destillation das flüchtige Oel er-
halten, wenn man das geistige Extract der Blätter mit dem Emulsin aus süßen
Mandeln vermischt. Der dem Amygdalin analoge Bestandtheil der Kirschlorbeer-
blätter ist nach WINCKLER (a. a. O.) ein klarer, fast durchsichtiger, nur schwie-
rig austrocknender, nicht krystallisirbarer Bitterstoff, von einem dem Salicin ganz
ähnlichen Geschmacke, von dem des Amygdalins auffallend verschieden. Da
aus den Kirschlorbeer kernels durch das gewöhnliche Verfahren krystallisirendes
Amygdalin erhalten wurde, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch die
Blätter des Bittermandelbaums nicht Amygdalin, sondern nur den amorphen
Bitterstoff geben würden, was noch nicht untersucht ist. Aus der Rinde, den
Blättern und Blüten von *Prunus Padus* giebt RIEGEL an (Journ. f. prakt. Pharm.
1844. 342), neben dem amorphen auch krystallisirtes Amygdalin erhalten zu ha-
ben. Auch die Blätter des süßen Mandelbaums geben ein nach Blausäure rie-
chendes Destillat.

Zum pharmaceutischen Gebrauche sind nur solche Mandeln zu wählen,
welche nicht zerstückelt, gut ausgewachsen, trocken, weiss und leicht zerbrech-
lich sind; verwerflich sind die weichen, biegsamen, durchscheinenden, ranzi-
gen, welche sich durch ihren Geschmack und inwendig wahrzunehmende gelbe
Flecken auszeichnen.

Die süßen Mandeln, welche in den Gegenden, wo sie einheimisch sind, in
grosser Menge als Nahrungsmittel verbraucht werden, gehören zu den vorzüg-
lich wirksamen erweichenden, beruhigenden Mitteln und werden mit Wasser
zerrieben in der Emulsion (Mandelmilch), bei Entzündungen der Verdauungs-
und Harnwerkzeuge, verordnet. Eine Unze Mandeln giebt 8 Unzen einer mög-

lichst gesättigten Emulsion. Sehr häufig ist ihr Verbrauch zur Auspressung des fetten Oels.

Die bittern Mandeln setzt man zwar den süßen in geringer Menge zu, um denselben einen angenehmen Geschmack zu ertheilen, jedoch sind sie wegen ihres Blausäuregehalts nicht nur für manche Thiere giftig, sondern können auch in starker und fortgesetzter Gabe den Menschen schädlich werden, daher z. B. die damit bereiteten Liqueure, als Persico, die gefährlichsten sind. Sie kommen jetzt nicht selten mit süßen Mandeln, 2 bis 3 Unzen in einem Pfunde, vermischt vor, was einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute an flüchtigem Oele und auf die medicinische Wirksamkeit des Bittermandelwassers hat.

Vögel, und nach bestätigten Wahrnehmungen auch Ratten und Mäuse, werden durch feinzerschnittene und mit Mehl bestäubte bittere Mandeln sicher und schnell getödtet.

Amylum. Kraftmehl. Stärke.

Das Kraftmehl, Stärke, war schon den Griechen bekannt; es soll auf der Insel Chios zuerst dargestellt worden sein.

Es ist ein Satzmehl, welches in vielen Pflanzen, vorzüglich in den Samen der Gräser (der Getreidearten), in den Kartoffeln, in den Wurzeln der Zeitlose, der Bryonie, der Salep, überhaupt in den weissen Knollen und Wurzeln, im Stamme vieler Palmen u. s. w., vorkommt. Das aus den Samen der Getreidearten, und vorzüglich des Weizens, geschiedene ist von allen das reinste und kann zum Vorbilde dienen, um die allgemeinen Eigenschaften dieser Art von Pflanzenproducten festzustellen. Die Stärke liegt in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, weisser, glänzender Körner, die jedoch unter dem Mikroskope keine Krystalltextur zeigen. Die Körnchen der Kartoffelstärke sind etwas grösser als die von Weizenstärke; nach RASPAIL (Pharm. Centralbl. 1833. S. 559) beträgt der Durchmesser der Kügelchen von Kartoffelstärke $\frac{1}{8}$, bei Weizenstärke $\frac{1}{20}$ Millimeter, und bei den sehr kleinen Inulinkügelchen nicht über $\frac{1}{100}$ Millimeter. Aber auch bei den Rhizomen von *Iris flor.* übersteigen die Stärkemehlkörner nicht den Durchmesser von $\frac{1}{100}$ Millim., und bei dem Perispermium von *Panicum miliaceum* L. ist sogar $\frac{1}{100}$ Millim. die Grenze.

RASPAIL (BUCHN. Repert. XXVIII. 1828. S. 52) hatte zu finden geglaubt, dass die Stärkekügelchen aus Kartoffeln als organisirte kleine Säcke zu betrachten seien, die eine in Wasser lösliche, mit Gummi übereinkommende Materie eingeschlossen enthielten. Wenn Stärke durch Kochen aufgelöst werde, so zersprängen die kleinen Säcke und es werde die auflöslche Substanz aufgenommen. Das die Säcke bildende Häutchen schwelle dabei in der Masse auf und sei die Ursache ihrer Eigenschaft, einen bindenden Kleister zu bilden. CAVENTOU (TROMMSD. N. J. XIII. 2. S. 89) und LINK (Jahrb. f. wissenschaftl. Kritik. Berlin. 1827. S. 831) hatten sich gegen diese Meinung erklärt; GUIBOURT (SCHWEIGG. Jahrb. für Chem. u. Phys. XXVI. 1829. S. 78) fand jedoch die mikroskopischen Beobachtungen RASPAIL'S richtig, und auch die von BUCHNER (Repert. XXIII. S. 25) hierüber angestellten Untersuchungen schienen im Allgemeinen hiermit übereinzustimmen. Man betrachtete die Stärkemehlkügelchen nicht als homogene Körper, sondern als solche, die eine organische Structur haben und wenigstens aus zwei Theilen bestehen, nämlich aus einer zarten, durchscheinenden Hülle, welche im Wasser unauflöslich ist, und aus einer gummiartigen Substanz, welche sowohl im kalten als kochenden Wasser auflöslich ist. Wird das Stärkemehl mit Wasser erhitzt, so erweichen sich die Hüllen, ihr auflöslicher Inhalt schwillt auf und zersprengt die erstern oder dringt durch ihre Poren. Der Stärkekleister be-

steht hiernach aus der völlig aufgelösten gummiartigen Substanz mit den zerrissenen Hüllen vermengt, welche durch ihre gallertartige Aufschwellung und ihren Zusammenhang untereinander der ganzen Masse ihre Consistenz und Halbdurchsichtigkeit ertheilen. Lässt man mit vielem Wasser verdünnten Kleister einige Zeit kochen, so ändern die Hüllen ihre Form, zertheilen sich in der Flüssigkeit und verwandeln sich endlich ganz in auflösliches Amylon, daher dann der Kleister sein Vermögen, eine gallertartige Consistenz anzunehmen, grösstentheils verliert.

Ganz hiervon abweichend sind die Resultate der mikroskopischen Untersuchungen, welche J. FRITZSCHE (POGG. Annal. 1834. 9. S. 129) über das Stärkemehl angestellt hat. Das Stärkemehl der Kartoffeln besteht hiernach aus Körnern von der mannigfachsten Form und Grösse (von $\frac{1}{600}$ bis $\frac{1}{30}$ Linie Durchmesser), deren Normalform jedoch die eines von der Seite ein wenig zusammengedrückten Eies zu sein scheint. Ein allgemeiner Charakter dieses Stärkemehls sind concentrische Ringe, welche in grösserer oder geringerer Deutlichkeit, Regelmässigkeit und Anzahl bei allen Körnern sichtbar sind. Sie gehen von einem sphärischen Punkte, dem Kerne, aus, der sich ausserhalb des Centrums, und zwar gewöhnlich an irgend einer Stelle der Längenchse des Kernes befindet und fast durchsichtig ist. Jene Ringe liegen in der Substanz des Kornes, denn jedes Korn besteht aus so viel concentrischen Lagen, als Ringe an ihm wahrgenommen werden. Die Bildung jedes Kornes erfolgt, wie sich aus anderweitigen Beobachtungen ergab, in der Art, dass zuerst der Kern entstand und nur auf diesem die Lagen sich abgesetzt haben. Man findet sehr häufig Körner, in welchen mehrere Körner bis auf einen gewissen Punkt jedes von besondern Schichten gebildet, nachher aber von gemeinschaftlichen Lagen umgeben worden sind. Die Körner selbst fand FRITZSCHE in ihrem Innern aus einer homogenen, in Wasser keinesweges löslichen Masse bestehend. Untersucht man im Juni oder Juli eine an einer Kartoffelpflanze noch hängende alte Kartoffel, so findet man, dass in der Mitte derselben der grösste Theil des Amylums verschwunden ist, und dass die noch übrigen Körner viel kleiner sind und ganz andere Formen haben, als in der reifen Kartoffel, indem sich während des Wachstums der Pflanze das einzelne Korn allmählig von seiner Oberfläche aus mehr oder weniger ungleichmässig aufgelöst hat, woraus folgt, dass die Körner nicht aus hautähnlichen Schichten mit dazwischenliegender auflöslicher Substanz, wie RASPAIL angiebt, bestehen, sondern dass sie aus einer homogenen Masse gebildet sind, welche sich in concentrischen Schichten abgelagert hat. So scheint auch das Wachstum der Kartoffeln mehr auf der Anlagerung neuer Zellen und der Bildung neuer Stärkemehlkörner, als auf Vergrösserung der schon vorhandenen zu beruhen, denn FRITZSCHE fand in jungen Kartoffeln von der Grösse einer Wallnuss im Monate Juli die Zellen und das in diesen enthaltene Stärkemehl fast in jeder Hinsicht mit denen in den ausgewachsenen Kartoffeln gleich. Die äusserste Schicht der Körner ist von den innern Schichten noch durch eine besondere Dichtigkeit verschieden, wodurch sie den äussern Einflüssen besser zu widerstehen geeignet ist, und deren Entstehung wohl darin zu suchen sein möchte, dass, nachdem die letzte Schicht sich auf das Korn abgesetzt hat, dieses noch lange Zeit mit dem Saft der Zellen in Berührung bleibt, welcher eine grosse Menge Pflanzeneiweiss aufgelöst enthält, von dem ein Theil sich darauf niederschlägt. Die grössere Dichtigkeit der äussersten Schicht ist auch der Grund der Unlöslichkeit des Stärkemehls im gewöhnlichen Zustande in Wasser. Legt man aber durch Zerreiben der Körner die innern Schichten bloss, wodurch man zugleich eine viel grössere Oberfläche dem Wasser darbietet, so löst sich auch in kaltem Wasser etwas Stärkemehl auf, wie auch GUIBOURT und BERZELIUS

gefunden haben, jedoch löst sich auch hierbei, sowie beim Kochen, nur wenig wirklich auf, das meiste wird nur in kleinen Flocken mechanisch im Wasser zertheilt, indem sie durch Aufsaugung von Wasser aufquellen.

Die Stärkemehlkörner von andern Vegetabilien haben eine oft abweichende Form; so besteht das Stärkemehl der Getreidearten aus vollkommen linsenförmigen Körnern, bei welchen man im gewöhnlichen Zustande keine concentrischen Ringe wahrnimmt, von denen man jedoch bei genauerem Nachsuchen schwache Spuren erkennt, und die durch Einwirkung des heissen Wassers sich deutlicher darstellen, auch beim Keimen und Wachsen der neuen Pflanzen deutlich sichtbar werden, indem auch hierbei das Stärkemehl im Allgemeinen ganz auf dieselbe Weise, wie oben angegeben worden, aufgelöst wird.

Wenn Stärkemehl mit heissem Wasser behandelt wird, so bilden sich zuerst in der Gegend des Kernes im Korne Risse; zu gleicher Zeit nun fängt der Kern an sich auszudehnen, und zwar mehr nach dem Theile des Kornes hin, wo die Schichten am dünnsten sind und den meisten Widerstand leisten. Es entsteht nun eine kugelförmige Auftreibung der innern Schichten, an welcher die äusserste Schicht erst beim Siedepunkte des Wassers Theil nimmt, die sich dann so weit ausdehnt, dass die kugelförmigen Auftreibungen verschwinden, wobei zugleich dann die Körner so durchsichtig werden, dass man sie nicht weiter beobachten kann. Während des Verlaufs dieser Veränderungen löst sich von den aufgetrockneten innern Schichten eine Menge kleiner Flocken ab, welche sich ihrer Zartheit und Durchsichtigkeit wegen der Beobachtung entziehen. Diese Beobachtungen hat SCHULZE (ebend. 4836. 44. S. 489) bestätigt gefunden, wogegen LINK (Berl. Jahrb. d. Pharm. 4838. XXXVIII. 439) Einiges anders bemerkt hat.

SCHLEIDEN (Archiv d. Pharm. 4844. XXXVII. 300) hat nach FRITZSCHE die verschiedenen Stärkearten mikroskopisch untersucht.

Die gewöhnliche käufliche Kartoffelstärke bildet ein ziemlich gröbliches, glänzend weisses Pulver, untermischt mit grössern Stücken. Zwischen den Fingern lässt es sich feiner zerreiben, fühlt sich dabei ziemlich hart an und knirscht auch etwas zwischen den Zähnen. Anfeuchtet ballt es sich in grössere Massen und bleibt getrocknet beisammen, ohne zu zerfallen. Wenn dagegen diese Stärke durch längeres Ausziehen mit kaltem Wasser, mit Alkohol und Aether völlig gereinigt ist, stellt sie ein äusserst feines glänzendes Pulver dar, welches anfeuchtet und getrocknet nicht mehr zusammenhängt. Es gehört ziemlich lange Zeit dazu, um die Stärke von allen anhängenden fremden Stoffen vollständig zu reinigen, und die Reinigungsmittel zeigen sehr lange Spuren von eiweissartigen Stoffen und von Fetten. Die verschiedenen Angaben über die chemischen Verhältnisse des Stärkemehls scheinen darin ihren Grund zu haben, dass man niemals mit ganz reinem, sondern stets mit verschiedenartig verunreinigtem Material experimentirt hat.

Unter dem Mikroskope bei 400maliger Vergrösserung erkennt man die einzelnen Stärkekörnchen als kleine feste, fast immer eiförmige Körperchen. Abweichungen von dieser Form sind verhältnissmässig sehr selten. Am schönsten und deutlichsten erkennt man bei der frisch aus der Kartoffel genommenen Stärke an dem spitzeren Ende einen kleinen schwarzen Punkt, FRITZSCHE's Kern. Sehr selten und nur bei viel stärkerer Vergrösserung zeigt er sich an der Kartoffel als ein Fleckchen mit so dünner Substanz erfüllt, dass man ihn als ein Loch, oder vielmehr als eine kleine Höhle in der dichteren Masse ersehen kann. Viel deutlicher zeigt sich dies aber bei der Stärke aus den Zwiebeln einiger Liliaceen, und wird durch die Vergleichung mit andern Stärkearten zur völligen Gewissheit. Um diesen sogenannten Kern ziehen sich bald blässer,

bald schwärzer, bald näher, bald ferner, eine Anzahl von Linien, die anfänglich kreisförmig um den Kern gehen, weiterhin aber sich mehr und mehr dem Eiförmigen nähern, weil sie ellipsenähnlich den Kern als Brennpunkt einschliessen. Die zwischen zwei solchen Linien eingeschlossene Substanz zeigt sich bald heller, bald dunkler, oft an einzelnen Stellen mit auffallender Helligkeit, und ein geübter mikroskopischer Beobachter erkennt bald, dass er Lagen von verschiedener Dichtigkeit vor sich hat und dass im Allgemeinen die äussern dichter sind als die innern, die an der frischen Stärke oft gelatinös erscheinen. Die dunklen Linien sind also nicht etwa blos Zeichnungen auf der Oberfläche, sondern es sind die durch die Masse gehenden Berührungsflächen vieler an einander gelagerter hohler, eiförmiger Schalen, aus denen das ganze Korn zusammengesetzt ist. Die Schichten nach innen sind im Allgemeinen wasserreicher, gelatinöser, die nach aussen wasserärmer und dichter. Völlig ausgetrocknete Körner zeigen eine geringere Zahl von Linien, diese aber stärker, und oft kann man deutlich erkennen, dass eine solche breite schwarze Linie einer kleinen Luftschicht entspricht.

Wenn man etwas Kartoffelstärke auf einem kleinen Bleche so weit erhitzt, dass nur ein kleiner Theil unmittelbar am Bleche eine gelbliche Farbe angenommen hat, so findet man unterm Mikroskope leicht alle möglichen Uebergangsstufen der allmählichen Veränderung, die über die Structur des Stärkekorns die besten Aufklärungen giebt. Die erste Wirkung ist natürlich ein Austrocknen, wodurch der sogenannte Kern in ein Luftbläschen verwandelt wird, welches sich so charakteristisch zeigt, dass man daran jedesmal die Anwendung trockner Wärme erkennen kann. Gleichzeitig trennen sich ebenfalls in Folge des Austrocknens die einzelnen Schichten von einander, die Trennungslinien werden schärfer, schwärzer, breiter und selbst als breitere und schmalere Luftschichten deutlich erkennbar; an einzelnen Stellen hängen die Schichten fester, an andern weniger aneinander, und hier bilden sich dann grössere luftefüllte Räume. Nach und nach blättern sich die einzelnen Schichten, wie Zwiebelchalen, von einander ab, indem an einzelnen Punkten eine förmliche Schmelzung (Umwandlung in Gummi) vor sich geht.

Bei langsamer Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure auf das Stärkekorn geht zuerst der sogenannte Kern in ein deutlich erkennbares Luftbläschen über, dieses dehnt sich aus und es entstehen von ihm ausgehend ein oder zwei zackige Risse im Innern des Kornes, wobei dieses allmählig anschwillt und gelatinös wird, die Linien, so weit der Riss sie berührt, verschwinden und endlich das ganze Korn unsichtbar, aufgelöst wird. Ganz ähnlich ist die Wirkung des allmählig bis zum Sieden erhitzten Wassers, und nur in den spätern Stadien ist die Erscheinung in so fern verschieden, dass der Riss im Innern sich allmählig in eine grosse Höhle verwandelt und das ganz aufgequollene Korn dann aussieht wie ein zusammengefallener, sehr dickhäutiger Sack. Nach und nach werden dann die Umrisse undeutlicher, aber immer bleibt die aus einem Kerne entstandene Kleistermasse zusammenhängend, und wenn man noch so dünn gekochten Kleister unterm Mikroskope mit Wasser vermischt betrachtet, so erkennt man doch durch Jod die einzelnen aufgequollenen Körner, während das zugefügte Wasser niemals eine blaue Färbung annimmt. Hieraus lässt sich schliessen, dass Stärke zwar eine grosse Menge Wasser in sich aufnehmen und dadurch zu einem grossen Volumen anschwellen kann, dass sie sich aber niemals weder in kaltem noch in kochendem Wasser wirklich auflöst.

Wenn man Stärke etwa mit dem doppelten Volumen kalten Wassers in einer Reibschale eine halbe Stunde lang zusammenreibt, so erhält man eine kle-

brige, fadenziehende Masse fast wie eine steife Salbe. Unter dem Mikroskope zeigt sich dann ein grosser Theil der Körner auf sehr mannigfache Weise zerquetscht, zerrissen und zerstückelt, zum Theil in kleine Flöckchen zerrieben, besonders aber die innern (wasserhaltigeren) Schichten sind dabei herausgepresst, durch das Reiben, wie es scheint, mit noch mehr Wasser verbunden, und stellen eine ganz feinflockige oder granulöse, aber zusammenhängende Masse dar, die dann durch Jod blau gefärbt wird, während alle eigentliche Flüssigkeit umher (das Wasser) völlig ungefärbt bleibt. Bei vielfach und abgeändert angestellten Versuchen wurde niemals eine Andeutung erhalten, dass im Stärkekorne irgend ein Theil vorkomme, der nicht auf dieselbe Weise von Jod gefärbt werde. Alle Erscheinungen lassen sich auf die leicht zu constatirende Thatsache zurückführen, dass die Schichten des Stärkekorns, je weiter nach Innen, desto wasserhaltiger sind, und dass die unwesentlichen, von anhängenden oder eingedrungenen Spuren Eiweiss, Fett oder Wachs herrührenden höchst geringen Verschiedenheiten der äussern Schichten, bald mehrere, bald weniger, nur darin bestanden, etwas später von den Auflösungsmitteln angegriffen zu werden.

Ueber die verschiedenen Formen der Stärkekörner von verschiedenen Pflanzen, wie sie SCHLEIDEN beobachtet hat, muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. Praktisch gewähren diese den Vortheil, dass man mit einem Blicke durchs Mikroskop bei 400maliger Vergrösserung die meisten Formen der Stärke erkennen und jede Vermengung derselben, also jede Verfälschung, so gleich entdecken kann. So ist z. B. eine Verfälschung des ostindischen Arrowroot nur möglich durch das Stärkemehl von Pflanzen, die viel zu selten sind, als dass sie dazu benutzt werden könnten, weil die Körner desselben aus 2, 3 oder 4 nach einfachsten Typen zusammengesetzt sind.

Um Stärkemehl im Kleinen darzustellen, vermische man Weizenmehl mit Wasser, mache einen festen Teig daraus und knete diesen unter einer laufenden Wasserröhre und über einem grossen, mit einem Haarsiebe bedeckten Gefässe. Auf diese Art wird das pulverartige Stärkemehl durch das Wasser weggespült und läuft mit diesem durch das Haarsieb, während der Kleber, ein anderer Bestandtheil des Mehls, der im feuchten Zustande eine grosse Zähigkeit besitzt, in der Hand zurückbleibt. Man lässt das Auswaschwasser ruhig stehen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag und lässt ihn trocknen.

Im Grossen wird das Kraftmehl in Fabriken aus den Abfällen der Graupen, aus dem schadhafte Weizen, häufig auch aus der Gerste durch folgendes Verfahren gewonnen. Die Gerste wird gröblich gemahlen und von den Kleien geschieden, hierauf mit Wasser vermischt, in ein Fass gethan und bei einer Temperatur von 16—20° R. hingestellt, damit das Gemenge in Gährung gerathe. Nach 14—20 Tagen wird das Ganze auf ein Drahtsieb gegossen, das Wasser läuft mit dem Stärkemehle, etwas Kleien und zersetztem Kleber hindurch. Man lässt dasselbe ruhig stehen, das dichtere Stärkemehl sinkt zuerst zu Boden, die Kleien und der Kleber bilden oben einen Schaum, den man mit einer Schaufel hinwegnimmt, nachdem das darüberstehende Wasser abgegossen worden. Dieses abgegossene Wasser wird bei den spätern Arbeiten statt des frischen Wassers genommen, weil dann die Gährung weit schneller vor sich geht. Der Zweck der Gährung aber ist die Auflösung des in verdünnten Säuren auflöselichen Klebers in der durch die Gährung erzeugten Essigsäure.

Bei Bereitung des Kraftmehls aus dem Weizen wird dieser in kaltem Wasser eingeweicht, so lange, bis er stark aufgequollen, weich und zwischen den Fingern gedrückt milchig ist; dann wird er unter senkrechten Mahlsteinen oder in Säcken unter Wasser so lange ausgepresst, als das Wasser milchig wird.

Um die Stärke aus Kartoffeln zu gewinnen, werden diese wohl gereinigt, zerrieben und unter beständigem Zugießen von Wasser auf einem Haarsiebe geknetet.

HERBSTÄDT (Schw. J. XVI. 3. 1826. S. 278) hat durch interessante Versuche, von denen eine Fortsetzung in ERDM. J. XII. S. 49 sich findet, nachgewiesen, dass die verschiedenen Düngungsmittel nicht bloß eine Verschiedenheit hinsichtlich des Ertrags der Fruchtkörner bewirken, sondern auch einen entschiedenen Einfluss auf die Erzeugung der nähern Gemengtheile haben, so dass 5000 Theile der aus einem mit Ziegenmist gedüngten Boden, bei 42fachem Ertrage gewonnenen Weizenkörner 1644 Th. Kleber und 2424 Th. Amylon (ausser den andern Bestandtheilen) enthielten, wogegen 5000 Th. der aus einem gleichen mit Taubenmist gedüngten Boden, bei 9fachem Ertrage, 610 Th. Kleber und 3459 Th. Amylon enthielten. Die aus einem bloß mit Pflanzenerde gedüngten Boden gewonnenen Körner, bei 5fachem Ertrage, gaben 480 Th. Kleber und 3297 Th. Amylon. Kleber und Amylon sind in jeder Hinsicht die beiden wichtigsten Bestandtheile des Weizens und der Getreidearten überhaupt, ersterer nähert sich durch seinen Stickstoff- und Phosphorgehalt mehr den animalischen Substanzen, während das Amylon seiner elementaren Zusammensetzung nach den rein vegetabilischen angehört, und die verschiedene Production jener Grundstoffe steht in genauem Zusammenhange mit der elementaren Zusammensetzung der angewandten Düngerarten, so dass animalische Düngemittel den Klebergehalt, vegetabilische aber den Amylongehalt vermehren.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Stärke wird mit kaltem Wasser an- und öfters umgerührt und durch ein sehr feines Haarsieb getrieben. Nachdem sich das Amylon abermals gesetzt hat, wird das Wasser abgegossen und das Stärkemehl so schnell als möglich getrocknet. Beim Trocknen des Stärkemehltheils bemerkt man immer, dass derselbe in unregelmässige, aber einander ähnliche, vierseitige Stücken zerfällt. Das aus dem Weizen gewonnene Stärkemehl ist das reinste und feinste, das aus den Kartoffeln gewonnene besteht nicht aus so feinen Theilen, weswegen dasselbe nicht immer wie das erstere angewendet werden kann und mehr als Nahrungsmittel benutzt wird.

Die Stärke bildet, wie sie im Handel vorkommt, schneeweisse Klumpen, die zwischen den Fingern knirschen und sich leicht zum feinsten Pulver zerdrücken lassen. Spec. Gew. 4,53. Sie ist in Aether, Alkohol und kaltem Wasser unauflöslich; wird sie jedoch mit letzterem anhaltend gerieben, so quillt sie darin auf und vertheilt sich in Gestalt gallertartiger durchsichtiger Flocken von so grosser Feinheit, dass sie selbst durch das feinste Filter gehen, so dass sich die Flüssigkeit wie eine wirkliche Auflösung verhält und auch von Jod blau gefärbt wird. Mit kochendem Wasser bildet die Stärke eine durchscheinende breiige Masse, den Kleister, welcher mit vielem kaltem Wasser verdünnt und auf ein Filtrum gebracht eine Flüssigkeit abtröpfeln lässt, welche sich der durch Zusammenreiben der Stärke mit kaltem Wasser erhaltenen analog verhält. Dampft man nämlich diese Flüssigkeit ab, gleichviel ob in der Wärme, an der Luft oder im luftleeren Raume bei der gewöhnlichen Temperatur, so verliert sich ihre schleimige Beschaffenheit in dem Grade, wie sie concentrirter wird; sie wird, bis zur Hälfte abgedampft, opalisirend, und auf ein Filtrum gebracht, geht sie nur äusserst langsam hindurch, während auf dem Papiere eine Menge feiner durchsichtiger Flocken zurückbleiben; bis zur Syrupsconsistenz gebracht, gesteht sie beim Erkalten zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse. Press man diese zwischen Leinwand, so bleiben eine Masse gallertartiger durchscheinender Flocken zurück, die sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade wie vorhin vertheilen, und die bei dem Pressen durchgelaufene

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

Flüssigkeit liefert, concentrirt und erkaltet, von Neuem eine Gallerte, welche immer wieder die nämlichen Erscheinungen darbietet, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt. Die feinen Flocken der aufgequollenen Stärke verlieren nämlich bei der Entfernung des Wassers durch Abdampfen zum Theil die Fähigkeit, sich so zu vertheilen, dass sie eine Art von Auflösung bilden; sie erleiden eine Art von Gerinnung, ohne übrigens das Vermögen, Wasser aufzusaugen und damit gallertartig aufzuquellen, einzubüßen. Der Stärkekleister ist demnach ein Gemenge von den aufgequollenen, in Wasser sehr fein zertheilbaren Flocken der innern Schichten und von den unveränderlichen äussern Schichten der Stärkemehlkörner, welche als Gallerte auf dem Filtrum zurückbleiben, wogegen die ersteren bei gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit hindurchgehen. Kocht man 1 Th. Stärke mit 100 Th. Wasser und lässt es erkalten, so setzen sich in der Ruhe die gröberen unvollkommen vertheilten Flocken mit den äussern Schichten der Stärkekörner zu Boden, und die darüberstehende klare Flüssigkeit enthält die feinsten Flocken vertheilt, ohne eine wirkliche Auflösung zu bilden. Legt man Kleister auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier und erneuert dieses, so oft es feucht geworden, so vermindern sich Wassergehalt und Volum unaufhörlich und der Kleister trocknet zuletzt zu einer hornartigen Masse ein, die gepulvert und von Neuem mit heissem Wasser behandelt dieselben Erscheinungen darbietet; die Stärke war also in dem Wasser, welches sie wie ein Schwamm eingesaugt hatte, nun aufgequollen. So lange die äussern unveränderlichen Hüllen oder Schichten der Stärkemehlkörner unverletzt sind, zeigt daher das kalte Wasser keine Einwirkung darauf; wird aber die Stärke auf einem Reibsteine gerieben, werden dadurch die Hüllen nach und nach zerrissen, so verwandelt sich die Stärke in ein graulich-weisses Pulver, welches in ein wenig Wasser vertheilt augenblicklich aufquillt und einen durchsichtigen Kleister bildet. Mischt man sie mit 100 Wasser, so bleibt ein Theil in der Flüssigkeit gleichsam aufgelöst, wogegen der gröbere Theil zu Boden fällt.

Wird Stärke an und für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt, so dass sie gelinde geröstet wird, ohne anzubrennen, so nimmt sie einen Geruch wie frisches Brot an und wird dann in Wasser auflöslich. Die Auflösung filtrirt und abgedampft giebt eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz (jedoch dadurch verschieden, dass sie von Bleiessig und Kieselfeuchtigkeit nicht gefällt wird), so dass sie in den Gewerben statt desselben gebraucht werden kann. Stärker erhitzt schmilzt die Stärke halb, verkohlt sich, raucht, entzündet sich mit Flamme und wird zerstört. Bei der trocknen Destillation giebt sie die gewöhnlichen Producte, nämlich Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel und brennbare Gase, wobei eine blasige Kohle zurückbleibt.

Wird Stärkeauflösung, bei oder ohne Zutritt der Luft, längere Zeit sich selbst überlassen, wobei man das Austrocknen verhindert, so verwandelt sie sich dabei zum Theil in Zucker, zum Theil in Gummi, zum Theil in etwas veränderte Stärke, die von Jod purpurroth gefärbt wird, und die SAUSSURE (TROMMSD. N. J. IV. 2. S. 112) Amidine genannt hat. Dabei wird die Luft wenig von der Stärke verändert, etwas Sauerstoffgas wird in Kohlensäuregas verwandelt, doch ist der Zutritt der Luft keine nothwendige Bedingung zu diesen Veränderungen. Hat aber die Luft vollkommenen Zutritt und wird das verdunstete Wasser täglich ersetzt, so wird der Kleister nach wenigen Tagen flüssig, ohne zu schimmeln, und wird er nach Verlauf eines Monats zur Trockne abgedampft und bei 80° R. getrocknet, so wiegt er wenig mehr als $\frac{1}{6}$ vom Gewichte der angewandten Stärke; während dagegen beim Ausschluss der Luft die getrocknete Masse sehr nahe das Gewicht der Stärke hat. Auch durch anhaltendes Kochen der Stärke wird Gummi gebildet, und bei lange fortgesetztem Kochen

Das reine Stärkepulver

werden selbst die äussern Hüllen der Stärkekörner in eine der Stärke analoge Flüssigkeit verwandelt, ähnlich wie dies mit der stärkeartigen Pflanzenfaser (z. B. beim isländischen Moose) geschieht.

Von den einfachen Körpern wirken nur die Salzbilder auf die Stärke. Chlor wirkt auf nassem Wege nur wenig ein; wird aber trockne Stärke in Chlorgas gebracht, so wird das Gas absorbiert und die Stärke flüssig, wobei sich etwas Kohlensäuregas entwickelt und die Masse braun und salzsäurehaltig wird. Brom giebt mit Stärke eine Verbindung von orange gelber Farbe, die aber beim Stehen an der Luft, und schon beim Trocknen, unter Verflüchtigung des Broms, zersetzt wird. Besonders bezeichnend aber ist das Verhalten des Jods zur Stärke, welche im feuchten Zustande, nicht im trocknen, davon nach Verhältniss des Jods röthlich, violett, blau oder sogar schwarz gefärbt wird. Vermischt man Stärkeauflösung mit einer Auflösung von Jod, so entsteht eine dunkelblaue, ganz durchsichtige Flüssigkeit, die mit derselben Farbe durchs Filtrum geht. Unter dem Mikroskope lässt sich erkennen, dass die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Vermischt man die blaue Flüssigkeit mit gallertartiger Thonerde oder mit in Wasser vertheilter Hausenblase, so schlägt sich die Jodstärke damit nieder und die oben auf schwimmende Flüssigkeit ist farblos; ein Beweis, dass die Jodstärke im Wasser nur fein zertheilt, nicht darin aufgelöst war. Alle Säuren und die meisten Salze äussern auf diese blaue Flüssigkeit eine ähnliche Wirkung, indem sie eine Art Gerinnung der blauen Flocken bewirken. Eine, wie es scheint, innigere Verbindung von Jod und Stärke erhält man nach FRITZSCHE, wenn man festen Stärkekleister bis zur vollkommenen Auflösung unter gelinder Erwärmung mit Salzsäure versetzt, filtrirt und mit einer Auflösung von Jod in Weingeist vermischt, so lange als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum mit kleinen Portionen Wasser ausgewaschen, weil nach Entfernung der Salzsäure die Verbindung mit durch das Filtrum geht, daher man das Auswaschen unterbricht, sobald sich das Waschwasser tief dunkelblau färbt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure ist die Jodstärke gummiartig, schwarzblau, sehr glänzend, leicht zerreiblich. Wird sie mit Wasser erhitzt, so verändert sich die blaue Farbe sogleich in eine gelbliche; es entweicht Jod und nach dem Erkalten kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein, wenn die Lösung nicht gekocht worden war, in welchem Falle sie ausbleibt, aber durch ein wenig Chlor, sowie durch Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure wieder hervorgebracht werden kann, wonach es scheint, dass das Jod durch Siedhitze in Jodsäure und Jodwasserstoffsäure umgewandelt werde, welche durch Chlor wieder zersetzt werden. Durch anhaltendes Kochen kann alles Jod entfernt werden. Auch durch das Sonnenlicht wird die blaue Verbindung entfärbt. Sie besteht nach LASSAIGNE aus 41,79 Jod und 58,24 Stärke, d. h. aus 1 Aeq. Stärke und 4 Aeq. Jod.

Die Säuren scheinen die Stärke in der Kälte vollkommen aufzulösen, ohne sie im geringsten zu verändern. Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. zu Stärkekleister gebracht machen ihn augenblicklich dünnflüssig; man erhält eine farblose, klare, nicht schleimige Flüssigkeit. Wenn trockne Stärke (aus Kartoffeln) mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben wird, so verwandelt sich die Stärke, ohne sich zu schwärzen und ohne die Schwefelsäure zu zersetzen, in einen so steifen Kleister, dass er beim Reiben kräftigen Widerstand leistet, wobei die Masse einen eigenen Geruch annimmt. Allmählig verliert die Masse ihre Steifigkeit und ist nach 36 Stunden ganz dünnflüssig geworden. Hierbei werden eigenthümliche Stärke-Schwefelsäuren gebildet, die wahrscheinlich nach verschiedener Dauer der Einwirkung verschieden sind. Wird nämlich die Masse

mit Wasser angerührt und mit kohlenurem Baryt, Kalk oder Bleioxyd gesättigt, so scheiden sich die unlöslichen Verbindungen dieser Basen mit der unverändert gebliebenen Schwefelsäure aus, wogegen stärkeschwefelsaure Salze aufgelöst bleiben. (Vergl. BLONDEAU DE CAROLLES in BERZELIUS' Jahresber. XXV. 1846. 546.) Wird Stärke mit verdünnten Säuren, besonders Schwefelsäure, anhaltend gekocht, so verwandelt sie sich zuerst in Gummi und nachher in Zucker. (Ueber die Veränderungen, welche das Stärkemehl bei fortschreitender Temperaturerhöhung durch schwefelsaures Wasser erleidet (s. BIOT und PERSOZ im Pharm. Centralbl. 1833. S. 364). Das zuerst entstehende Stärk gummi, bei dessen künstlicher Erzeugung es darauf ankommt, die Umbildung der Stärke in Gummi möglichst vollständig zu bewirken, ohne sie so weit zu treiben, dass Zucker entsteht, hat die Eigenschaft, das Licht auf dieselbe Weise, wie eine Zuckerlösung, zu polarisiren, jedoch mit dem Unterschiede, dass dieselben Farbennüancen, welche bei dem Zucker durch Drehung des Polarisations-Instruments nach Links entstehen, bei diesem Gummi durch Drehung nach Rechts hervorgebracht werden. Dieser Eigenschaft wegen erhielt das Stärk gummi den Namen Dextrin. Dasselbe wird jetzt im Grossen fabrikmässig bereitet und als wohlfeiles Ersatzmittel für das bedeutend theurere arabische Gummi in Manufacturen angewendet. Diese Umbildung der Stärke in Zucker, von KIRCHHOFF entdeckt, erfolgte auch in verschlossenen Gefässen bei völlig abgehaltener Luft und scheint nur darauf zu beruhen, dass Wasser oder die Bestandtheile desselben in das Stärkemehl eingehen; denn der Stärke- oder Traubenzucker ist $C^{12}H^{14}O^{14}$, d. h. Stärke $C^{12}H^{10}O^{10}$, + $\frac{1}{2}$ At. Wasser, H^2O^1 ; daher denn auch mehr, nämlich nach BRUNNER, von 100 Stärke 407 trockner Zucker erhalten werden. Abweichend ist die Wirkung der Salpetersäure. BRACONNOT hatte gefunden, dass durch Einwirkung der concentrirten Salpetersäure von 4,50 spec. Gew. auf Stärke, aber auch auf Gummi und Sägespäne ein eigenthümlicher Körper gebildet werde, den er Xyloïdin nannte. PELOUZE (Annal. der Chem. u. Pharm. 1839. XXIX. 38) stellte hierüber genauere Untersuchungen an. Vermischt man Stärke mit Salpetersäure von 4,50, so verschwindet nach einigen Augenblicken die Stärke ganz und es entwickelt sich dabei kein Gas. Wird dann sogleich Wasser hinzugesetzt, so fällt das Xyloïdin nieder und die saure Flüssigkeit lässt nach dem Abdunsten fast gar keinen Rückstand zurück; dabei verliert die Stärke, $C^6H^5O^5$, 4 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Holzsubstanz, $C^6H^4O^3$, wodurch auch die directe Hervorbringung des Xyloïdins aus Sägespänen erklärt wird, und die Holzsubstanz verbindet sich mit Salpetersäure; denn nach der Analyse von PELOUZE ist das Xyloïdin $C^6H^4O^3N$. Dasselbe ist nach dem Abwaschen der Säure und dem Trocknen pulverförmig, weiss, geschmacklos, röthet nicht Lackmuspapier; beim Erhitzen auf einem Kartenblatte schmilzt es und verkohlt bei einer Temperatur, die dem Kartenblatte nichts schadet; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwacher Deflagration, was mit seinem Gehalte an Salpetersäure zusammenhängt. Hierauf beruht in der neuesten Zeit die Darstellung der detonirenden Baumwolle. Lässt man aber die Stärke mit Salpetersäure von 4,50 einige Zeit in einer verkorkten Flasche stehen, so färbt sich allmählig die Säure durch salpetrige Säure, und nach 48 Stunden kann kein Xyloïdin mehr durch Wasser ausgeschieden werden, und dieses findet in einigen Minuten statt, wenn die Masse bis zum Kochen erhitzt wird. Dunstet man bis zur Trockniss ab, so bleibt eine neugebildete Säure zurück, in Gestalt einer weissen, festen, nicht krystallisirten, zerfliesslichen Masse, die an Gewicht die angewandte Stärke übertrifft; die Säure enthält keinen Stickstoff. Die Salpetersäure ist also hier völlig zersetzt worden.

Mit den Basen verbindet sich die Stärke leicht. Durch Zusammenreiben von

Stärke mit concentrirter Kalilauge erhält man eine durchsichtige, gallertartige, in Wasser und in Weingeist auflösliche Verbindung, aus welcher die Stärke durch Säuren unverändert gefällt wird. Beim Vermischen einer Stärkeauflösung mit Baryt- oder Kalkwasser fallen unauflösliche Verbindungen der Stärke mit Baryt- oder Kalkerde nieder. Vermischt man eine kochend heisse Auflösung von Stärke mit einem Ueberschusse entweder von basisch essigsauerm oder basisch salpetersauerm Bleioxyde (letzteres in einer im Kochen gesättigten Auflösung), so erhält man einen weissen, käseartigen, schweren Niederschlag, der aus 72 Stärke und 28 Bleioxyd besteht.

Von Verbindungen der Stärke mit Salzen kennt man nur sehr wenige. Stärkeauflösung wird durch Borax coagulirt, was aber durch alle freie Säuren, selbst durch Essigsäure und weinsaures Kali verhindert wird. Nach VAUQUELIN nimmt eine Auflösung von Stärke in kochend heissem Wasser so viel phosphorsaure Kalkerde auf, dass sie sowohl von Oxalsäure als neutralen Bleisalzen gefällt wird. Die sogenannte blaue Stärke ist eine Verbindung von Stärke mit Berlinerblau, die dadurch erhalten wird, dass die Stärke in einem Eisenoxydsalze, gleichwie beim Färben eines Zeuchs, gebeizt und hierauf in eine Lösung von Blutlaugensalz gelegt wird, bis sie blau geworden ist. Wenn die Farbe nicht rein blau ist, so wird dem ersten Washwasser etwas weniges Salzsäure zugesetzt.

Mit Galläpfelaufguss bildet die Stärke einen hellgelben, in kochend heissem Wasser leicht auflöslichen Niederschlag. Man erhält diese Verbindung, wenn man Stärke in einem Aufgusse von Galläpfeln durch Kochen auflöst und kochend heiss filtrirt, worauf sich beim Erkalten die Verbindung absetzt. Sie ist nach dem Trocknen braungelb, durchscheinend, spröde und von zusammenziehendem Geschmacke.

Die vorhin erwähnte Umbildung der Stärke in Gummi und Zucker durch Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme kann auch noch auf eine andere Weise, nämlich durch Malz, herbeigeführt werden. Man übergiesst Kartoffelstärke mit so viel kaltem Wasser, dass die Masse halbflüssig wird, fügt dann unter Umrühren so lange kochendes Wasser hinzu, bis die Stärke vollkommen gahr gebrüht ist und einen steifen Kleister bildet. Man lässt denselben bis auf 50° R. abkühlen, streut nun $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{8}$ Gerstenmalzschrot hinein und rührt um, wobei sogleich der Kleister anfängt dünn zu werden, so dass er in einigen Minuten eine fast wasser dünne Flüssigkeit bildet. Man erhält dieselbe mehrere Stunden, 8—10, hindurch in einer Wärme von 40—50° R., seihet den dünnen Syrup klar, digerirt mit Kohle und filtrirt von Neuem. Durch Abdampfen bis zur Syrupconsistenz wird eine mehr oder weniger gefärbte dickliche Flüssigkeit erhalten, von angenehmer Süßigkeit, die als Stärkesyrup häufig bereitet und gebraucht wird.

Dieselbe Umbildung der Stärke in Zucker und Gummi wird auch durch diejenige Substanz bewirkt, welche PAYEN und PERSOZ aus der gekeimten Gerste dargestellt und Diastas genannt haben. Dieselbe wird wahrscheinlich in der Gerste erst während des Keimungsprozesses gebildet und auf folgende Weise erhalten: Frisches Malz wird in einem Mörser zerstoßen, mit ungefähr dem gleichen Gewichte Wasser befeuchtet und nach völliger Durchtränkung die Flüssigkeit ausgepresst. Diese ist unklar und enthält Pflanzeneiweiss aufgelöst, welches durch Zusatz von etwas Alkohol coagulirt wird, worauf sich die Flüssigkeit leicht filtriren lässt. Die klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als sich noch etwas ausscheidet. Der Niederschlag ist nun unreines Diastas. Es wird mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst, und wieder mit Alkohol gefällt; dies wird dreimal wiederholt, wobei sich jedesmal

noch etwas Eiweiss ausscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird es auf eine Glasscheibe ausgebreitet und in einem 32–40° R. warmen Luftzuge oder sonst so rasch wie möglich bei mässiger Wärme getrocknet, zu Pulver zerrieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Das Diastas ist fest, weiss, löslich in Wasser und in Weingeist von 0,93, aber unlöslich in Alkohol; es verhält sich neutral, wird nicht von Bleiessig gefällt, verändert sich aber leicht in der Luft und wird sauer. Die Auflösung in Branntwein dagegen kann unverändert aufbewahrt werden. Seine Haupteigenschaft ist die, dass es in Wasser aufgelöst bei einer Temperatur zwischen 52 und 56° R. auf die Stärke dieselbe Wirkung ausübt, wie gekeimte Gerste bei derselben Temperatur, und zwar in solchem Grade, dass eine Lösung, die 4 Th. Diastas enthält, 2000 Th. Stärke in Dextrin und mit Sicherheit 4000 Th. in Zucker verwandelt. Aber bei einer Temperatur über 56° R. verliert es diese Eigenschaft und bleibt nun ganz ohne Wirkung auf die Stärke. — Das Diastas findet sich in den keimenden Samen der Getreidearten und in den Augen der Kartoffeln, scheint demnach von der Natur bestimmt zu sein, die unlösliche Stärke in den keimenden Samen in auflösbare Nahrungsstoffe für den Schössling zu verwandeln.

Die Zusammensetzung der Stärke ist:

	nach den Versuchen		nach der Rechnung	
	VON BERZEL.	VON BRUNNER		
Kohlenstoff .	44,25	44,67	42 Aeq.	44,44
Wasserstoff .	6,67	6,36	10 —	6,16
Sauerstoff .	49,08	48,97	10 —	49,40
	100,00	100,00	2024,8	100,00

In der Medicin wird die Stärke selten, bisweilen zum innern Gebrauche, bisweilen zum Lavement verordnet, sonst auch zum Bestreuen der Pasten benutzt.

Als Verfälschungen des Stärkemehls sollen, besonders in Frankreich (Pharm. Centralbl. 1834. S. 657), Kreide, Gips und ein weislicher Thon angewandt werden und 15 bis 20 Proc. betragen. Diese Beimischungen geben nach dem Einäschern des Stärkemehls einen bedeutenden Rückstand, welcher von reinem Stärkemehle immer weniger als $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt; sie lassen sich auch dadurch in Substanz absondern, dass man das mit heissem Wasser eingeführte Stärkemehl durch einen klar filtrirten Aufguss von Gerstenmalz unter Mitwirkung der Wärme in dünnflüssigen Stärkezucker verwandelt und diese Lösung vom Rückstande abfiltrirt. Kreide braust mit Säuren auf, Gips wird von kochendem Wasser, Thonerde und Aetzkalkalauge aufgelöst.

Ein Stärkemehl, welches eine Zeit lang in ganz besonderm Rufe als Heilmittel gestanden hat und auch wohl noch bisweilen gebraucht wird, ist das Pfeilwurzelmehl, Arrow-root, dasselbe wird aus den Knollen der *Maranta arundinacea* L. und andern Arten *Maranta*, die in Westindien und vorzüglich in Jamaica einheimisch sind (*Monandria Monogynia. Canneae* R. Brown) gewonnen. Es ist ein feines weisses Pulver, welches sich durchaus wie Stärke verhält und wie diese mit kochendem Wasser eine schleimige, kleisterartige Auflösung giebt. Auch unsere *Sagittaria sagittifolia* L., Pfeilkraut, enthält in den Wurzelknollen ebenfalls ein Satzmehl, indessen stammt von ihr nicht, wie man gemeint hat, unser Arrow-root her, wozu wohl die gebräuchliche Benennung der westindischen Mutterpflanze, Pfeilwurzel, da sie als Heilmittel bei Wunden durch vergiftete Pfeile benutzt wird, Veranlassung gegeben haben mag. Uebrigens werden die Knollen von einer *Sagittaria*art in Nordamerika gegessen, in China eine Art zu diesem Behufe cultivirt. In Ostindien wird aus den Knollen von *Curcuma angustifolia* Roxb. und wahrscheinlich aus mehreren Arten der

Familie der Scitamineen, welche knollenartige Anhänge an den Wurzelfasern haben, ein ähnliches Präparat gewonnen, welches auch wohl in den Handel kommt. Auch *Tacca pinnatifida* FORST. und *Tacca palmata* BLUME werden auf Otaheite und in Ostindien, in Java und den Molukken auf ähnliche Weise benutzt. In Südamerika (Santa Fé de Bogota) wird aus den Wurzelknollen der *Aracacha esculenta* DEC., einer Umbellifere, viel Arrow-Root bereitet.

Ein anderes sehr bekanntes Satzmehl ist der Sago. PELLETIER und CAVENTOU sahen zwar den Sago sowie die Tapioka (das durch einiges Backen schon veränderte Stärkemehl von *Jatropha Manihot*, das in Indien statt der Kartoffel gebraucht wird) als besondere Arten von Stärkemehl an, weil sie durch Jod blau gefärbt werden, sich jedoch in kaltem Wasser zum Theil auflösen; indessen rührt dieser Unterschied wahrscheinlich nur davon her, dass sie durch die erlittene Hitze etwas verändert worden sind.

Der Sago, kleine rundliche, weissliche oder röthliche, sehr harte, elastische, halbdurchsichtige Körner, wird auf den Molukken aus dem Marke der Sagogpalme (*Sagus farinaria* RUMPH.) bereitet. Der Baum wird 30 Fuss hoch und erreicht oft eine solche Dicke, dass ein Mensch nicht im Stande ist, denselben zu umfassen. Er ist zum Umhauen gut, wenn sich seine Blätter mit einem weisslichen Mehle überziehen, oder wenn etwas mit einem Holzbohrer herausgezogenes Mark bei dem Verdünnen mit Wasser Satzmehl fallen lässt. Nachdem der Baum umgehauen worden, wird der Stamm in Stücke zerschnitten, diese in vier Theile gespalten und das Mark herausgenommen, welches hierauf zerquetscht und mit Wasser verdünnt wird. Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene Satzmehl ist sehr weiss und fein und wird von den Einwohnern der Molukken zum Brode und zu einigen wohlschmeckenden und nahrhaften Speisen benutzt. Nur wenn sie dasselbe in den Handel bringen wollen — der Sago wurde zuerst in England 1729, in Frankreich 1740 und in Deutschland 1744 bekannt — treiben sie das noch feuchte Satzmehl durch eine mit Löchern versehene Metallplatte, dadurch verwandeln sie dasselbe in kleine Körner, welche sie vollends, unter beständigem Umrühren, in flachen, gelind erwärmten Pfannen trocknen. Durch dieses schwache Rösten erhält auch der Sago die gewöhnliche röthliche Farbe, welche jedoch von GUIBOUT einem fremden Bestandtheile zugeschrieben wird. (Vergl. BUCHN. Repert. XXXIII. 1829. S. 16. u. TH. MARTIUS ebend. IV, 1836. S. 157). In Indien (BRANDES' Archiv XXIX. S. 272) wird Sago von *Cycas circinalis* L., in Japan von *C. revoluta* THUNB., in Tunkin und Cochinchina von *C. inermis*, auf der Küste Malabar von *Borassus gomutus* und *Corypha umbracalisera* u. s. w. gewonnen.

Es rühren also die verschiedenen Qualitäten des Sago und der verschiedene Stärkemehlgehalt von diesen verschiedenen Palmarten her, so wie von der Epoche der Gewinnung und der Bereitungsmethode.

Als Abänderungen der Stärke sind anzusehen das Inulin aus der Alantwurzel und das Moosstärkemehl.

** Anime. Anime. Animeharz.

Dieses Harz wurde im 16. Jahrhunderte in Europa bekannt und ist häufig mit dem Kopal verwechselt worden.

Als Mutterpflanze dieses Harzes hat v. MARTIUS *Hymenaea Courbaril* bezeichnet. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass viele Hymenaea-Arten, die Gattung *Trachylobium* und *Vouapa phaselocarpa* (Abbild. HAYNE XI. 6 bis 20. Ord. nat. Leguminosae) Kopal geben, d. h. westindischen Kopal, der von den

Engländern und Portugiesen *Anime* genannt wurde. Das ächte *Anime* (sowie das Takamahak) ist von einer *Icica* abzuleiten, oder von einem *Elaphrium*, beides Gattungen aus der sehr harzreichen Familie der Amyrideen. (NEES v. ESENBECK sucht die Sorten näher zu charakterisiren. Handb. 3. Bd. S. 434.)

Das ächte *Anime* ist eine in dem Handel ziemlich seltene Substanz; man verkauft unter diesem Namen mehrere, ebenso von dem ächten *Anime* als unter sich verschiedene harzige Substanzen. Gewöhnlich kommt das *Anime*, auch Fluss- oder Courbarilharz genannt, in Thränen oder unregelmässigen gelblichen oder röthlichen, mit einer Art grauen Staubes bedeckten Stücken vor (seltener in grossen Kuchen); es ist auf dem Bruche glänzend und von sehr gewürzhaftem Geruche.

Graf DOMENICO PAOLI giebt (TROMMSD. N. J. IX. 4. 1824. S. 40) eine Beschreibung des orientalischen Animeharzes, welches nach GUIBOURT gar nicht mehr im Handel vorkommt. Es bildet unregelmässige Massen von verschiedener Grösse, welche von zwei verschiedenen Substanzen gebildet zu sein scheinen, von denen die innere undurchsichtig, hellgelb oder blassgelb ist und den grössten Theil bildet; die andere durchsichtig, mit einer gelben, sich mehr ins Röthliche ziehenden Farbe erscheint. Spec. Gew. = 4,0272. Es fliesst bei mässiger Wärme; an der Lichtflamme schmilzt es und brennt mit einer glänzenden Flamme und unter Entwicklung eines harzigen, sehr angenehmen Geruches. Es löst sich in Alkohol, besonders bei Mithilfe der Wärme, ohne Rückstand auf und bildet damit eine durchsichtige, helle, strohgelbe Tinctur, die das Lackmus nicht bemerklich röthet.

Dieses Harz wurde durch die Portugiesen aus Afrika nach Europa gebracht. Welche Pflanze dasselbe hervorbringt, ist nicht zu bestimmen, auch nicht einmal mit Wahrscheinlichkeit zu untersuchen.

Das amerikanische *Anime* bildet unförmliche Massen von der Grösse einer Haselnuss bis zu der einer Wallnuss. Es ist mit einem weissen Mehle bedeckt, welches vielleicht von dem Reiben herkommt, welchem das Harz auf dem Transporte ausgesetzt ist. Es hat einen angenehmen Geruch, welchen es besonders beim Verbrennen verbreitet. Am Lichte entzündet es sich und brennt mit Flamme. Spec. Gew. = 4,0322. Es ist in seiner ganzen Masse durchsichtig. In der Farbe nähert es sich dem reinsten *Olibanum in lacrymis*; einige Stücke sind jedoch zum Theil opak. Einige Zeit im Munde gehalten, wird es weich wie Mastix, dem es sich auch im Geschmacke nähert. Im Alkohol löst es sich zum Theil auf, mit Hinterlassung eines weissen, harzigen, glutinösen, im Wasser oben schwimmenden und darin unlöslichen Rückstandes. Dieser Rückstand löst sich jedoch in Alkohol bei der Wärme, wenn er mit Terpenthin vereinigt wird.

Dieses ist nun das im Handel gewöhnlich vorkommende, fälschlich der *Hymenaea Courbaril* zugeschriebene Animeharz, dessen Massen häufig sehr verschieden sind, sowohl in Hinsicht der Farbe, welche zwischen Braun, Gelb und Weiss variirt, als in Hinsicht der Durchsichtigkeit, indem manche Stücke, welche auch specifisch leichter sind, weisse oder gelbe, völlig undurchsichtige, im Bruche nicht harzige Massen bilden. Nicht selten findet man auch in den Stücken Bruchstücke einer Rinde, welche im Aeussern der Eichenrinde nicht unähnlich ist.

Die *Resina Anime americana brunea*, welches Harz sich auch, obwohl sehr selten, im Handel unter dem Namen *Gummi Anime* findet, kommt in grössern und kleinern Bruchstücken und in Massen vor und ist, wie das vorhergehende, mit einem weisslichen Pulver bestreut. In seiner Masse bemerkt man einige blasige Höhlen, wodurch man glauben könnte, dass es eine Schmelzung erlitten

habe. Sein frischer Bruch ist unregelmässig, wenig glänzend und etwas splittig. In der Farbe gleicht es etwas dem *Bdellium* in Massen, von welchem es sich jedoch durch den weniger glänzenden Bruch und dadurch unterscheidet, dass es mehr braungrün ins Röthliche gefärbt ist. Es ist zerbrechlich, hat einen angenehmen Harzgeruch; zwischen den Zähnen zerbröckelt es, ehe es sich erweicht. Im Innern fast undurchsichtig, zeigt es sich nur in einigen Punkten an seinen Kanten durchsichtig. Spec. Gew. = 1,0781. An der Flamme entzündet es sich und verbrennt mit einem angenehmen Geruche. Auf Kohlen verbrennt es mit starkem Rauche und Geruche, welcher sich dem des Olibanums nähert. Mit Alkohol giebt es, wie das orientalische Anime, eine strohgelbe Tinctur von schwach bitterm Geschmacke.

Nach DOM. PAOLI besteht das Anime aus: in Alkohol löslichem Harze 54,30; in Alkohol unlöslichem Unterharze, glutinös, blassgelb und von der Consistenz des Terpenthins, 42,80; flüchtigem Oele 2,40. Häufig kommt jetzt statt des Animeharzes eine Art Takamahaka im Handel vor.

Die Einwohner brauchen diese Substanz zum Leuchten als Fackeln und zum Ueberfirnissen ihrer Geräthe. Jedoch benutzt man es in Deutschland noch zu Räucherungen und in Brasilien gegen langwierigen Husten und Lungenaffectionen, selbst bei Blutspucken und anfangender Lungensucht.

Interessante Nachrichten über Einsammlung und Benutzung des Anime in Brasilien findet man in BUCHN. Repert. XVII. 2. S. 185.

Aqua Amygdalarum amararum. *Bittermandelwasser.*

Nimm: *Bittere Mandeln zwei Pfund.*

Sie werden zerstoßen und durch Auspressen, wobei man Wärme vermeidet, von dem fetten Oele befreit. Der Kuchen werde in ein Pulver gebracht und mit

Zehn Pfunden Fluss- oder Regenwasser abgerieben.

Die Mischung schütte mit zugegossenen

Vier Unzen höchstrectificirten Weingeistes

in eine so construirte Destillirblase, dass aus einem andern Gefässe entwickelte Wasserdämpfe hinübergehen. Die Destillation geschehe durch diese Dämpfe, bis *zwei Pfund* übergegangen sein werden.

Es werde vorsichtig in kleinen gut verstopften Gefässen aufbewahrt.

Es sei klar oder bisweilen ein wenig trübe, und zwei Unzen müssen 6,66 bis 7 Gran gut getrocknetes Cyansilber geben, was in jeder Unze Bittermandelwasser $\frac{2}{3}$ Gran wasserleere Cyanwasserstoffsäure anzeigt.

Die Destillation der Wasser geschieht im Allgemeinen in den bekannten Destillirblasen. Die Blase ist von Kupfer, muss aber stets inwendig gut verzinnt sein. Der Helm ist von reinem englischen Zinn, weil durch die flüchtigen Theile, welche aus den Pflanzen mit den Wasserdämpfen zugleich mit hinübergeführt werden, eine Verunreinigung der Wasser mit Kupfer herbeigeführt werden kann. Die Kühlröhre und der Kühlapparat, der verschiedentlich eingerichtet sein kann (BUCHN. Repert. XXIV. 432 und XXVI. 456; ferner SCHRADER'S Apparat in TROMMSD. N. J. I. 4. 266; PLEISCHL in BUCHN. Repert. XIV. 26) müssen ebenso von reinem Zinn angefertigt sein.

Man hat aber auch grosse Kochapparate eingerichtet, bei denen die Benutzung der Wasserdämpfe zu vielen gleichzeitigen Operationen ausgeführt worden ist, dass sie nämlich zur Bereitung der Infusionen und Decocte, zur Abdampfung der Extracte und Salzlösungen, zur Bereitung der destillirten Wasser dienen, und wobei das einfache destillirte Wasser in hinreichender Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Ein solcher Apparat ist der von ZEISE angegebene (Beiträge zur Nutzenanwendung der Wasserdämpfe. 1826). Als besonders brauchbar hat sich aber der von BEINDORFF angegebene Koch- und Destillirapparat erwiesen, wovon eine Beschreibung und Abbildung sich findet in GEIGEN's Magazin 1825. XI. 174 und 294 und XIV. 1826. 390. (Vgl. auch BRANDES's Archiv XIV. 241.) Veränderungen und Verbesserungen dieses Apparats findet man noch in den Abhandlungen von EULENBURG und BRANDES in BRANDES's Archiv XVI. 69 und XXI. 440 und 452. Vorzüglich empfehlenswerth scheint der von DYCK (BUCHN. Repert. XXIX. 94) beschriebene und ausgeführte Apparat zu sein. So unläugbar nun auch die Vortheile sind, welche eine solche Vorrichtung gewährt, so hat dies doch nur Gültigkeit für einen Geschäftsbetrieb von einem gewissen Umfange, der eine fast unausgesetzte Benutzung desselben gestattet, so dass die Kosten für das Brennmaterial gedeckt werden, welches zur ununterbrochenen Erzeugung der Wasserdämpfe verbraucht wird.

Beim Destilliren wird die Blase, die nicht nur selbst gehörig rein sein, sondern deren Helm und Kühlröhre auch vor dem jedesmaligen Gebrauche nochmals ausgespült werden muss, aus den bei Aqua destillata anzuführenden Gründen, nicht über $\frac{2}{3}$ angefüllt, damit die köchende Flüssigkeit nicht übersteige, sie muss jedoch auch so viel Wasser enthalten, dass, nachdem die verlangte Menge abgezogen worden ist, doch noch hinlängliche Flüssigkeit bleibe, damit nicht die Masse anbrenne und das Destillat einen empyreumatischen Geruch erhalte. Man sucht die Flüssigkeit möglichst bald zum gelinden Aufkochen zu bringen, dämpft dann aber sogleich etwas das Feuer, um das Uebersteigen zu verhüten. Das Feuer wird jetzt mässig und gleichförmig unterhalten, so dass die Flüssigkeit beständig kocht und das Destillat in einem dünnen Strahle abfließt. Der Kühlapparat muss aber vollkommen im Stande sein, die Dämpfe zu verdichten und zugleich so abzukühlen, dass das Destillat nicht warm gehe. Wenn nämlich die Dämpfe nicht vollständig im Kühlapparate erkalten, sondern noch warm in die Vorlage gelangen, welches auch bei sonst gutem Kühlapparate durch zu sehr übereilte Destillation bewirkt wird, so verderben die destillirten Wasser leicht, werden bald zähe und verlieren den Geruch. Besteht der Kühlapparat in einem Kühlfasse, und erlaubt es die Oertlichkeit, so kann man das Wasser in dem Kühlfasse stets kalt dadurch erhalten, dass man aus einem hochgestellten Behälter kaltes Wasser durch ein Rohr auf den Boden des Kühlfasses leitet, während das leichtere warme Wasser oben abgeleitet wird. Wo diese Vorrichtung nicht anzubringen ist, muss man das warme Wasser aus dem obern Theile des Kühlfasses fleissig ablassen und kaltes hinzutragen. Wenn das destillirte Wasser ätherisches Oel enthält, so muss dieses gehörig abgesondert und dann das Wasser durch ein reines weisses Colatorium geseiht werden. Ist das destillirte Wasser in mehreren Flaschen vertheilt, so muss es vor dem Aufbewahren gemischt werden.

Die Substanzen, welche zur Bereitung der destillirten Wasser dienen sollen, müssen von untadelhafter Beschaffenheit sein, auch vorher zerschnitten oder zerstossen werden; wenn sie von sehr harter Beschaffenheit sind, so ist eine der Destillation vorhergehende Maceration erforderlich, die auch durch andere Rücksichten geboten werden kann. Hierbei erzeugt sich aber bei vielen, selbst an und für sich geruchlosen, Vegetabilien in Folge einer Art Gährung, wie

BUCHNER gefunden hat, eine eigenthümliche flüchtige Substanz, Fermentol genannt, welche bei der Destillation mit dem Wasser zugleich übergeht und ein Destillat giebt, welches etwas trübe, von eigenthümlich durchdringend belebendem und aromatischem Geruche ist, Nase und Auge reizt, stark aber schnell vorübergehend brennend schmeckt.

Die frisch destillirten Wässer haben häufig einen unangenehmen Geruch, der sich beim Aufbewahren in nur mit Papier verbundenen Kannen oder Flaschen im kühlen Keller sehr verbessert und auch stärker wird. Werden sie in recht fest verstopften Flaschen aufbewahrt, so verderben die Wässer, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur um so früher. Doch darf dies Aufbewahren nicht leicht über ein Jahr gehen, weil die destillirten Wässer zu lange aufbewahrt verderben. Licht, Luft und Wärme befördern dieses Verderben sehr, daher in den Apotheken selbst nur kleine, dem Verbräuche angemessene Quantitäten gehalten werden müssen. Mehrere Wässer, wie Lindenblüth-, Lilien-, Löffelkrautwasser u. s. w. halten sich bei aller Sorgfalt im Aufbewahren doch nur kurze Zeit, und können darum nie lange vorräthig gehalten werden; bei andern, wie beim Rosenwasser, wird der Geruch mit der Länge der Zeit bis auf einen gewissen Punkt angenehmer.

Um das baldige Verderben der destillirten Wässer möglichst zu verhüten, welches vorzüglich durch die bei der Destillation mit übergerissenen schleimigen Theile eingeleitet und befördert wird, hat man solche Vorrichtungen vorgeschlagen und ausgeführt, in welchen die ausziehenden Substanzen nicht mit dem Wasser selbst in Berührung kommen, sondern nur von den Dämpfen des kochenden Wassers durchdrungen werden, welche durch die nachfolgenden verdrängt mit den flüchtigen Theilchen der der Destillation unterworfenen Substanzen beladen in den Helm sich erheben und übergehen. Dieser Zweck kann nun dadurch erreicht werden, dass man in dem obern Theile der Blase auf einem angebrachten Ringe ein fein durchlöcherteres metallenes Sieb ruhen lässt, welches zur Aufnahme der ausziehenden Substanzen bestimmt ist, oder man leitet die heissen Wasserdämpfe in ein zweites mit dieser Vorrichtung, wie die Blase mit einem Helme versehenes Gefäss, und dieser zweite Helm wird erst mit dem Kühlfasse in Verbindung gesetzt. (VOGET in BRANDES'S Archiv XXI. S. 42; vergl. auch FIRNHABER und BÜCHNER in BRANDES'S Archiv VII. S. 98 und 284.)

Die Güte der destillirten Wässer besteht im Allgemeinen darin, dass sie farblos, dünnflüssig und nicht durch herumschwimmende Fäden und Flocken getrübt sind, dass sie den Geruch und Geschmack der Substanzen, aus denen sie bereitet sind, in hohem Grade und rein besitzen, da sie eigentlich als Lösungen ätherischer Oele und flüchtiger Stoffe in Wasser oder wässrigem Wein-geiste zu betrachten sind, und dass sie nicht brenzlich riechen. Werden sie wiederholt über eine frische Menge derselben Substanz abgezogen, um sie noch mehr mit dem destillirbaren Stoffe dieser Substanz zu beladen, so wird diese Operation das Cohobiren, die Producte selbst werden cohobirte Wässer (*Aquae cohobatae*) genannt.

Die destillirten Wässer, welche ätherisches Oel enthalten, haben, wie GRUNER (Jahrh. f. prakt. Pharm. 1844. VII. 304) gezeigt hat, die Eigenschaft, einen dem in ihnen enthaltenen Antheile ätherischen Oels entsprechenden Antheil Jod zu absorbiren, so dass dieses dann nicht auf Stärkemehl wirkt. Man kann demnach die Güte eines destillirten Wassers bestimmen, wenn man ermittelt, wie viel Jod es dergestalt binden kann, was am besten dadurch geschieht, dass man sich einer mit Wasser verdünnten Jodtinctur von bestimmtem Gehalte bedient; je mehr Jod absorhirt wird, desto reicher ist das Wasser an ätherischem Oele. So absorbirten z. B. $\frac{1}{2}$ Unze Fenchelwasser und Pfeffermünzwasser 0,08

Gr. Jod, wogegen von derselben Menge Zimmtwasser, Baldrianwasser etc. nur 0,04 Gr. Jod aufgenommen wurde.

Wir kommen jetzt zu der Bereitung des Bittermandelwassers.

Hierzu sollen die bitteren Mandeln zerstoßen und durch Auspressen wenigstens von dem grössten Theile ihres fetten Oeles befreit werden, wobei jedoch durchaus nicht Wärme angewandt werden darf, weil man sonst ein blausäurehaltiges fettes Oel erhält, wogegen das kalt abgepresste eben so frei von Blausäure ist, wie das aus den süßen Mandeln gewonnene. Die jetzt rückständige Mandelmasse wird mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser in kleinen Zusätzen zerrieben, gemischt und dann in einem gut verschlossenen Gefässe 12 Stunden hindurch stehen gelassen. Diese längere Zeit dauernde gegenseitige Berührung der Mandelmasse mit dem Wasser ist, wie auch durch Versuche von GEIGER (Annal. d. Pharm. XIII. 1835. S. 195) bewiesen worden, durchaus zur Erzeugung des blausäurehaltigen flüchtigen Bittermandelöls nöthig (vergl. *Amygdalae amarae*), und eine gleich bewirkte Destillation giebt ein bedeutend weniger wirksames Präparat; ja VELING (Archiv d. Pharm. 1845. XLIII. 297) giebt an, die grösste Ausbeute nach dreitägiger Digestion bei 37,5—50° C. = 30—40° R. erhalten zu haben. Um die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin nicht zu schwächen, ist es ferner rathsam, die vorgeschriebene Menge Weingeist nicht gleich anfangs, sondern erst kurz vor der Destillation dem Gemische zuzusetzen, ja GEISELER (Archiv d. Pharm. 1837. X. S. 50) erklärt dem Zusatz von Weingeist bei der Destillation überhaupt für schädlich und soll derselbe erst dem Destillate zugesetzt werden, wodurch dasselbe an Haltbarkeit gewinnt. Die Destillation selbst ist aber mit einigen Schwierigkeiten verbunden; die den Boden der Blase bedeckende Bittermandelkleie quillt nämlich bei der ersten Einwirkung des Feuers zu einer kleisterartigen Masse auf, wodurch die Mittheilung der Wärme an die obern Schichten verhindert, der untere Theil aber angebrannt und hierdurch der Gehalt an Oel in dem Destillate vermindert wird. Bei Steigerung der Temperatur mengen sich die untern wärmern mit den obern kältern Schichten; es entsteht eine ausnehmend rasche und starke Dampfbildung, welche ein plötzliches Steigen der Masse zur Folge hat. Die flüchtigeren Bestandtheile des Destillats entwickeln sich in so grosser Menge, dass sie auch durch die besten Kühlapparate nicht verdichtet werden können, so dass die an der Oeffnung der Kühlröhre entweichenden Dämpfe in diesem Zeitpunkte sich anzünden lassen und mit grosser leuchtender Flamme verbrennen. Gerade die ersten Producte der Destillation sind aber am reichsten an Blausäure und diese gehen nicht selten zum grossen Theile verloren. Der Cyan- oder Blausäuregehalt nimmt in demselben Verhältnisse ab, als die Destillation vorschreitet. Das zuerst übergehende Wasser ist farblos und klar und enthält die grösste Menge Oel, das später kommende ist unklar und milchig und enthält nur wenig Oel, wird aber augenblicklich klar, wenn man es mit dem an Blausäure reicheren ersten mischt, woraus zu folgen scheint, dass die Blausäure oder der cyanhaltige Körper, welcher ein Bestandtheil dieser Wasser ist, die Auflöslichkeit des Oels in Wasser in hohem Grade befördert.

Um nun jenes so schädliche Anbrennen zu vermeiden, muss man es verhindern, dass die Mandelemulsion den Boden des Destillirgefässes berühre, was sehr gut auf die von MOHRE angegebene Weise erreicht wird. Man legt eine Schicht Stroh von 2 Zoll Höhe oder darüber auf den Boden der Destillirblase und breitet ein Stück grobes Leinwandstück darüber aus, so dass es an den Wänden in die Höhe steht. Man giesst nun reines Brunnenwasser in die Blase, bis es über dem Tuche sichtbar wird und giebt nun die Emulsion so allmählig auf

das Tuch, dass sie sich so wenig als möglich mit dem darunter befindlichen Wasser vermischt. Die Destillation, eine eigentliche Dampfdestillation, geht dann bei langsam gesteigertem Feuer sehr leicht vor sich; die reinen Wasserdämpfe durchdringen vom Boden aus das Stroh und Leinenzeug, coaguliren das Emulsion, welches nun nicht mehr leicht durch das Leinenzeug hindurchfällt und nehmen die flüchtigen Stoffe mit hinüber. Sobald das Kochen so weit gediehen ist, dass die Dampfblasen sich oben öffnen, ist keine Gefahr des Uebersteigens mehr vorhanden. VELING giebt an, das Anbrennen durch feinen gewaschenen Sand verhindert, und bei Destillation über freiem Kohlenfeuer, und zwar ohne Zusatz von Weingeist die grösste Ausbeute erhalten zu haben. Bei dem Beindorff'schen Apparate muss der äussere Wasserkessel als Destillirblase benutzt werden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis genau die vorgeschriebene Menge übergegangen ist, damit das Wasser stets von möglichst gleicher Stärke, d. h. von einem möglichst gleichen Gehalte an blausäurehaltigem Bittermandelöle sei. Dieses hängt aber (GEISELER a. a. O.) zum Theil von dem Betriebe der Destillation, zum Theil aber auch von der Beschaffenheit der Mandeln ab. Hinsichts der letzteren lässt sich jedoch nicht angeben, welchen Einfluss Einsammlungszeit, Jahrgang und Klima auf die bittern Mandeln haben, er scheint jedoch nicht ganz unbedeutend zu sein, wenn man die verschiedenen Angaben über den Blausäuregehalt des Bittermandelwassers, oder über die Ausbeute an Bittermandelöl zusammenstellt, wobei jedoch auch die verschiedene Behandlungsweise bei der Destillation zu berücksichtigen ist. Unsere Pharmakopöe schreibt Dampfdestillation vor, wobei die Temperatur etwas unter 400° C. bleibt; wir haben aber schon bei der Blausäure auf die abweichenden Angaben über den Temperaturgrad aufmerksam gemacht, bei welchem die Destillation bewirkt werden soll. Dasselbe ist denn auch hier der Fall, indem von mehreren Seiten Dampfdestillation bei der Bereitung des Bittermandelwassers für nicht anwendbar erklärt wird, weil eine etwas höhere Temperatur als die des Wasserdampfs erforderlich ist, um alles flüchtige Oel überzutreiben. Durch ein Chlorcalciumbad lässt sich aber die höhere Temperatur erreichen, ohne dass ein Anbrennen der Masse zu besorgen ist. Ein gut vorbereitetes und gut aufbewahrtes Wasser behält seinen Cyangehalt sehr wenig vermindert selbst Jahre lang; nicht so in schlecht verschlossenen und verwahrten Gefässen. ZELLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) hat die Angaben des Gehalts an Cyan in dem aus gleichen Theilen Mandeln bereiteten Wasser in einer Tabelle zusammengestellt. Eine Rectification des Wassers ist zu vermeiden.

Das Bittermandelwasser ist klar oder wenig trübe, hat den starken Geruch nach Blausäure, und muss davon so viel enthalten, dass 2 Unzen Wasser 6,66 bis 7 Gran Cyansilber geben, was $\frac{2}{3}$ Gran wasserleerer Blausäure in einer Unze anzeigt. Hiernach müssen drei Unzen Bittermandelwasser so viel wasserleere Blausäure enthalten, als 100 Gran der officinellen Blausäure. Die Prüfung auf den Cyangehalt muss hier aber etwas abgeändert werden. Wenn man zu dem Bittermandelwasser wie zum Kirschlorbeerwasser eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyde hinzusetzt, so entsteht nicht, wie bei der reinen Blausäure, sogleich ein Niederschlag von Cyansilber, sondern gewöhnlich nur eine Opalisierung, und nur ein kleiner Theil der im Wasser enthaltenen Cyanwasserstoffsäure wird als Cyansilber ausgeschieden; die Gegenwart des im Wasser aufgelösten ätherischen Oels hindert die Entstehung des unlöslichen Cyansalzes. Wenn man aber die Auflösung des salpetersauren Silberoxydes mit soviel Aetzammoniak versetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag völlig klar wieder aufgelöst ist, diese Flüssigkeit dann in das Bittermandelwasser bringt, und hierauf Salpetersäure zusetzt, so wird alles Cyansilber ausgeschieden, aus dessen

Gewichte nach dem Verhältnisse von 10 zu 2 der Gehalt an wasserleerer Blausäure in dem Wasser berechnet wird.

Bei nicht gehöriger Aufbewahrung erzeugt sich bisweilen in dem Bittermandelwasser ein gelber Bodensatz. Die Entstehung desselben beruht auf einer Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. In der Wärme entwickelt er den Geruch nach Blausäure, der auch beim Schmelzen mit Aetzkali hervortritt. (VETTING a. a. O.)

Um das Bittermandelwasser von dem ganz ähnlichen Kirschlorbeerwasser, ausser seinem stärkeren und schärferen Geruche und Geschmache, bestimmter unterscheiden zu können, hatte GRESSE die Aetzammoniakflüssigkeit empfohlen, durch welche das Bittermandelwasser, nicht aber das Kirschlorbeerwasser milchig getrübt werden soll. Dies gilt, nach ZELLER, jedoch nur relativ, so dass die Trübung in dem ersteren nach wenigen Minuten, in dem zweiten aber langsamer eintritt, beide Proben aber nach 1 bis 2 Stunden, und zwar nach dem Grade des Cyangehalts, undurchsichtig erscheinen. Nach 6 Stunden nimmt die Trübung des Bittermandelwassers eine gelbliche Farbe an, und nach eben so viel Zeit hat sich ein röthlichgelbes Sediment abgesetzt; bei dem Kirschlorbeerwasser tritt die erstere Erscheinung nach 24 Stunden, die letztere erst nach mehreren Tagen ein.

*Aqua aromatica. *Gewürzhaftes Wasser.*

Nimm: *Salbeikraut acht Unzen,*
Rosmarinkraut,
Pfeffermünzkraut,
Lavendelblumen, von jedem vier Unzen,
Fenchelsamen,
Zimtcassia, von jedem zwei Unzen.

Nachdem diese zerschnitten und zerstoßen worden, werden aufgegossen *rectificirter Weingeist sechs Pfund,*
Brunnenwasser zwanzig Pfund.

Macerire es vier und zwanzig Stunden hindurch, und ziehe durch Destillation *zwölf Pfund* ab. Bewahre es in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei trübe, von starkem gewürzhaften Geruche.

Dieses destillirte Wasser ersetzt die *Aqua cephalica*, *Aqua s. Balsamus Embryonum*, Kinderbalsam, Mutterkaffee. Es sieht milchig aus und hat einen starken gewürzhaften Geruch und Geschmack. In früherer Zeit ist es sehr häufig von den Frauen zur Zeit der Schwangerschaft innerlich genommen worden, jetzt wird es mehr zum Waschen des Leibes angewandt, ist jedoch überhaupt ziemlich ausser Gebrauch gekommen.

Aqua Asae foetidae composita. *Zusammengesetztes Stinkasandwasser.*

Nimm: *Stinkasand,*
Angelikawurzel,
Kalmuswurzel, von jedem drei Drachmen,

Nachdem sie zerschnitten und in eine Retorte geschüttet worden, giesse auf

*Brunnenwasser eine hinreichende Menge,
höchstrectificirten Weingeist drei Drachmen.*

Durch Destillation ziehe sechs Unzen über. Bewahre es in gut verstopften Gefässen.

Es sei trübe.

Aqua Calcariæ. Kalkwasser.

(Aqua Calcis.)

Nimm: *Frisch zubereiteten Kalk ein Pfund.*

Allmählig giesse darauf

gemeines Wasser dreissig Pfund.

Nach beendigtem Aufwallen werde es öfter durchgerührt, und nachdem sich der nicht gelöste Kalk zu Boden gesetzt hat, werde das darüber stehende Wasser abgegossen, und in gut verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es sei klar, ohne Bodensatz, von alkalischem Geschmacke.

Die Anfertigung des Kalkwassers geschieht am Besten dadurch, dass man auf frisch gebrannten Kalk kaltes Wasser allmählig aufgiesst, so dass er sich in Kalkhydrat umändert, welches man dann mit vielem Wasser übergiesst, umrührt und stehen lässt. Heisses Wasser ist zu vermeiden, weil der Kalk die Eigenschaft hat, sich in grösserer Menge in kaltem Wasser aufzulösen als in heissem. 4 Th. Kalkhydrat löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in 6—700 Theilen Wasser auf, von heissem Wasser erfordert es aber 42—4300 Theile, daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser beim Aufkochen. Nachdem das Wasser ungefähr mehrere Stunden lang mit dem Kalke in Berührung gewesen ist, giesst man es klar ab und verwahrt es in gut verstopften Flaschen. Man kann es jedoch auch, um es immer so stark wie möglich zu haben, in den Flaschen auf etwas Kalkhydrat stehen lassen, und beim jedesmaligen Gebrauche das klare Wasser von oben mit einem Heber abnehmen. Man muss aber zur Bereitung des Kalkwassers nicht Brunnenwasser, sondern Regen- oder Flusswasser anwenden.

Das Kalkwasser ist vollkommen klar und durchsichtig, es hat einen schrumpfenden, schwach alkalischen Geschmack, bräunt das Kurkumepapier bedeutend, und überzieht sich an der Luft mit einer Haut von kohlenaurer Kalkerde, die späterhin zu Boden sinkt, worauf sich eine neue bildet, welches so lange fortgeht, bis die Kohlensäure aus der Luft den ganzen Kalkgehalt des Wassers niedergeschlagen hat. Wird kohlenaurer Gas in das Kalkwasser gebracht, so trübt es sich sogleich stark, und eben aus demselben Grunde wird es auch durch kohlenaurer Alkalien stark gefällt, welches also Proben von der guten Beschaffenheit des Kalkwassers sind. Kocht man das Kalkwasser in einer Retorte zur Hälfte ein, und lässt es mit Ausschluss der Luft langsam erkalten, so schießt das Kalkhydrat daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen an. Wenn man das Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, so krystallisirt das Kalk-

hydrat, wie GAY-LUSSAC gefunden hat, in regelmässigen sechsseitigen Prismen, die aus 4 At. Kalk und 4 At. Wasser, oder dem Gewichte nach aus 76 Kalk und 24 Wasser bestehen. Das Kalkhydrat ist $\text{Ca H} = 468,498$.

Die Güte des Kalkwassers wird an den oben angeführten Eigenschaften und an dem reichlichen rothgelben Niederschlage erkannt, den es in der Auflösung des ätzenden Quecksilbersublimats erzeugt.

Das Kalkwasser wird innerlich und äusserlich für sich gebraucht, indem es nicht leicht eine Beimischung verträgt; mit den fetten Oelen bildet es ein Lini-ment, mit dem Quecksilbersublimat die *Aqua phagedaenica*. Das Kalkwasser ist ein Reagens auf Arsenik, auf Kohlensäure, Phosphorsäure und Quecksilbersublimat. Auf verschiedene Metalloxyde, vorzüglich auf die von Blei und Quecksilber, wirkt es auflösend. (Bleisaurer Kalk u. s. w.)

Aqua Cascarillae. *Kaskarillwasser.*

Nimm: *Zerstossene Kaskarillrinde ein Pfund.*

Gemeines Wasser soviel als hinreichend ist.

Es werden *zehn Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Die Kaskarillrinde enthält unter ihren Bestandtheilen ein ätherisches Oel, von welchem der eigenthümliche Geruch der Rinde herrührt. Dasselbe geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen zugleich über, so dass das über die Rinde abgezogene Wasser stark darnach riecht.

Aqua Cerasorum amygdalata. *Mandelhaltiges Kirschwasser.*

Nimm: *getrocknete, zugleich mit den Kernen zerstossene saure Kirschen,*

zerstossene bittere Mandeln, von jedem ein Pfund.

Gemeines Wasser, so viel als genug ist.

Es werden *vier und zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei ein wenig trübe, zuletzt klar.

Von den Kirschkernen ist es bekannt, dass sie beim Zerreiben den Geruch, und beim Kauen den Geschmack nach bittern Mandeln entwickeln, und das über zerstossene Kirschkerne abgezogene Wasser enthält wie das Bittermandelwasser Blausäure. Aber auch das abgesonderte Fleisch von den frischen Früchten giebt nach ZELLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) ein Destillat, welches neben einem starken lieblichen Geruche auch etwas Blausäure enthält. Nach ZELLER wechselt aber auch in dem Kirschwasser der Blausäuregehalt nach dem Klima, nach den Jahrgängen und nach den Kirscharten, wie aus der von ihm zusammengestellten Tabelle erhellt. Wenn nun auch in unserer Vorschrift nichts über den Blausäuregehalt des mandelhaltigen Kirschwassers bestimmt ist, so ist doch die Blausäure der wesentlichste Bestandtheil desselben, und bei der medicinischen Anwendung desselben muss hierauf, besonders bei Kindern, Rücksicht genommen werden.

Aqua Chamomillae. *Kamillenwasser.*

Nimm: *Gemeine Kamillenblumen zwei Pfund.*
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.

Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Aqua Cinnamomi simplex. *Einfaches Zimmtwasser.*

Nimm: *Zerstossene Zimmtcassia ein Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.

Es werden *zehn Pfund* abdestillirt.

Es sei trübe, nach einiger Zeit klar.

Frisch bereitetes Zimmtwasser ist gewöhnlich etwas milchig, von starkem, süßem, etwas brennendem Zimmtgeruche und Geschmache, mit der Zeit setzt sich etwas von dem schweren Oele zu Boden, das Wasser wird klarer, aber auch schwächer am Geruche und Geschmache. Es ist ein sehr angenehmes destillirtes Wasser.

STOCKMANN (TROMMSD. N. J. 1827. XIV. 4. S. 237) bemerkte in dem Zimmtwasser die Bildung der Zimmtsäure, die er für Benzoësäure hielt, wobei der Zimmtgeruch sich immer mehr verminderte und das Wasser sauer wurde (vergl. *Oleum Cinnamomi*). Dieser Gehalt an Säure in dem Zimmtwasser kann bisweilen Zersetzungen herbeiführen, z. B. wenn Quecksilbersublimat in Zimmtwasser aufgelöst wird, so erzeugt sich ein flockiger, verhältnissmässig bedeutender Niederschlag.

Ein Zimmtwasser, welches aus den Zimmtblüthen (*Flores Cassiae*) destillirt wäre, ist im Geruche und Geschmache stärker und brennender und bei weitem nicht so angenehm.

Aqua Cinnamomi spirituosa. *Geistiges Zimmtwasser.*

Nimm: *Zerstossene Zimmtcassia ein Pfund,*
Rectificirten Weingeist zwei Pfund.
Gemeines Wasser, so viel als genug.

Es werden *neun Pfund* abdestillirt, welche gut aufbewahrt werden.

Es sei trübe, mit der Zeit klar.

Dieses Wasser unterscheidet sich vom vorigen durch einen bedeutenden Weingeistgehalt, so dass in jeder Unze desselben $1\frac{1}{2}$ Drachmen, also beinahe 2 Drachmen Weingeist enthalten sind. Auch ist das Verhältniss der Zimmtcassia etwas grösser, da hier von einem Pfunde Cassia nur neun, dort zehn Pfund Wasser abgezogen werden, so dass es also auch etwas stärker an ätherischem Oele ist, welches hier durch den Weingeist besser in Auflösung erhalten werden kann.

* Aqua coerulea. *Blaues Wasser.*

Nimm: *Kalkwasser ein halbes Pfund,*
Destillirtes Wasser vier Pfund.

Mische und setze hinzu:

Gereinigtes salzsaures Ammoniak zwei Drachmen,
Kupferseile eine Drachme.

Lass es zwölf Stunden hindurch stehen, dann filtrire.

Es sei von blauer Farbe und klar.

Das Blauwasser wurde nach sehr verschiedenen Vorschriften bereitet; so wurde krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd mit Aetzammoniak zersetzt, und durch mehr zugesetztes Ammoniak das ausgeschiedene Kupferoxyd aufgelöst; man liess eine Auflösung von Salmiak in Kalkwasser in einem kupfernen Kessel so lange stehen, bis sie sich blau gefärbt hatte u. s. w. Die hier ertheilte Vorschrift giebt ein mehr gleichförmiges Präparat, wenn das Kalkwasser von der gehörigen Stärke ist. Dieses wirkt nämlich auf den Salmiak zersetzend ein (vergl. *Ammoniacum hydrochloratum*), und das frei gewordene Ammoniak löst nun Kupfer auf, und die blaue Farbe dieser Auflösung theilt der ganzen Mischung diese Farbe mit. Es ist einleuchtend, dass, sowie durch sorgloses Aufbewahren oder durch öfteres Oeffnen der Flasche das Ammoniak Gelegenheit findet zu entweichen, auch das Kupferoxyd in Form des Hydrats sich ausscheidet, und das Wasser seine blaue Farbe verliert; durch einen vorsichtigen Zusatz von Aetzammoniak wird das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst und dem Wasser die blaue Farbe wiedergegeben werden. Es wird nur äusserlich angewandt.

Aqua communis. *Wasser.*

Es werde entweder Brunnen- oder Fluss- oder Regenwasser genommen, wie es am reinsten gerade zu haben ist.

Das Fluss-, noch mehr das Quell- oder Brunnenwasser enthält sehr viele fremdartige Bestandtheile, und zwar vorzüglich Kohlensäure, kohlensauen und schwefelsauren Kalk u. s. w., welche Bestandtheile sehr oft auf die zusammengesetzten Medicamente, namentlich Salze, zersetzend einwirken. Das Flusswasser enthält bedeutend weniger von den Kalksalzen als das Brunnenwasser, welches letztere durch dieselben selbst zu vielen wirthschaftlichen und technischen Zwecken unbrauchbar gemacht wird, z. B. zur Reinigung der Wäsche, indem die Seife durch die Kalksalze zersetzt wird, zum Bierbrauen, Branntweinbrennen, zum Kochen, vorzüglich der Hülsenfrüchte, u. s. w. Wird das Brunnenwasser aufgekocht, so verflüchtigt sich die Kohlensäure, in welcher grossentheils die Kalkerde aufgelöst sich befindet; diese fällt zu Boden und bildet nebst einem zugleich niederfallenden Antheile Gips den sogenannten Pfannenstein, welcher das Innere der Kochgeschirre, als der Theekessel u. s. w., mit einer steinartigen Kruste überzieht. Durch Aufkochen wird demnach das Quellwasser zwar von einigen Bestandtheilen befreit, doch behält es deren noch genug an auflöselichen schwefelsauren, salzsauren, bisweilen auch salpetersauren Salzen, so dass es nicht anders, als wenn es verlangt wird, angewendet werden darf. Auch das Fluss-

wasser verliert dadurch, dass es einige Zeit an die Luft hingestellt wird, seinen geringen Gehalt an Kohlensäure und damit die wenige darin aufgelöste Kalkerde, so dass es sich dann dem fast reinen Regen- oder Schneewasser nähert.

BRANDES (SCHWEIGG. N. J. XVIII. 2. 4826. S. 453) hat, die früheren Erfahrungen über die im Meteorwasser vorgefundenen Bestandtheile zusammenfassend, diese durch eigene sorgfältige Versuche bereichert, und nicht allein die Gegenwart des von ZIMMERMANN (KASTN. Archiv I. 4824. S. 257) zuerst dargestellten organischen, die Silbersalze röthenden und Pyrrhin genannten Stoffes bestätigt, sondern auch metallische und irdische Bestandtheile in dem Meteorwasser nachgewiesen. Der Gehalt an diesen festen Stoffen war in den verschiedenen Monaten — die Versuche wurden das ganze Jahr hindurch fortgesetzt — sehr verschieden, am grössten im Monat Januar, nämlich 0,0000065, am geringsten im Monat Mai, nämlich 0,0000008. Das Meteorsalz, d. h. die durch Abdampfen des Meteorwassers erhaltene trockene Substanz, bestand aus: Harz; Pyrrhin, der thierisch-vegetabilischen Materie analog; Mucus; salzs. Bittererde; schwefels. Bittererde; kohlen. Bittererde; salzs. Natron; schwefels. Kalk: kohlen. Kalk; salzs. Kali; Eisenoxyd; Manganoxyd; Ammoniaksalz (salpetersaures?). Hinsichtlich des Pyrrhins hat jedoch später VOGEL (KASTN. Arch. XV. S. 97) gezeigt, dass die Eigenschaft, die salpetersaure Silberauflösung im Tageslichte weinroth zu färben, nicht einem besondern Stoffe zukommt, sondern dass die meisten im Wasser auflöslichen organischen Stoffe diese Wirkung hervorbringen. LIEBIG hat bei der Untersuchung von Regenwasser, welches zu verschiedenen Zeiten gesammelt worden war, Salpetersäure an Kalk oder Ammoniak gebunden gefunden. Unter 77 Proben von Regenwasser befanden sich 47, die bei Gewittern gesammelt worden waren, und diese enthielten alle mehr oder weniger Salpetersäure; unter den übrigen 60 waren nur 2, die Spuren dieser Säure enthielten. (Es ist bekannt, dass sich Salpetersäure erzeugt, wenn elektrische Funken durch ein feuchtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff — die atmosphärische Luft ist ein solches Gemenge — schlagen.)

Aqua destillata. *Destillirtes Wasser.*

Nimm: *Gemeines Wasser drei Theile.*

Es werden *zwei Theile* abdestillirt, mit Verwerfung des zuerst übergehenden kleinen Theiles.

Es sei klar, geruch- und geschmacklos.

Ehe man das Wasser der Destillation zur Bereitung des destillirten Wassers unterwirft, ist es nicht unzweckmässig, dasselbe erst aufzukochen, unter Umständen mit einem kleinen Zusatze von Aetzkalk, um das in dem Wasser enthaltene kohlen-saure Gas zu verjagen, oder zu binden. Bleibt dieses nämlich in dem Wasser, so enthält das zuerst übergehende Destillat viel kohlen-saures Gas, auch wohl mit demselben mit übergerissene Kalktheilchen. Nimmt man Flusswasser, so ist diese Verunreinigung weniger zu besorgen. Auch enthält das gewöhnliche Brunnenwasser fast immer etwas salzsaure Talkerde, und man muss, um die Salzsäure fest zurückzuhalten, dem Wasser etwas Pottasche zusetzen, weil ohne diese das Wasser salzsäurehaltig wird, so dass viele Chemiker, die diese Vorsicht versäumten, geglaubt haben, man könne durch Destillation kein von dieser Säure vollkommen freies Wasser erhalten. Man pflegt das übergehende Wasser so lange wegzuschütten, bis es sich mit dem Bleiessig ohne Trü-

bung mischen lässt; dann erst wird es zum Gebrauche aufgefangen. Diese Trübung rührt höchst wahrscheinlich von kohlenisaurem Ammoniak her. Die meisten Brunnen in Städten und grossen Dörfern enthalten salpetersaure Salze, entstanden aus thierischen Ueberresten, welche in der oberen Erdrinde verwesen, und deren lösliche Producte sich mit dem Meteorwasser allmählig in die Erdschicht senken, und das Wasser, welches sich in den hierin gegrabenen Brunnen ansammelt, verunreinigen. Unter diesen löslichen Producten findet sich eine kleine Portion von salpetersaurem Ammoniak, welches durch die in dem Wasser vorkommende zweifach kohlenisaure Kalkerde bei der Destillation zerlegt wird, so dass kohlenisaures Ammoniak mit dem Wasser übergeht.

Wenn man das destillirte Wasser in den gewöhnlichen grossen Destillirgeräthen mit kupfernem Helme und dergleichen Kühlröhre bereitet, in welchen auch die Rectification des Weingeistes vorgenommen wird, so kann hierdurch eine Verunreinigung des destillirten Wassers herbeigeführt werden. Bleibt nämlich etwas vom Weingeiste in der Kühlröhre zurück, so wird sich derselbe beim Zutritte der Luft säuern, es entsteht Essigsäure, und durch die auflösende Wirkung derselben auf das Kupfer essigsäures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden destillirten Wasser aufgelöst wird, und dieses nun kupferhaltig macht. Daher wird ein solches destillirtes Wasser blau, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak gemischt wird, auch bekommt es beim Mengen mit Schwefelwasserstoffwasser eine bräunliche Farbe. Dies kann von einer durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Ausser diesem Kupfergehalte kann aber das Wasser auch noch unzersetzten Weingeist enthalten, der sich dann allmählig zerlegt, und wovon nach einigen Wochen das Wasser trübe wird und einen schlammigen Bodensatz absetzt. Zu chemischen und pharmaceutischen Zwecken muss das Wasser in Metallgefässen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre und Kühlapparat verdichtet werden. Sie darf keine Löthung von Blei haben, weil sonst das Wasser immer bleihaltig wird. Glasgefässe eignen sich hierzu weniger gut, weil das Glas in dem Retortenhalse, wo sich die Dämpfe condensiren, gewöhnlich angegriffen wird, und man ein unreines Wasser bekommt.

Die Destillation muss nur so weit fortgesetzt werden, dass noch $\frac{1}{3}$ von dem Inhalte der Blase zurückbleibt, weil sonst das Destillat einen etwas brenzlichen Geschmack erhält, besonders bei zu starker Feuerung; der Geschmack eines solchen Wassers ist dem von aufgethautem Schneewasser nicht unähnlich.

Ein gutes destillirtes Wasser muss völlig klar und unschmackhaft sein, auch gegen alle Reagentien sich indifferent verhalten, also weder von Pottasche noch von Kleesalz, Kalkwasser, Chlorbaryum, Silbersolution u. s. w. getrübt werden.

Das Wasser ist zusammengesetzt aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 4 Vol. Sauerstoffgas; dem Gewichte nach besteht es aus 88,94 Sauerstoff und 11,06 Wasserstoff; seine stöchiometrische Zahl ist $\dot{H} = 112,480$.

Aqua Florum Aurantii. Pomeranzenblüthenwasser.
(*Aqua Florum Naphae.*)

Nimm: *Frische Pomeranzenblüthen sechs Pfund, oder mit Chlornatrium eingemachte neun Pfund, Gemeines Wasser, so viel als genug ist.*

Wenn man die eingemachten Pomeranzenblüthen anwenden will, so setze man noch hinzu

Rohes kohlenisaures Kali drei Unzen.

Es werden davon *zehn Pfund* abdestillirt. Zum medicinischen Gebrauche werde es mit *zwei Theilen destillirten Wassers* verdünnt.

Es sei klar, von angenehmem Geruche.

Dieses Wasser gehört zu denen, welche leicht schleimig werden und ihren Geruch verlieren, es ist daher hier die Methode, die Blüten nur von den heißen Wasserdämpfen durchdringen zu lassen, sehr zu empfehlen. Wo dieses nicht ist, thut man wohl, auf die Blüten sogleich kochendes Wasser aufzugießen, das dann abdestillirte Wasser ist angenehmer, hält sich länger, und ist vollkommen durchsichtig. Ueberhaupt muss man eine lange fortgesetzte Wirkung der Wärme vermeiden; daher schreibt denn auch die Pharmakopöe jetzt vor, weil die riechenden Theile der Orangenblüthen sehr flüchtig sind, und leicht und bald mit den Wasserdämpfen übergehen, ein concentrirtes, sogenanntes dreifaches Wasser zu bereiten, wie es schon lange von französischen Droguisten in den Handel gebracht worden ist, welches also wie jenes zum Gebrauche mit zwei Theilen destillirten Wassers vermischt werden muss. Dasselbe hat einen ausnehmend lieblichen Geruch und Geschmack, und übertrifft nicht selten in dieser Hinsicht das selbst bereitete Orangenblüthenwasser. Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Orangenblüthenwassers mit essigsauerm Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd und Eisenoxyd rühren von den Gefässen her, in welchen das Wasser aufbewahrt worden.

Aqua Foeniculi. *Fenchelwasser.*

Nimm: *Zerstossenen Fenchelsamen ein Pfund,*
Gemeines Wasser, so viel als genug.

Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Auch dieses Wasser ist frisch bereitet milchig, wird aber nach und nach klar, indem es bei niedrigen Temperaturgraden ätherisches Oel absetzt; sinkt die Temperatur bis auf 0° R., so scheidet sich fast alles ätherische Oel ab, das Wasser wird unwirksam, und muss mit frisch bereitetem vertauscht werden.

* Aqua foetida antihysterica. *Hysteriewidriges stinkendes Wasser.* (Aqua foetida Pragensis.)

Nimm: *Galbanum eine Unze,*
Stinkasand anderthalb Unzen,
Myrrhe sechs Drachmen,
Baldrianwurzel,
Zithwerwurzel, von jeder zwei Unzen,
Angelikawurzel eine halbe Unze,
Pfeffermünzkraut anderthalb Unzen,
Feldkümmelkraut,
Römische Kamillen,
Canadisches Bibergeil, von jedem eine Unze.

Nachdem sie zerschnitten und zerstoßen und in eine Retorte geschüttet worden sind, giesse darauf

höchstrectificirten Weingeist anderthalb Pfund.

Sie bleiben vier und zwanzig Stunden stehen. Dann setze hinzu

gemeines Wasser, so viel als genug ist,

und es werden *drei Pfund* abdestillirt.

Es sei trübe, von strengem Geruche, und von obenaufschwimmendem ätherischen-Oele befreit.

Aqua Goulardi. Goulard's Wasser.

(*Aqua vegeto-mineralis Goulardi.*)

Nimm: *Gemeines Wasser zwei Pfund,*

Wasser-essigsäure Bleiflüssigkeit eine halbe Unze,

Rectificirten Weingeist zwei Unzen.

Mische und schüttle ehe es dispensirt wird um.

Bewahre es vorsichtig auf.

Es sei weiss, trübe.

In der wasser-essigsäuren Bleiflüssigkeit ist nur ein Theil des Bleioxyds an Essigsäure gebunden, der grössere Theil als Hydrat darin enthalten, wie bei *Liquor Plumbihydrico-acetici* näher wird angegeben werden. Dieser letztere Theil des Bleioxyds wird aber leicht sein Hydratwasser fahren lassen, wenn es Gelegenheit findet, sich mit wirklichen Säuren zu Salzen zu verbinden, und zwar um so mehr werden diese als Niederschläge aus der Flüssigkeit ausscheiden, wenn sie in dem Lösungsmittel, hier das Wasser, unauflöslich sind. Das gemeine, besonders das Brunnenwasser enthält aber kohlen-säure, schwefelsäure und salzsaure Salze, von denen sogleich das Bleioxyd aus dem Hydrat die Säure abscheidet, um mit denselben die schwer- oder unauflöslichen Bleisalze zu bilden, wodurch das Wasser weiss getrübt wird. Diese Niederschläge müssen nach Verschiedenheit des Wassers etwas verschieden ausfallen, doch wird stets der grösste Theil aus kohlen-säurem Bleioxyde bestehen, das als äusserliches Mittel in Verbindung mit dem unzersetzt gebliebenen essigsäuren Bleioxyde sich seit langer Zeit als wirksam bewährt hat.

Aqua Kreosoti. Kreosotwasser.

Nimm: *Kreosot anderthalb Drachmen.*

Löse es durch Schütteln auf in

fünf und zwanzig Unzen destillirten Wassers.

Bewahre es in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei ein wenig trübe.

Das Kreosotwasser wurde als Geheimniss unter dem Namen *Aqua Binelli* von dem italienischen Arzte BINELLI als blutstillendes Mittel in den Heilapparat eingeführt. Es hat den Geruch, Geschmack und die Eigenschaften des Kreosots in dem Verhältnisse, in welchem es in Wasser aufgelöst ist.

* Aqua Lauro-Cerasi. *Kirschchlorbeerwasser.*

Dieses bisher officinell gewesene Präparat hat in der jetzigen Pharmakopöe keine Aufnahme mehr gefunden, wozu wohl wichtige Gründe vorgelegen haben.

Der Kirschchlorbeerbaum, *Prunus Lauro-Cerasus* L. (*Icosandria Monogynia. Rosaceae-Drupaceae.* Abbild. PLENCK 383. HAYNE IV. 41. Pl. med. 318. G. u. v. SCHL. 64.) ist ein immergrüner Baum, der 15—18 Fuss hoch wird, und im Orient einheimisch ist, in Syrien, Persien und am schwarzen Meere, vorzüglich in den Gegenden von Trapezunt, von wo er im Jahre 1576 nach Europa gebracht worden ist. In den südlicheren Ländern Europa's, im südlichen Frankreich, in Italien und in den wärmeren Gegenden Deutschlands gedeiht er im Freien, in den nördlicheren Gegenden kann er nur in Gewächshäusern überwintert werden.

Die festen, steifen, lederartigen, eiförmig-länglichen, zugespitzten glänzenden Blätter dieses Baums sind zwar geruchlos, entwickeln aber, wenn sie zerschnitten oder zwischen den Fingern gerieben werden, einen starken Geruch nach bitteren Mandeln, und beim Kauen einen gleichen, bitteren, etwas zusammenziehenden Geschmack. Durchs Trocknen werden sie fast geruch- und geschmacklos.

Die giftigen Eigenschaften der Kirschchlorbeerblätter waren den Aerzten schon lange bekannt. Die ältesten Beobachtungen sind vom Jahre 1737. Der Gehalt der Blätter an ätherischem Oele wurde 1778 von BERGIUS angegeben. Zu arzneilicher Anwendung sind sie jedoch erst später gezogen worden, was dann eine sorgfältigere Untersuchung derselben veranlasst hat.

SCHRADER (TROMMSD. J. XI. 259) wies zuerst im Jahre 1802 im Kirschchlorbeerwasser die Blausäure nach. SCHAUB (TROMMSD. J. II. 4. 409 und V. 4. 86) hatte früher die bemerkte Säure für eine Art von oxydirter Essigsäure gehalten. SPARDAU DU CELLIEC (TROMMSD. J. XVII. 4. 348) unternahm dann eine vollständige Untersuchung der Blätter, welche ausser den gewöhnlichen Bestandtheilen auch ätherisches Oel auführte. In diesem Kirschchlorbeeröle bilden sich (БУСН. Repert. XIV. 2. 329) unter Zutritt der Luft Krystalle von Benzoësäure. (Vergl. *Oleum amygdalarum aethereum.*)

Das über die frischen Kirschchlorbeerblätter gegossene Wasser ging dann in den Heilapparat über, und hatte auch noch in der vorigen Pharmakopöe Aufnahme gefunden. Es sollte im Blausäuregehalt völlig gleich sein mit dem Bittermandelwasser. Dieser Aufgabe war aber sehr schwer nachzukommen, und es stellten sich in der Wirklichkeit sehr bedeutende Abweichungen heraus. Zunächst war die Anwendung von frischen Kirschchlorbeerblättern auf die wärmeren Gegenden beschränkt, und selbst die frisch gepflückten Blätter verlieren, besonders im zerschnittenen und zertossenen Zustande, wenn sie dem Einflusse der Luft ausgesetzt bleiben, sehr viel am Gehalt des blausäurehaltigen Oels; sie müssen also gleich in das Destillirgefäss gebracht und mit Wasser übergossen werden. Dann sind auch die Meinungen getheilt über die Einsammlungszeit der Blätter. DIERBACH erklärte die jungen unausgebildeten Blätter für verwerflich, und schreibt die völlig ausgebildeten, steifen, lederartigen Blätter vor. PATON (Pharm. Centr.-Bl. 1844. 654.) hat den Cyangehalt in den Blättern vom 15. Juni bis 30. August nicht merklich verschieden gefunden. CHRISTISON beobachtete dagegen, dass das Kirschchlorbeeröl am reichlichsten aus den Blättern erhalten werde, wenn sie noch jung und kaum entwickelt sind, und dieselbe Beobachtung machte HENKENIUS an den Blättern des Schlehdorns und HÖLZLIN an denen des Pfirsichbaums. Ebenso lautet die Angabe БУСНЕР's (Repert. 1843. XXXIII. 32.). Nach ihm verbreiten die Kirschchlorbeerblätter der jüngsten Entwicklung, welche noch hell-

grün, weich, und nicht vollkommen ausgebildet sind, beim Zerreiben und Zerstoßen einen weit stärkeren Geruch, und geben bei der Destillation mit Wasser bei weitem mehr Blausäure und ätherisches Oel, als die völlig entwickelten, dunkelgrünen und steifen Blätter. ZELLER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1845. X. 73 und 137) nimmt an, dass die jungen Blätter mehr flüchtiges Oel enthalten, wogegen in den ausgebildeten mehr (amorphes) Amygdalin vorhanden sei, aus diesen also ein cyanhaltigeres Oel und Wasser, und von mehr gleicher Beschaffenheit gewonnen werde.

Ferner äussern Klima und Witterung bedeutenden Einfluss auf die Kirschlorbeerblätter. Diese geben, nach BUCHNER, in ihrem natürlichen Vaterlande mehr ätherisches Oel und weniger Cyan, als in dem gemässigten und veränderlichen Klima Deutschlands, und auch hier liefern sie in warmen trocknen Sommern mehr ätherisches Oel und weniger Cyan, als in kühlen und nassen Jahrgängen, wo der Blausäuregehalt in grösserer Menge hervortritt, wodurch der Unterschied im Cyangehalt in dem Kirschlorbeerwasser bis auf die Hälfte gehen kann. So lieferten 12 Unzen des im trocknen Sommer 1839 destillirten Wassers 17 Gran, dieselbe Menge im Jahre 1841 33—34 Gran Cyansilber. Auch BISCHOFF, TRAUTWEIN und ZELLER geben übereinstimmend den Blausäuregehalt in nassen und kalten Jahren grösser an, als in trocknen und warmen. Das aus Italien oder dem südlichen Frankreich bezogene Kirschlorbeerwasser ist ungemein reich an ätherischem Oele, aber arm an Blausäure. Hierauf mag, nach TRAUTWEIN, auch der Umstand von Einfluss sein, dass das Kirschlorbeerwasser aus Italien und überhaupt aus dem Süden in kupfernen Gefässen aufbewahrt und versandt wird, wobei sich Cyankupfer bildet.

Die Kirschlorbeerblätter enthalten zwar kein krystallisirbares Amygdalin, aber, wie schon bei *Amygdalae amarae* angegeben ist, nach WINCKLER (BUCHN. Repert. 1838. XV. 1.), einen demselben analogen amorphen Bitterstoff, aus dem auf eine ähnliche Weise das blausäurehaltige Kirschlorbeeröl erst gebildet wird, wie das Bittermandelöl aus dem krystallisirbaren Amygdalin. Dieses letztere konnte übrigens aus den Kirschlorbeerkernen durch das gewöhnliche Verfahren dargestellt werden.

Das Kirschlorbeerwasser kommt in seinen äussern Eigenschaften mit dem Bittermandelwasser überein, und erfordert wie dieses eine in jeder Hinsicht vorsichtige Aufbewahrung, ist aber dann in vollgefüllten, luftdicht verschlossenen und an einem dunkeln Orte aufbewahrten Gläsern mehrere Jahre haltbar.

Aqua Magnesia carbonicae. Kohlensaures Bitterwasser.

Nimm: *Gereinigte schwefelsaure Magnesia fünf Drachmen.*

Löse sie auf in

sechs Unzen destillirten Wassers,

und setze der kalten Auflösung hinzu

Gereinigtes kohlensaures Natron,

welches in *drei Theilen destillirten Wassers* aufgelöst worden, *eine halbe Unze*, oder so viel als zur Niederschlagung hinreicht.

Den Niederschlag wasche gut aus, mische ihn noch feucht mit

zehn Unzen destillirten Wassers,

und schütte ihn in eine *dreissig Pfund Wasser* fassende, mit *Kohlensäuregas* angefüllte Flasche, welche sogleich verstopft und gut durch-

geschüttelt wird. Die Flüssigkeit werde schnell filtrirt, und in gut verstopften kleinen Flaschen aufbewahrt.

Es sei klar und farblos.

Wenn schwefelsaure Bittererde mit so viel kohlensaurem Natron, als zu ihrer Zersetzung erforderlich ist, zusammengebracht wird, so erfolgt nicht gerade auf ein gegenseitiger Austausch der Bestandtheile, wonach neutrales schwefelsaures Natron und neutrale kohlensaure Bittererde entstehen müssten, sondern statt des letzteren Salzes scheidet, unter gleichzeitiger Entweichung eines Theils der Kohlensäure, ein weisser Niederschlag aus, welcher weniger Kohlensäure und statt derselben Wasser chemisch gebunden enthält, und weiter unten als *Magnesia hydrico-carbonica* abgehandelt werden wird. Nach Vorschrift unserer Pharmakopöe sollen auf 5 Drachmen schwefelsaure Magnesia 4 Drachmen kohlensaures Natron, beide im krystallisirten Zustande, genommen werden. Dieses Verhältniss ist aber nicht ausreichend zur Zersetzung, selbst wenn das kohlensaure Natron durch Verwitterung etwas von seinem Krystallwasser verloren haben sollte. 4 Aeq. schwefelsaure Bittererde = 1546,9 erfordert 4 Aeq. kohlensaures Natron = 1792, mithin erfordern 5 Drachmen des ersteren Salzes 5,79, also beinahe 6 Drachmen kohlensaures Natron zur Zersetzung.

Die Lauge, welche das schwefelsaure Natron enthält, wird gewaschen, der noch feuchte Niederschlag mit der vorgeschriebenen Menge destillirten Wassers gemischt und in eine geräumige Flasche geschüttelt, welche vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist. Beim Durchschütteln erfolgt sogleich klare Auflösung, indem der Niederschlag Kohlensäure absorbirt und dadurch in Wasser lösliche zweifach kohlensaure Bittererde entsteht, wenn wenigstens die hierzu erforderliche Menge Kohlensäure vorhanden war. Durch die Absorption der Kohlensäure ist in der Flasche ein luftleerer oder wenigstens stark luftverdünnter Raum entstanden, daher denn beim Oeffnen der Flasche die äussere Luft mit Heftigkeit hineinstürzt. Die klare Flüssigkeit ist demnach eine Auflösung der zweifach kohlensauren Bittererde, und würde vielleicht nach der in der Pharmakopöe für die übrigen Salze und deren Lösungen angenommenen Nomenclatur mit grösserem Rechte als *Liquor Magnesiae carbonicae acidulae* zu bezeichnen gewesen sein, indessen ist der Name: kohlensaures Bitterwasser, ein bereits im gemeinen Leben eingeführter und daher auch hier beibehalten worden. Derjenige Antheil Kohlensäure, durch welchen der Niederschlag in ein auflösliches Salz verwandelt wurde, ist in demselben aber keinesweges so fest gebunden, dass dadurch die Neigung der Kohlensäure, gasförmig zu entweichen, überwunden worden wäre, vielmehr folgt die Kohlensäure dieser Neigung, wenn die Flüssigkeit mit der atmosphärischen Luft in Verbindung bleibt und in dem Verhältnisse, wie die Säure entweicht, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet der vorige Niederschlag wieder aus. Das Präparat muss daher sorgfältig vor dem Zutritte der atmosphärischen Luft in kleinen vollgefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Es hat, wie alle Magnesiasalze, einen bitterlichen Geschmack.

Wenn man 5 Th. schwefelsaure Magnesia mit $3\frac{1}{2}$ Th. zweifach kohlensaurem Natron in Wasser zusammenbringt, so wird nichts niedergeschlagen, es bleibt alles klar, weil sich hier auch zweifach kohlensaure Bittererde bildet, die ebenso wie das schwefelsaure Natron in der Auflösung bleibt, und durch die gleichzeitige Anwesenheit dieses letzteren Salzes unterscheidet sich diese gemischte Salzlösung wesentlich von unserm Präparate.

Das kohlensaure Bitterwasser wird beim Erwärmen unter Entwicklung von

Kohlensäuregas durch einen ausscheidenden weissen Niederschlag sogleich getrübt und kann mit Salzsäure angesäuert mit Chlorbaryum nicht gefällt werden; entsteht ein Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden.

Aqua Menthae piperitae. Pfeffermünzwasser.

Nimm: *Pfeffermünzkraut zwei Pfund,
Gemeines Wasser, so viel als hinreichend ist.*

Es werden *vierzehn Pfund* überdestillirt.

Es sei klar.

Wenn das Pfeffermünzwasser stark ist, so opalisirt es; es hat einen kräftigen Pfeffermünzgeruch und Geschmack und bringt im Munde, ja selbst noch im Magen eine merkliche Kühlung hervor. Bisweilen, wenn es sehr stark ist, scheiden sich weisse, der Länge nach zusammenhängende Fäden und haarförmige Krystalle aus, die wahrscheinlich flüchtiges Oel mit Krystallwasser sind.

Aqua Menthae piperitae spiritinosa. Geistiges Pfeffermünzwasser.
(*Aqua Menthae piperitae vinosa.*)

Nimm: *Pfeffermünzkraut ein Pfund,
Rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,
Gemeines Wasser, so viel als genug.*

Es werden *sechs Pfund* eines trüben Wassers abgezogen, welches wohl aufzubewahren ist.

Dieses Wasser unterscheidet sich von dem vorhergehenden nicht allein durch den Gehalt an Weingeist, sondern auch durch einen etwas grösseren Gehalt an ätherischem Pfeffermünzöle, von welchem diese schwach geistige Flüssigkeit etwas mehr aufgelöst halten kann.

Aqua Opii. Opiumwasser.

Nimm: In Scheibchen zerschnittenes und bei gelinder Wärme getrocknetes *Opium eine Unze.*

Schütte es in eine gläserne Retorte und giesse darauf

Zwölf Unzen gemeines Wasser

Es werden *sechs Unzen* abdestillirt.

Bewahre es vorsichtig in gut verstopften Gefässen auf.

Es sei klar, farblos, von schwachem Geruche.

Aqua phagedaenica. Phagedämisches Wasser.

Nimm: Zerriebenes *ätzendes Quecksilberchlorid vier und zwanzig Gran.*

Setze hinzu

Kalkwasser sechzehn Unzen.

Die Flüssigkeit dispensire durchgeschüttelt zugleich mit dem gelben Niederschlage.

Bewahre es vorsichtig auf.

In diesem Wasser hat der Sublimat durch das Kalkwasser eine Zersetzung erlitten. Tröpfelt man in eine Sublimatauflösung Kalkwasser, so bringt jeder in die Sublimatauflösung fallende Tropfen Kalkwasser einen weissen, schnell in Gelb übergehenden Niederschlag hervor, der anfänglich von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wird, bei fortgesetztem Zutropfen des Kalkwassers aber als heller Niederschlag ausscheidet. Vermehrt man die Menge des Kalkwassers, so geht die Farbe des Niederschlages allmählig ins feurige Orange über, welche Farbe aber durch noch mehr zugesetztes Kalkwasser wieder in ein helles Gelb übergeht (vergl. WINCKLER in GEIGER'S Magaz. März 1823. S. 243). Das phagedänische Wasser kann also nach Verhältniss des in dem Kalkwasser sich aufgelöst findenden Kalkes verschieden sein. Nach GUIBOUT (BUGN. Repert. XXVII. S. 283) kann eine Unze Kalkwasser, welches $\frac{1}{5}$ Gran Alkali enthält, noch 3,725 Gran Sublimat zersetzen, und nur wenn das Verhältniss des letztern überschritten ist (oder das Kalkwasser weniger Alkali aufgelöst enthält), wird Sublimat in der Flüssigkeit enthalten sein. Der bei jenem Verhältnisse erscheinende Niederschlag von rother Farbe ist nicht reines Quecksilberoxyd, sondern basisches Quecksilberchlorid, d. h. eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit Quecksilberchlorid, und besteht nach GROUVELLE'S Analyse aus 5 Aeq. Quecksilberoxyd und 4 Aeq. Quecksilberchlorid ($\text{Hg}^{\text{s}} + \text{HgCl} = 8537,582$), oder dem Gewichte nach aus 80 Th. Quecksilberoxyd und 20 Th. Quecksilberchlorid. Die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich findet, enthält keinen freien Kalk, denn sie wird durch eingeblassene Lungenluft (kohlensaures Gas) nicht getrübt, sie färbt aber doch das geröthete Lackmuspapier blau, vermöge des in Auflösung haltenden basischen Quecksilberchlorids, daher sie denn auch durch die hydrothionsauren Alkalien (sowie schon durch Schwefelwasserstoffgas allein) schwarz gefällt wird. Wenn also Kalk mit Quecksilberchlorid in Wechselwirkung kommt, so wird die stärkere Base, das Calcium, dem Quecksilberchlorid Chlor entziehen, Chlorcalcium bilden, wobei zu gleicher Zeit der Sauerstoff des zu Calcium reducirten Kalkes mit dem aus dem Quecksilberchlorid ausgeschiedenen Quecksilber Quecksilberoxyd bildet, welches in geringer Menge von dem noch unzersetzt vorhandenen Quecksilberchlorid aufgelöst wird, bald aber, in grösserem Verhältnisse ausgeschieden, nicht mehr aufgelöst werden kann, sondern mit hellgelber Farbe ausscheidet. Nimmt die Menge des Quecksilberoxydes noch mehr zu, so äussert dasselbe jetzt die Wirkung auf das noch unzersetzte Quecksilberchlorid, die es von diesem Salze früher selbst erfahren hat, nämlich es verbindet sich mit demselben zu dem unauflöslichen basischen Quecksilberchlorid. Zugleich bleibt aber noch ein Theil dieses Quecksilbersalzes in der Auflösung, wahrscheinlich mit dem Chlorcalcium zu einem auflöslichen Doppelsalze verbunden. Setzt man zu dieser Mischung, das phagedänische Wasser darstellend, von Neuem Kalkwasser im Ueberschusse hinzu, so wird das basische Salz vollkommen zersetzt und die rothe Farbe des Niederschlages wieder in die hellgelbe umgeändert, und dieser Niederschlag besteht nun aus höchst fein zertheiltem Quecksilberoxyde, auch die überstehende Flüssigkeit enthält fast kein Quecksilber mehr, doch wird dieselbe durch hydrothionsaure Alkalien noch etwas bräunlich gefärbt, wegen eines geringen Gehalts an Quecksilberoxyd, welches durch das überschüssige Calciumoxyd in Auflösung erhalten wird.

Das allein zu äusserlichem Gebrauche bestimmte phagedänische Wasser muss jedesmal gut umgeschüttelt werden.

Aqua plumbi. *Bleiwasser.*

(Aqua plumbica. Aqua saturnina.)

Nimm: *Destillirtes Wasser zwei Pfund,*

Wasser-essigsäure Bleiflüssigkeit eine halbe Unze.

Mische und schütte es vor dem Dispensiren um.

Bewahre es vorsichtig.

Es sei weiss und ein wenig trübe.

Wenn das destillirte Wasser völlig rein ist, so lässt es sich ohne alle Trübung mit dem Bleiessig mischen, und nach seinem Gehalte an fremdartigen Beimischungen wird es mehr oder weniger trübe und weisslich. Es wird nur äusserlich gebraucht.

Aqua Rosarum. *Rosenwasser.*

Nimm: *Frische fleischfarbene Rosenblätter vier Pfund, oder von den mit Chlornatrium eingemachten sechs Pfund,*

Gemeines Wasser, so viel als genug.

Es werden *zwanzig Pfund* abdestillirt.

Es sei klar.

Nach Bemerkungen von BRONNER ist das Abpflücken der Rosenkelche zur Bereitung des Rosenwassers unnöthig, da auch aus den eingesalzenen Kelchen allein ein geruchvolles Destillat erhalten wurde; jedoch sind die Kelche einem baldigen Faulen unterworfen.

Auch das Rosenwasser entwickelt seinen angenehmen Rosengeruch erst, wenn es einige Zeit im kühlen Keller aufbewahrt worden ist. Es gehört aber auch zu denjenigen Wässern, die, besonders bei starkem Feuer destillirt, leicht verderben. Es wird nicht nur sauer, von wahrscheinlich entwickelter Essigsäure, sondern es nimmt auch unter Erzeugung einer häutigen, schleimigen, schwärzlichen Substanz einen widrigen Geruch von faulen Eiern, von sich entwickelndem Schwefelwasserstoffgase, an, wobei jedoch das ätherische Oel, welchem das Rosenwasser seinen lieblichen Geruch verdankt, noch keinesweges zerstört ist. Setzt man ein solches verdorbenes Rosenwasser in flachen offenen Gefässen an die atmosphärische Luft und rührt es öfters um, so verliert sich der stinkende Geruch und es stellt sich der eigenthümliche Rosengeruch wieder her. Reicht dieses Verfahren nicht zu, so darf man nur einen Zusatz von Eisenfeile zu Hülfe nehmen, wodurch der Schwefelwasserstoff angezogen wird.

Das Rosenwasser ist ein beliebtes Augenmittel, auch wird es unter Salben gemischt.

Alle destillirten Wässer müssen an einem kalten Orte aufbewahrt werden.

Die schleimigen und nicht farblosen müssen verworfen werden.

*Aqua vulneraria vinosa. *Weiniges Wundwasser.*

Nimm: *Salbeikraut,*
Wermuthkraut,
Pfefferminzkraut,
Raute,
Rosmarinkraut,
Lavendelblumen, von jedem zwei Unzen,
Rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,
Brunnenwasser eine hinreichende Menge.

Nach einer *vier und zwanzig Stunden* hindurch dauernden Maceration werden durch Destilliren *sechs Pfund* eines trüben Wassers abgezogen.

Dieses Wasser hat einen vermischten aromatischen Geruch, ein trübes Ansehen und ist in fest zugestopften Flaschen aufzubewahren.

Argentum. *Silber.*

Es sei frei von Wismuth und Blei.

Argentum foliatum. *Blattsilber.*

In die feinsten Blättchen gebrachtes Silber.

Es sei völlig frei von Wismuth, Kupfer und Blei.

Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt metallisch theils ziemlich rein und krystallisirt, oder in metallischen Vegetationen, theils in Verbindung mit Gold, Antimonium, Arsen oder Quecksilber, am gewöhnlichsten aber als Schwefelsilber, entweder allein oder mit andern Schwefelmetallen, als Kupfer, Blei, Antimonium gemischt, seltener als Chlorsilber vor.

Man gewinnt es aus seinen Erzen nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung. Das gewöhnlichste Silbererz ist Schwefelblei (Bleiglanz), welches etwas eingemengtes Schwefelsilber enthält. Die Quantität des Silbers geht selten über 16 Loth auf den Centner, und der gewöhnliche Gehalt ist zwischen 2 und 6 Loth.

Um das Silber aus dem Bleiglanze zu erhalten, wird die Bergart gepocht und das Leichtere, welches das Steinpulver ist, wird vom schwerern Bleierze abgospült. Dieses wird darauf getrocknet, in eigenen Oefen geröstet, so dass der Schwefel wegbrennt; die geröstete Masse wird dann mit Kohle niedergeschmolzen. Man erhält mit der Schlacke silberhaltiges Blei, welches sich am Boden des Ofens sammelt. Dieses Blei wird nachher auf einem sehr platten Ofen, welcher Treibheerd genannt wird, die Form einer grossen flachen Schüssel hat und von ausgelaugter Holzasche gemacht wird, geschmolzen. Nachdem das Metall in glühenden Fluss gekommen ist, lässt man Luft mit zwei Blasebälgen über die Oberfläche des Metalls hinstreichen, wodurch das Blei oxydirt wird. Es bildet sich erst eine Rinde von einem schwerflüssigen Oxyde, die 2 bis 3 mal abgezogen wird, nachher aber entsteht flüssiges Bleioxyd, Glätte, die man an der Seite des Ofens durch eine angebrachte Vertiefung abfließen lässt. Diese ist den Blasebälgen gegenüber gestellt, damit das Bleioxyd von der Luft dahin getrieben werde. Ein Arbeiter ist dabei immer beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd aus dem Wege zu räumen und dem geschmolzenen freien Ablauf zu

verschaffen, weil die Operation abgebrochen wird, wenn die Oberfläche des Metalls sich bedeckt.

Der Zweck dieses Verfahrens ist, die oxydationsfähigen Metalle, gewöhnlich ein wenig Kupfer, Eisen und Zink, mit dem Blei zugleich wegzubrennen, worauf endlich das Silber beinahe rein zurückbleibt. Es muss jedoch noch einmal in einem dem vorhergehenden ähnlichen, aber kleineren Ofen, Test genannt, aus Laubholzasche, umgeschmolzen werden, wo stärkere Hitze, wegen Schwerflüchtigkeit des Silbers, gegeben und alle sich bildende Bleiglätte, die zugleich die letzten Antheile der das Silber verunreinigenden, jetzt gleichfalls oxydirten Metalle in sich aufnimmt, jetzt vom Test absorbiert wird. Am Ende der Operation erhält die Masse an der Oberfläche die Farben des Regenbogens und wird darauf mit einem Male klar und spiegelglänzend. Man nennt dies das Blicken des Silbers, und es zeigt an, dass jetzt alles Blei verbrannt und das Silber allein übrig ist. Diese Methode wird sehr häufig benutzt, um dem im Handel vorkommenden unreinen Silber die mit ihm verbundenen Metalle, durch das Abreiben mit Blei auf einer Capelle, zu entziehen, und das auf diese Weise gereinigte Silber führt den Namen Capellensilber.

Wenn das Silber nicht in Verbindung mit Bleiglanz vorkommt, so bedient man sich eines andern Processes, der Amalgamation. Diese Operation beruht darauf, dass man das Schwefelkies haltende, oder, wenn dieses nicht der Fall ist, absichtlich damit vermischte Erz zu feinem Pulver verpocht und mit 8—9 Procent Kochsalz mischt. Dieses Gemenge wird unter Umrühren in einem Reverberirofen geröstet. Es bildet sich dabei aus einem Theile Schwefel und dem Sauerstoffe der Luft Schwefelsäure, die das Kochsalz zersetzt, dessen Chlor sich theils mit dem Silber zu Chlorsilber verbindet, theils entweicht. Die wieder zu feinem Mehle gemahlene Masse wird in Tonnen mit Wasser gemischt und mit Eisenstücken und Quecksilber versetzt. Die Tonnen werden entweder durch ein Wasserrad auf Axen umgetrieben, oder man lässt eine Art von Umrührer in ihnen umhertreiben. Während des Umschüttelns wird das Chlorsilber vom Eisen zersetzt und das abgeschiedene Silber vom Quecksilber aufgenommen, mit welchem es ein flüssiges Gemenge, Amalgam genannt, bildet. Das Quecksilber wird aus den Tonnen gezapft, die Masse durch ein dünnes Fell gepresst, worin eine feste Verbindung von Silber und Quecksilber zurückbleibt. Diese wird in eigenen Anstalten einer absteigenden Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber in Wasser aufgefangen wird und das Silber als ein poröser Kuchen zurückbleibt.

Dieses Silber nennt man bergfein; es ist auch ziemlich rein, jedoch kann es nicht chemisch rein genannt werden. Um sich dieses zu verschaffen, löse man das Silber in reiner Salpetersäure auf, schlage mit warmer Kochsalzlösung nieder, wasche den Niederschlag — Chlorsilber, Hornsilber — aus und trockne ihn. Um hieraus das Silber zu erhalten, schmelzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man nach und nach ein wenig vom Chlorsilber ein, welches dann unter Entwicklung von Sauerstoffgas und kohlenstoffsaurem Gas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einen Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche unmittelbar mengt und sie darauf mit einander zusammenschmelzt, so entsteht im Gemenge während der Zersetzung ein Aufbrausen, und man verliert dadurch viel Silber, dass es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdies kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen. Andere Methoden s. bei *Argentum nitricum fusum*.

Langsamer kann die Reduction auch durch die einfache galvanische Kette bewirkt werden, indem man einen unten mit einer Blase verschlossenen, oben offenen Cylinder, welcher in Wasser vertheiltes Hornsilber enthält, auf eine unter gesäuertem Wasser befindliche Zinkplatte stellt, von welcher ein Silber- oder Platindraht in das Wasser des Cylinders geleitet wird.

Das Silber hat von allen Metallen die weisseste Farbe, ein vollkommen dichtes Gefüge und starken metallischen Glanz. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; 4 Gran Silber kann zu einem Drahte von 400 Fuss Länge ausgezogen werden. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als Gold und Kupfer, ungefähr bei $+ 540^{\circ} \text{C.} = 1022^{\circ} \text{R.}$ Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennsiegels, geräth es ins Kochen und verfliegt. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in vierseitigen Pyramiden oder Octaëdern. Bei der Reduction in der galvanischen Säule erhält man es zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfeln krystallisirt. Spec. Gew. zwischen 10,474 bis 10,542.

Es hat zum Sauerstoffe eine schwache Verwandtschaft und wird für sich bei keiner Temperatur, weder von der Luft noch vom Wasser oxydirt. Indirect aber kann es 3 Verbindungen mit dem Sauerstoffe eingehen:

1) Oxydul. Wenn man über citronensaures Silberoxyd bei $+ 80^{\circ} \text{R.}$ Wasserstoffgas strömen lässt, so wird das Salz dunkelbraun, indem das Silberoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs abgibt. Wasser zieht daraus die Hälfte der Säure aus und lässt das neutrale Oxydulsalz zurück. Wird dieses dann mit einer grossen Menge Wasser behandelt, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe auf und Aetzkali scheidet aus dieser Auflösung wie aus dem ungelösten Salze das Oxydul in Gestalt eines schweren schwarzen Pulvers ab. Dasselbe wird von Chlorwasserstoffsäure in braunes Silberchlorür umgebildet, von andern stärkern Säuren aber wird es in Oxyd und metallisches Silber zersetzt. Dieselbe Zersetzung bringt auch Ammoniak hervor, wogegen das Oxydulsalz vom Ammoniak nicht zersetzt, sondern mit tief gelbrother Farbe aufgelöst wird. In der Hitze wird das Silberoxydul reducirt. Auch die Lösung eines Oxydulsalzes wird durch Kochen zersetzt; es scheidet sich metallisches Silber ab und in der Lösung bleibt ein Oxydsalz.

Das Silberoxydul, $\text{Ag} = 2803,214$, besteht aus 96,433 Silber und 3,567 Sauerstoff.

2) Das Oxyd. Dasselbe erhält man, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Stellt man dieses Oxyd ins Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab und bildet ein schwarzes Pulver, welches reducirtes metallisches Silber ist. Das Oxyd ist die Basis der Silbersalze, besteht nach DAVY aus 93,4 Silber und 6,9 Sauerstoff, und ist zusammengesetzt aus 4 At. Silber ($= 4351,607$) und 1 At. Sauerstoff ($= 100,000$), erhält demnach die Zahl $\text{Ag} = 4451,607$ und giebt durch Rechnung 93,41 Silber und 6,89 Sauerstoff.

Das Superoxyd erhält man von dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird; es ist nur in chemischer Rücksicht zu bemerken.

Das beste Auflösungsmittel für das Silber ist die Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen, wobei sich Chlorsilber bildet und Wasserstoffgas entwickelt. Diese Verbindung des Silbers mit Chlor ist als Hornsilber bekannt und besteht nach WENZEL und BERZELIUS aus 75,33 Silber und

24,67 Chlor, welche Zahlen auch genau aus der stöchiometrischen Zahl $\text{AgCl} = 179\frac{1}{2}, 259$ (nämlich $\text{Ag} = 107,868$ und 1 Doppelat. Chlor $\text{Cl} = 35,453$) durch Rechnung erhalten werden. Die Schwärzung desselben am Lichte beruht auf einer durch die Sonnenstrahlen eingeleiteten Reducirung des Silbers.

Mit den Metallen bildet das Silber die Silberlegirungen, von denen die mit Kupfer unser gewöhnliches Arbeits Silber giebt. Man versetzt nämlich das Silber deswegen mit Kupfer, weil das Silber dadurch härter wird und sich weniger leicht abnutzt, ohne dadurch merkbar an Geschmeidigkeit zu verlieren. Das Arbeits Silber hat gemeinlich eine weniger weisse Farbe als das reine; durch einen grössern Zusatz von Kupfer wird das Silber röthlich. Man nennt das Silber 44löthig, wenn in 46 Loth Arbeits Silber sich 44 Loth Silber und 2 Loth Kupfer befinden, 42löthig, wenn es nur 42 Loth Silber in 46 Loth enthält, u. s. w., und dieses letztere wird gewöhnlich bei uns verarbeitet.

Zur vorläufigen Prüfung des vorkommenden Silbers bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht und enthalten 46- bis 44löthiges Silber; dieser ist eine feine schwarze Trappart, die man glatt geschliffen hat und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt wird. Auf diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so dass man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesen macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit zunächst zu liegen scheinen, und schliesst dann von dem Striche der Probirnadel, die mit der Farbe des Strichs, den man mit dem zu prüfenden Silber gemacht hatte, am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt desselben. Zur genauen Prüfung muss die Legirung mit Blei in bestimmten Verhältnissen, so dass bei einem geringern Verhältnisse Kupfer mehr Blei erfordert wird, zusammengeschmolzen werden, welches gewogen den Silbergehalt angeht; es ist aber hierzu viel Uebung erforderlich, und dennoch wird kein sehr genaues Resultat erhalten. Daher befolgt man jetzt ziemlich allgemein die von GAY-LUSSAC angegebene Methode. Diese besteht darin, dass man die Silberprobe in Salpetersäure auflöst und das Silber als Chlorsilber durch eine Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalte niederschlägt. Das Mass der verbrauchten Salzlösung, die sich in einer graduirten Glasröhre befindet, giebt die Menge des dadurch gefällten Silbers an, ohne dass das niedergeschlagene Chlorsilber dem Gewichte nach bestimmt werden darf.

Das Silber dient in der Medicin zur Bereitung des Höllesteins und wird auch als Blatt Silber gebraucht; es giebt aber auch dem Chemiker unentbehrliche Geräthe, als Pfannen, Tiegel u. s. w. Das Silber widersteht nämlich bei der Glühhitze besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platiniegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

Das Blatt Silber, welches zum Versilbern der Pillen gebraucht wird, hat nicht selten noch einen kleinen Rückhalt von Kupfer, so dass die Auflösung in Salpetersäure auch nicht vollkommen weiss ist, wie sie sein sollte, sondern einen kleinen Stich ins Bläuliche zeigt. Sollte die blaue Farbe der Auflösung einen bedeutendern Kupfergehalt anzeigen, so ist ein solches Blatt Silber zu dem erwähnten Zwecke durchaus unbrauchbar. Man bedient sich desselben wohl auch als Reagens auf Schwefelwasserstoffgas.

Argentum nitricum fusum. *Geschmolzenes salpetersaures Silber.*
(Lapis infernalis. Höllenstein. Nitras argenticus fusus.)

Nimm: Silber drei Unzen.

Löse es auf in

Sieben Unzen Salpetersäure.

Die filtrirte Flüssigkeit werde bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem porzellanenen Gefässe geschmolzen, bis es schwarz wird und eine herausgenommene kleine Probe eine völlig farblose Auflösung giebt. Dann werde die erkaltete Masse in einer hinreichenden Menge *destillirten Wassers* aufgelöst und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Die erhaltene Masse schmelze in einem porzellanenen Gefässe bei gelinder Wärme und giesse das Fluidum in eine erwärmte polirte Form, die weder mit Talg noch mit Oel ausgeschmiert worden. Die aus der erkalteten Form herausgenommenen Stangen bewahre in einem verschlossenen schwarz angestrichenen Gefässe vorsichtig auf.

Es sei trocken, von strahligem Bruche, mit von der Achse ausgehenden Strahlen, glänzend, von weisser oder grauer Farbe, frei von Kupfer.

Das krystallisirte salpetersaure Silber ist schon dem Araber GEBER im 8. Jahrhunderte bekannt gewesen; des geschmolzenen salpetersauren Silbers unter dem Namen Höllenstein wird erst gegen das Ende des 16. Jahrhunderts von ANGELUS SILA aus Vicenza erwähnt.

Kommt Silber mit Salpetersäure in Berührung, so greift letztere das erstere sogleich an, und die Auflösung geht schon in der Kälte sehr lebhaft vor sich, sie braucht daher nur durch wenig Wärme unterstützt zu werden. Ist die Säure nicht frei von Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich Chlorsilber als Niederschlag aus, das man abfiltrirt, auswäscht und vorläufig zur späteren Reduction bei Seite legt. Während der Auflösung entwickeln sich häufige rothe Dämpfe, weil ein Theil der Salpetersäure zersetzt und zu Stickstoffoxyd desoxydirt wird, damit das metallische Silber durch den Sauerstoff derselben in Oxyd verwandelt werde, zu welchem die Salpetersäure eine grosse Verwandtschaft hat, und mit dem sich denn auch die unzersetzte Salpetersäure zu salpetersaurem Silberoxyde verbindet. Das gasförmige Stickstoffoxyd nimmt aber während des Entweichens wieder Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf und wird zu salpetriger Säure, welche die rothen Dämpfe bildet. Hat man mehr Salpetersäure genommen, als zur Auflösung des Metalls erforderlich ist, so geht diese überschüssige Säure während des Abdampfens unnöthig verloren; jedoch muss auch die Säure in hinreichender Menge vorhanden sein, um alles Metall aufzulösen, besonders wenn man ein kupferhaltiges Silber angewandt hat, weil dann nicht das Kupfer, sondern gerade das Silber unauflöst zurückbleiben würde. In diesem Falle wird auch die erhaltene Auflösung eine mehr oder weniger blaugrüne Farbe haben, je nachdem mehr oder weniger Kupfer dem Silber eingemischt war. Nur wenn ganz reines Silber angewendet worden, ist die Auflösung farblos. Wenn die Auflösung in einer porzellanenen Schale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte abgedampft wird, welches aber an einem reinlichen Orte geschehen muss, so dass man nicht nöthig hat, das Gefäss mit

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

Papier zu bedecken, weil dieses von den Dämpfen zerfressen wird und kleine Theile davon hineinfallen, so erhält man als ersten Krystallanschuss, wenn die Auflösung nicht gar zu viel Kupfer enthielt, ein reines salpetersaures Silberoxyd, von dem man die Lauge abtropfen lässt, mit destillirtem Wasser die Krystalle abspült und vor dem Lichte geschützt trocknet.

Das salpetersaure Silberoxyd bildet völlig weisse, undurchsichtige, tafelförmige Krystalle, die an der Luft nicht feucht werden, sondern durchaus trocken bleiben. Das Feuchtwerden derselben an der Luft deutet entweder auf freie Säure oder auf einen Gehalt an salpetersaurem Kupferoxyd. Dem Lichte ausgesetzt werden sie schwarz, wenn sie jedoch vollkommen trocken sind, so verändern sie die Farbe nicht. Dieses Salz bedarf zu seiner Auflösung ein gleiches Gewicht kalten Wassers, und die Auflösung ist vollkommen farblos. Kochender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten grösstentheils niederfällt. Dieses Salz verändert nicht, wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustinctur oder des Lackmuspapiers. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyde auf einen Amboss von Eisen, und höchstens einen halben Gran Phosphor darauf, und giebt nachher einen Schlag mit einem Hammer, so entsteht eine Verpuffung mit starkem Knalle; diesen Versuch kann man mit einer grössern Quantität nicht anstellen, weil er sonst gefährlich werden kann. Wird Phosphor in eine sehr verdünnte Auflösung des Salzes hineingelegt, so bekleidet er sich bald mit metallischem Silber, der Phosphor löst sich auf und lässt endlich eine hohle Rinde von Silber zurück. Eine Auflösung dieses Salzes wirkt sehr fäulnisswidrig; Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unversehrt. Wasser, welches $\frac{1}{12000}$ davon enthält, geräth nicht in Fäulniss, wenn es noch so lange aufbewahrt wird, und wenn das Wasser gebraucht werden soll, kann das Silber mit ein paar Tropfen einer Kochsalzauflösung ausgefällt werden. Das salpetersaure Silberoxyd besteht aus 68,49 Silberoxyd und 34,84 Salpetersäure. Seine stöchiometrische Zahl ist $\overset{\cdot\cdot}{\text{Ag}} \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} = 2128,643$.

Das salpetersaure Silberoxyd wird bisweilen innerlich gebraucht, erfordert jedoch Vorsicht. Sobald dasselbe in den Magen gelangt, so wird es, wenn seine Menge nicht zu gross ist, durch die freie Chlorwasserstoffsäure und das Kochsalz im Magen augenblicklich in das in Wasser völlig unlösliche Chlorsilber umgewandelt. Dieses ist aber in Kochsalzlösung wie in Chlorwasserstoffsäure, wiewohl in ausserordentlich geringer Menge, auflöslich, und dieser Theil ist es, welcher die medicinische Wirkung ausübt; alles übrige Chlorsilber geht durch die gewöhnlichen Wege wieder aus dem Körper. Nur ein völlig kupferfreies Salz kann hierzu angewandt werden; ein Kupfergehalt würde durch die blaue Farbe, welche Aetzammoniak annimmt, und durch die braunrothe Farbe angezeigt werden, welche die mit Kochsalz gefällte Auflösung des Salzes auf den Zusatz von Blutlaugensalz annimmt. Bei der innerlichen Anwendung ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das salpetersaure Silberoxyd nicht nur durch die im gemeinen Wasser enthaltenen Chlorverbindungen zersetzt wird, sondern auch durch vegetabilische Substanzen, als Thee, Kaffee, Galläpfelaufguss, Queckenextract; es entstehen auch ohne Einwirkung des Lichts Niederschläge, in welchen das Silber sich in metallischem Zustande befindet, wovon man sich überzeugt, wenn man Aetzkali, Aetznatron und Aetzammoniak hinzusetzt, welche die Säuren und die vegetabilischen Stoffe aufnehmen und das metallische Silber als ein Silberhäutchen zurücklassen.

Das salpetersaure Silberoxyd ist das empfindlichste Reagens auf Chlorwasserstoffsäure und alle ihre löslichen Verbindungen, indem es sowohl die Säure

als die übrigen Chlorverbindungen zersetzt, um als unauflösliches Chlorsilber, Hornsilber, einen Niederschlag oder Trübung zu erzeugen.

Die von dem ersten Krystallanschusse abgegossene Salzlauge, oder, wenn die Bereitung des krystallirten salpetersauren Silberoxyds nicht nöthig ist, die ganze Auflösung wird zur völligen Trockniss abgeraucht, so dass alle freie Säure verjagt ist. Der Rückstand wird nun eine mehr oder weniger stark bläulich-grüne Farbe haben und dadurch seinen grössern oder geringern Kupfergehalt anzeigen. Diesen Rückstand schmelze man in einem porzellanenen Gefässe bei mässiger Hitze so lange, bis das Aufschäumen der Masse nachgelassen hat, diese ruhig fliesst und in einer herausgenommenen kleinen Probe eine farblose Auflösung giebt, die mit Blutlaugensalz einen völlig weissen Niederschlag giebt. Man lässt jetzt die Masse abkühlen, löst sie dann in destillirtem Wasser auf, filtrirt und raucht wieder ab, wo man jetzt eine weisse Salzmasse im Rückstande erhalten wird. Der Erfolg dieses Verfahrens beruht darauf, dass das salpetersaure Kupferoxyd in der Hitze eher zersetzt wird und eher seine Säure fahren lässt, als das salpetersaure Silberoxyd. Der Zeitpunkt, wo dieses vollständig geschehen ist, ist der des ruhigen Fliessens der Masse, also der, wo man die fließende Masse, wenn sie kupferfrei wäre, in die Form zu Höllestein ausgießen würde. Löst man jetzt die Masse nach dem Erkalten in destillirtem Wasser wieder auf, so wird dieses nur das auflöslche salpetersaure Silberoxyd aufnehmen, das seiner Säure, seines Auflösungsmittels, beraubte Kupferoxyd bleibt auf dem Filtrum zurück. Indessen wird es niemals gelingen, den Moment vollständig zu treffen, dass nicht auch schon Silberoxyd ausgeschieden worden sein sollte, welches man dann auch zum Theil schon durch die Hitze reducirt mit metallischem Glanze unter dem getrockneten schwarzen Kupferoxyde wahrnimmt. (Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilberoxyd lassen bei einer hinlänglich hohen Temperatur ihren Sauerstoff fahren und reduciren sich von selbst.) Man löst also diesen Rückstand in Salpetersäure auf und schlägt aus der Auflösung das Silber durch Kochsalz nieder. Das gesammelte Chlorsilber wird vorläufig bei Seite gelegt.

Um das salpetersaure Silberoxyd zum Höllesteine zu schmelzen, bedient man sich zweckmässig eines Porzellankrükchens, das unten in einer kleinen kupfernen Pfanne festsetzt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befestigt wird, so dass es beim Beugen nicht herausfällt. Es ist hierdurch vor dem Zerspringen gesichert und kann lange zu diesem Gebrauche dienen. Gewöhnliche Schmelztiegel saugen zu viel von der Salzmasse ein, daher beträchtlicher Verlust stets stattfindet. Man setzt die Pfanne auf eine Weingeistlampe mit doppeitem Luftzuge, die an jeden beliebigen Ort hingestellt werden kann. Es ist eine mässige Hitze hinlänglich, den Silbersalpeter in Fluss zu bringen, d. h. denselben in der Hitze durch das der Salzmasse noch anhängende Wasser flüssig zu machen. Letzteres verdampft in dieser Temperatur und bewirkt dadurch ein starkes Aufschäumen der Masse, deshalb ist ein geräumiges Schmelzgefäss nöthig, welches das Uebersteigen der schäumenden Masse nicht befürchten lässt. Dieses Aufschäumen wird durch fleissiges Umrühren der schmelzenden Masse gemässigt, doch darf dieses mit keinem eisernen Spatel geschehen, sondern man bedient sich dazu eines Glasstäbchens oder neuen Pfeifenrohrs von Thon. Das Aufschäumen lässt endlich nach und die Masse fliesst wie schmelzendes Wachs. Um diesen Zeitpunkt nicht zu übersehen, muss der Hitzegrad gegen das Ende noch etwas gemässigt werden. Sind alle Blasen verschwunden, so wird die Masse vom Feuer genommen und durch Ausgießen in die jedem Apotheker bekannte Form in Gestalt kleiner Stangen gebracht. Vor dem Ausgießen die erwärmte Form, damit das Salz nicht sogleich beim Berühren der Form erkalte,

mit etwas Fett oder Oel auszustreichen, um das gleichförmige Einfließen und leichtere Herausstossen des Höllensteins nach dem Erkalten zu befördern, ist nicht nur unnöthig, sondern auch in so weit nachtheilig, als dadurch etwas Silber reducirt und der Höllenstein grau gefärbt wird. Lässt man die Masse über den angezeigten Zeitpunkt hinaus in der Wärme, so wird ein Theil des salpetersauren Silberoxyds zersetzt, die Salpetersäure verflüchtigt und das Silberoxyd reducirt; nimmt man also auf der fließenden Masse ein dünnes Silberhäutchen wahr, so ist es die höchste Zeit, den Höllenstein auszugießen. Wird das Schmelzen hingegen zu früh unterbrochen, so zeigt der Aetzstein nicht auf dem Bruche das strahlige Aussehen. Zugleich wird das gleichförmige Einfließen in die Form gehindert und man erhält ungleichförmige Stangen, die zum Theil hohl sind. War das Silbersalz kupferhaltig, so zeigt der Aetzstein nach der grössern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne, oder auch, wenn das Schmelzen bis zur Zersetzung des salpetersauren und Ausscheidung des schwarzen Kupferoxyds fortgesetzt war, eine schwarze oder dunkelgraue Farbe.

Hat man die Silberauflösung nicht bis zur Völligen Trockne abgeraucht, so enthält sie noch immer etwas überschüssige Säure, und diese vermehrt nicht nur durch ihre Entweichung das Aufschäumen, sondern die durch sie gebildeten rothen salpetersauren Dämpfe sind auch den Lungen sehr nachtheilig. Die völlig trocknen reinen Silbersalpeterkrystalle, welchen keine freie Säure anhängt, schmelzen, ohne dass dabei der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch stattfindet, wenn der Silbersalpeter kupferhaltig war, oder wenn das Schmelzen über den angegebenen Zeitpunkt hinaus fortgesetzt wird. Bei kupferhaltigem Silber ist die Entstehung der schädlichen Dämpfe unvermeidlich, man muss ihnen daher freien Abzug zu verstatten suchen.

Der Silberätzstein ist ein von dem den Krystallen anhängenden Wasser befreites salpetersaures Silberoxyd, denn nur die Entfernung dieses Wassers wird bei dem Schmelzen bezweckt, daher auch bei reinen trocknen Krystallen nur dieses entweicht und sich keine rothen Dämpfe zeigen. Zeigen sich diese, so enthielten die Krystalle noch etwas freie Säure oder salpetersaures Kupferoxyd. Entweichen sie nach dem Aufschäumen, wenn die Masse ruhig fließt, so ist der Zeitpunkt des Ausgiessens versäumt und bereits Silbersalpeter zersetzt. Denn alle salpetersauren Salze können, ohne zersetzt zu werden, keinen hohen Grad der Hitze vertragen, indem die Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zerlegt wird.

Das *Argentum nitricum fusum* kommt in Stangen von lichtgrauer Farbe vor; ist es sehr dunkel oder schwarz gefärbt, so deutet dies auf Kupfergehalt. Leichte Färbungen können zum Theil von organischen Stoffen herrühren, auch kann die eiserne Form eine geringe Reduction auf der Oberfläche einleiten, daher ein graugefärbtes Präparat nicht, wohl aber ein sehr dunkelgefärbtes zu verwerfen ist. Wollte man jede Spur von reducirtem Silber vermeiden, so müsste man sich einer silbernen Form bedienen. Im Bruche muss der Höllenstein ein vollkommen krystallinisch sternförmig-strahliges Gefüge zeigen, wogegen ein schlechtes Präparat ein muschliges Gefüge zeigt. In zwei Theilen Wasser muss der Höllenstein sich vollkommen auflösen und weder reducirtes Silber noch schwarzes Kupferoxyd oder Hornsilber zurücklassen. Die Auflösung muss völlig farblos sein und sich gegen Ammoniak und Kaliameisencyanür als kupferfrei verhalten. Bleibt ein Rückstand, so wird Salpetersäure sowohl das metallische Silber als das schwarze Kupferoxyd auflösen, ersteres jedoch unter Entwicklung von Salpetergas, und die Auflösung wird durch Ammoniak nicht blau werden, welches bei dem Kupferoxyde, das von der Salpetersäure ohne alle Gasentwicke-

Jung aufgenommen wird, der Fall ist. Besteht der Rückstand aus Chlorsilber, welches aus der Silberauflösung nicht vorher abgeschieden worden, so ist er in der Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber sehr leicht auflöslich; und er färbt sich am Lichte violett. Der Höllenstein kann aber auch absichtlich mit Salpeter verfälscht sein. Ein solcher Höllenstein zeigt auf dem Bruche kein strahliges Gefüge, sondern der Bruch ist glanzlos. Eine solche Verfälschung entdeckt man leicht, wenn man den verdächtigen Höllenstein in Wasser auflöst und so lange Chlorwasserstoffsäure zusetzt, als noch Hornsilber niederfällt; die überstehende Flüssigkeit wird abfiltrirt und muss ohne Rückstand in der Wärme verdampfen; bleibt ein Rückstand und verpufft dieser auf glühenden Kohlen, so war derselbe Salpeter. ASCHOFF hat neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Bleioxyd gefunden; hat man von dem zu prüfenden Höllensteine eine concentrirte Lösung bereitet, so fallen auf den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber und Chlorblei zusammen nieder, Aetzammoniak löst aber aus dem Niederschlage nur das Chlorsilber auf und das Chlorblei bleibt ungelöst; war dagegen die Auflösung des Salzes verdünnt, so fällt nur das Chlorsilber nieder und das Chlorblei bleibt in der Auflösung, aus der durch Aetzammoniak ein weisser Niederschlag, aus Chlorblei und Bleioxyd bestehend, gefällt wird. TORDEAUX hat Braunstein beigemischt gefunden, wodurch der Höllenstein mit schwarzen Punkten besetzt erschien.

Der Höllenstein färbt die Haut und andere organische Substanzen unter Einfluss des Lichtes schwarz, daher er zum Schwarzfärben der Haare gebraucht wird, welches jedoch nur mit Vorsicht geschehen darf und immer nachtheilig ist. Seine vorzüglichste medicinische Anwendung ist als Aetzmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse wegzunehmen. Ist der Aetzstein von kupferhaltigem Silber gemacht, so dass er eine blaugrüne Auflösung giebt, so ätzt er weniger, verursacht aber viel Plage für den Kranken. Das Silbersalz wird nämlich von dem nassen Flecke, den es bei der Berührung trifft, unmittelbar zersetzt, übt also nur auf dieser Stelle seine Wirkung aus, ohne sich zu verbreiten. Das Kupfersalz dagegen wird von den Flüssigkeiten der Stelle aufgelöst, verbreitet sich in der Wunde, reizt und plagt den Kranken, ohne zu ätzen.

Der Höllenstein giebt aber nicht allein den thierischen Stoffen, sondern auch den vegetabilischen, sogar dem Marmor, dem Achat und dem Jaspis, unter Einfluss des Lichtes eine schwarze Farbe. Auf diese Eigenschaft gründet sich nun die Anwendung dieses Salzes zur Bereitung der unauslöschlichen Tinte, wozu VOGEL folgende gute Vorschrift gegeben hat. Nr. 1. Präparirflüssigkeit: kohlen-saures Natron, in Pulver zerfallen oder getrocknet, 2 Drachmen; getrocknetes arabisches Gummi 3 Drachmen; destillirtes Wasser 3 Loth. Nr. 2. Eigentliche Tinte: reinen Höllenstein 4 Drachme; gepulvertes arab. Gummi 4 Drachme; destillirtes Wasser 2 Loth; Kienruss mit einigen Tropfen Weingeist abgerieben oder schwarze Tusche 10 Gran. Mit der Flüssigkeit Nr. 1 wird erst die Stelle, auf die geschrieben werden soll, angefeuchtet, und nachdem diese wieder trocken geworden ist, mit Nr. 2 geschrieben. Das kohlen-saure Natron in Nr. 1 ist nöthig, um das Silbersalz zu zersetzen und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz des Leinen u. s. w. zu verhüten. Beide Flüssigkeiten müssen nicht auf zu lange Zeit vorrätzig gehalten werden, indem in der ersten das Gummi eine Veränderung erleidet, in der zweiten das Silber durch das Gummi reducirt wird. MURRAY giebt zur Darstellung einer unzerstörbaren Tinte, die allen Reagentien widerstehen soll, folgende Vorschrift. Man mische 1 Loth salpetersaure Silberauflösung, 1 Loth salpetersaure Eisenauflösung, $\frac{1}{2}$ Loth blausaure Ammoniakauflösung, 1 Loth Galläpfelinctur (wahrscheinlich sämmtlich im concentrirten Zustande).

In dieser Mischung löse man etwas arabisches Gummi auf und färbe sie mit Tusche schwarz.

Das bei der Bereitung des salpetersauren Silberoxydes abfallende Chlorsilber kann nach verschiedenen Methoden reducirt werden. Eine sehr praktische Methode ist folgende von GREGORY angegebene. Man übergießt das frisch gefällte Chlorsilber in einer Schale mit Aetzkallilauge von 4,25 bis 4,30 spec. Gew., zerdrückt es fein mit einem Platinspatel und kocht 40 Minuten lang, oder bis der Niederschlag schwer und gleichförmig fast schwarz geworden ist; sind noch weisse Theilchen zurückgeblieben, so wird die Masse zerrieben und nochmals mit frischer Kallilauge gekocht. Das abgewaschene schwarze Pulver ist Silberoxyd, das sich leicht in Salpetersäure auflöst, oder durch Glühhitze in metallisches Silber verwandelt werden kann. Setzt man der Aetzkallilauge vor dem Kochen etwas Zucker zu, so wirkt dieser reducirend auf das Silberoxyd während des Kochens, wodurch Kohlensäuregas entwickelt wird, und man erhält nach dem Auswaschen pulverförmiges reines metallisches Silber. Auf getrocknetes Chlorsilber ist aber diese Methode nicht mehr anwendbar, sondern auf frisch gefälltes, welches jedoch im feuchten Zustande für einige Zeit hierzu tauglich erhalten werden kann.

Nach DUMENIL (Archiv d. Pharm. 1844. XXVIII. 192) wird das Chlorsilber in Aetzammoniakflüssigkeit gelöst und mit einer Zinkstange in Berührung gesetzt. Die Scheidung geschieht überaus rasch und so vollständig, dass keine Spur Silber in der Auflösung bleibt. Es ist gut, den entstandenen Silberklumpen, aus glänzenden Körnern und Blättchen bestehend, mit einigen Tropfen Salzsäure zu benetzen.

MOHR (Annal. d. Pharm. 1832. III. 334) hat mehrere Methoden empfohlen, nämlich das trockne Chlorsilber mit $\frac{2}{3}$ trockenem kohlensauren Natron zu mengen, dieses Gemenge der Glühhitze auszusetzen und die zusammengebackene Masse mit Wasser auszukochen, dem man gegen Ende einige Tropfen Salzsäure zusetzt; man erhält das Silber, wenn die Hitze nicht zu gering gewesen war, als ein feines Pulver. Oder man bringt das Chlorsilber mit Zink in Berührung. Oder das trockne Hornsilber wird mit dem dritten Theile seines Gewichts von gepulvertem Geigenharz innig gemengt und in einen Tiegel, der beinahe davon voll wird, eingesetzt. In der Hitze brennt das Geigenharz ab, hierbei entweicht zugleich das Chlor aus dem Chlorsilber als Chlorwasserstoffsäuregas, wodurch die Flamme grünlich-blau gefärbt wird, mit deren Aufhören die Zersetzung beendigt ist, worauf man bei stärkerem Feuer, mit Zusatz von etwas Borax gegen das Ende, das Silber zu einem Klumpen zusammenschmilzt.

Eine gute Methode ist die von RICKER (Jahrb. f. prakt. Pharm. 1844. VIII. 293) angegebene. Man mischt 4 Th. Chlorsilber, 4 Th. Kohlenpulver und 2 Th. Salpeter, trägt das Gemenge in kleinen, sich rasch folgenden Parthien in einen geräumigen rothglühenden Schmelztiegel und glüht noch $\frac{1}{4}$ Stunde, worauf der Regulus ausgegossen wird.

In der Münze zu Paris werden nach GAY-LUSSAC'S Vorschrift grössere Mengen Chlorsilber nach folgender Methode reducirt. Es werden 5 Th. trocknes Chlorsilber mit 4 Th. frisch gebranntem Kalke zusammengerieben und geschmolzen. Das hier sich bildende Chlorcalcium schmilzt sehr leicht und fließt sodann ohne aufzuschäumen, so dass kein Silberkörnchen in der Masse oder an dem Tiegel hängen bleibt.

Arsenicum album. Weisser Arsenik.

(Acidum arsenicosum. Arsenige Säure.)

Eine dichte, schwere, weisse Masse, frisch halbdurchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig, im Wasser schwer löslich, auf Kohlen in Form eines Rauches sich verflüchtigt, dabei einen knoblauchartigen Geruch verbreitend, aus einem eigenthümlichen Metalle und Sauerstoff bestehend. Es wird in Bergwerken aus den Arsenikerzen bereitet. Es ist das verderblichste Gift und muss daher mit der grössten Vorsicht aufbewahrt werden.

Das Arsen ist lange bekannt gewesen. ARISTOTELES erwähnt einer Verbindung desselben mit dem Schwefel unter dem Namen *Sandarak*, und DIOSCORIDES bedient sich schon des Namens *Arsenicum*. PARACELTUS wusste, dass weisser Arsenik zu einem Metalle reducirt werden könne; doch erst BRAND stellte 1733 die ersten genauen Versuche über seine chemische Natur an.

Arsen kommt bald gediegen, als Scherbenkobalt, Fliegenstein, Mückenstein, Cobaltum, vor (man muss daher diesen sogenannten Kobalt der Apotheken von dem eigentlichen Kobalt wohl unterscheiden, welcher ein eigenthümliches Metall ist), bald oxydirt, jedoch in geringer Menge, als Einnengung im gediegenen Arsen und im natürlichen Schwefelarsen, Auripigment, als dünne, büschelförmig auseinanderlaufende Nadeln, oder gewöhnlicher als ein weisser Sand, wird auch aus einigen Vulkanen verflüchtigt und mit andern vulkanischen Producten sublimirt, bald und zwar häufiger mit andern Körpern verbunden, als Misspickel, eine Verbindung von Eisen mit Arsen und Schwefel, als Nickelarsen, als Operment oder Rauschgelb und als rothes Arsen, die beiden letzteren als Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

In dem weissen Arsenik ist die metallische Basis mit Sauerstoff verbunden, welcher demselben dadurch entzogen werden kann, dass man ihn unter begünstigenden Umständen mit kohlenstoffhaltenden Substanzen, als Kohlenpulver, Oel u. s. w. zusammenbringt. Man vermischt nach SCHEELE 1 Th. weissen Arsenik mit 3 Th. schwarzem Fluss (durch Verpuffen von 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter erhalten) mit einander, bringt das Gemisch in einen Tiegel, stürzt einen andern darüber und verstreicht beide mit Thon (Bolus) und Sand. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dass der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt erhalten werden kann, und dann wird der untere Tiegel in Rothglühhitze gebracht. Der Sauerstoff aus dem weissen Arsenik verbindet sich hierbei mit dem Kohlenstoffe des schwarzen Flusses zu gasförmigen Producten, dem Kohlensäure- und Kohlenoxydgase, welche entweichen, und das Metalloxyd wird reducirt, als metallisches Arsen verflüchtigt und im obern Tiegel verdichtet. Kleinere Massen können in unten mit Thon und Sand beschlagenen Glasröhren oder Retorten reducirt werden, in deren oberem kalten Theile sich das Metall ansetzt. Man kann auch das Arsen leicht erhalten, wenn das in der Natur gediegen vorkommende Arsen, Scherbenkobalt, mit etwas Kohlenpulver gemischt zur Reduction der etwa beigemengten arsenigen Säure, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der grösste Theil als metallisches Arsen sublimirt, und am Boden der Retorte Kobalt-, Eisen- und Nickelarsen zurückbleiben. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das metallische Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vielen Glanz, ist von blättrigem Gefüge, sehr spröde, so dass es sich leicht pulvern lässt, aber nicht

sehr hart. In der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt mit blauer Flamme und mit einem weissen, knoblauchartig riechenden Dampfe. Dieser knoblauchartige Geruch kommt nur dem metallischen Arsen zu, denn der weisse Arsenik verbreitet nur auf glühenden Kohlen, durch welche er zu Metall reducirt wird, den knoblauchartigen Geruch; in einer Glasröhre erhitzt, sublimirt er ohne allen Geruch. Mit Salpeter gemischt und angezündet verpufft das Arsen mit Heftigkeit. Bei $+180^{\circ}\text{C.} = 144^{\circ}\text{R.}$ wird es verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Spec. Gew. 5,70. Wenn Arsen in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt und dann erkalten gelassen wird, so schmilzt es zwar nicht, es geht aber doch, wie GUBOURT gezeigt hat (GEIGER'S Magaz. August 1826. 120), zu sammen, wird dichter und glänzender und zeigt dann ein spec. Gew. von 5,959. Das Arsen ist nicht magnetisch und besitzt noch die sehr merkwürdige Eigenschaft, den Magnetismus der mit ihm verbundenen Metalle aufzuheben. Das Atom des Arsens wiegt 470,042, sein Aequivalent aber doppelt so viel, 940,084.

Das Arsen ist sehr geneigt, Sauerstoff aufzunehmen und sich mit ihm zu verbinden, und zwar schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, besonders im fein zertheilten Zustande, so dass die bei Absorption des Sauerstoffs von gepulvertem Arsen (Fliegenkobalt) frei werdende Wärme bis zur Entzündung steigen kann, wovon Fälle angeführt sind von SCHWABE, BUCHNER und BOULLAY (GEIGER'S Magaz. XVIII. 310. u. XX. 69). In dem von BOULLAY angeführten Falle war die Oxydirung so lebhaft, dass in dem Magazine, in welchem das gepulverte Arsen aufbewahrt wurde, die in der Nähe befindlichen Gegenstände in Brand geriethen und ohne schleunige Hülfe das ganze Magazin ein Raub der Flammen geworden wäre. Auch in festen Massen überzieht sich das der Luft ausgesetzte metallische Arsen mit einer schwarzen Rinde und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver, wobei sein Gewicht bis auf 8 Proc. zunimmt.

Das Arsen hat 3 Oxydationsstufen.

1) Arsensuboxyd. Nach v. BONSDORFF'S Versuchen erhält sich metallisches Arsen in trockner Luft vollkommen unangegriffen, es schwärzt sich dagegen ziemlich rasch, wenn man es in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft, z. B. unter einer Glocke, in die man ein Gefäss mit Wasser gesetzt hat, liegen lässt, besonders bei einer bis $30-40^{\circ}\text{C.} = 24-32^{\circ}\text{R.}$ gesteigerten Temperatur. Dieses an der Luft zerfallene schwarze Pulver, von PROUST früher als ein Gemenge von metallischem Arsen und arseniger Säure angesehen, gilt jetzt allgemein als die erste Oxydationsstufe des Arsens, aus 4 Aeq. Arsen und 4 Aeq. Sauerstoff gebildet, $\text{AsO} = \dot{\text{As}} = 1040; 90,386$ Arsen und $9,614$ Sauerstoff. Für sich erhitzt zerfällt das Suboxyd in arsenige Säure, die zuerst sublimirt und in später gleichfalls sublimirendes metallisches Arsen. Auf gleiche Weise wird es durch Uebergiessen mit Salzsäure zersetzt, die Säure löst arsenige Säure auf und metallisches Arsen bleibt ungelöst zurück. Lässt man es lange in lufthaltigem Wasser liegen, so oxydirt es sich zu arseniger Säure. Aus diesem Grunde bildet sich auch immer arsenige Säure und nicht Suboxyd, wenn metallisches Arsen, in reinem Wasser an und für sich unlöslich, in lufthaltigem Wasser aufbewahrt oder damit gekocht wird, welches hierdurch giftige Eigenschaften annimmt.

2) Arsenige Säure, weisser Arsenik. Wird metallisches Arsen an der Luft bis zum Verdampfen erhitzt, so nimmt es so viel Sauerstoff auf, dass es arsenige Säure wird. Schon SCHEELLE hatte den weissen Arsenik als eine Verbindung des metallischen Arsens mit Sauerstoff erkannt; FOURCROY war der Erste, welcher den weissen Arsenik, statt Arsensuboxyd, mit dem Namen arsenige

Säure belegte, welcher dann auch, als die Eigenschaften bezeichnend, allgemein angenommen worden ist.

Der weisse Arsenik des Handels wird im Grossen beim Rösten arsenhaltiger Kobalt- und Nickelerze gewonnen. Beim Rösten an der Luft gehen Kobalt und Nickel in feuerbeständige Oxyde, das Arsen aber, während es sich verflüchtigt, in arsenige Säure über. Der Röstrauch wird durch lange liegende Kanäle geleitet, in welchen sich die arsenige Säure in Gestalt eines graulichen Mehls absetzt, das man von Zeit zu Zeit aus den Kanälen herausnimmt und in gusseisernen Gefässen umsublimirt, die aus zwei schalenförmigen Theilen bestehen, von denen der obere umgekehrt auf den untern gesetzt und durch diesen so stark erhitzt wird, dass die in dem obern angesetzte sublimirte Säure zu einer durchsichtigen, farblosen, zuweilen gelblichen, glasähnlichen Masse schmilzt, welche nach dem Erkalten aus dem Gefässe herausgeschlagen und in grösseren und kleineren Stücken in den Handel gebracht wird. Diese verlieren allmählig von aussen nach innen ihre Durchsichtigkeit und werden milchweiss und undurchsichtig, wodurch die Benennung weisser Arsenik veranlasst worden ist. Häufig findet man beim Zerschlagen grösserer Stücke im Innern noch einen durchsichtigen, glasähnlichen Kern, an dem der Uebergang zur Undurchsichtigkeit nicht scharf begrenzt ist, sondern sich stufenweise darstellt. Ein grosser Theil pflegt schön als gröbliches Pulver in den Handel gebracht zu werden; dieses ist jedoch selten rein, sondern häufig mit zermahltem Gips und Schwerspath vermischt. Auch unter dem ganzen Arsenik sollen Stücke Schwerspath, mit Arsenikpulver bestreut, vorkommen. Diese Verunreinigungen geben sich durch ihre Feuerbeständigkeit zu erkennen, wogegen Arsenik auf Kohlen völlig verdampft, dessen Dampf man jedoch mit der grössten Vorsicht zu vermeiden hat, da der weisse Arsenik eins der verderblichsten Gifte ist.

Der meiste Arsenik kommt aus den Kobaltwerken Sachsens, wo die Smalte gemacht wird, sonst aber auch aus Böhmen, Schlesien, Oesterreich.

Die im Handel vorkommende arsenige Säure ist im Allgemeinen fast völlig rein; nicht selten enthält sie jedoch, wie WIGGERS zuerst gefunden hat, etwas Antimonoxyd, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die mit Salzsäure erhaltene Auflösung, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, durch Wasser weiss gefällt wird, und mit Schwefelwasserstoff anfangs einen rothen Niederschlag von erstem Schwefelantimon giebt. Will man über die Reinheit der Säure völlig sicher sein, so wird die zu feinem Pulver geriebene Säure in einer Flasche mit Aetzammoniak übergossen, die Flasche verschlossen und einige Stunden lang bei 70–80° C. = 56–64° R. in Digestion gestellt, während man häufig umschüttelt. Die geklärte warme Lösung wird in eine andere Flasche abgegossen und erkalten gelassen, wobei sie arsenige Säure in klaren octoëdrischen Krystallen absetzt, welche kein Ammoniak enthalten. In der erkalteten Flüssigkeit kann man wieder arsenige Säure in der Wärme auflösen und aus dieser Lösung wieder Krystalle erhalten. Aus der zuletzt übrigbleibenden Lösung von arsenigsaurem Ammoniak schießt arsenige Säure in Krystallen in dem Masse an, als das Ammoniak allmählig abdunstet.

Die arsenige Säure ist geruchlos und fast auch geschmacklos; hält man aber die Zunge lange an ein Stück arseniger Säure, so erregt sie einen herben und scharfen Geschmack, der hintennach etwas süsslich wird. Sie röthet die blauen Pflanzenfarben, wiewohl sie den Veilchensaft grün färbt. Auf glühende Kohlen gebracht verbreitet das daraus reducirte metallische Arsen einen starken knoblauchartigen Geruch, wobei das Metall durch den Sauerstoff der Luft wieder zu arseniger Säure oxydirt, die als solche weisse Dämpfe bildet. In verschlossenen Gefässen wird sie sublimirt und schießt, wenn dies langsam geschieht,

immer in Krystallen an, deren Form ein regelmässiges Octoëder ist. Die krystallisirte Säure hat ein spec. Gew. von 3,699. Wird die Hitze, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, plötzlich gesteigert, so schmilzt die Säure zu einem durchsichtigen Glase von 3,7386 spec. Gew., nach GUBOURT, welches aber auf das vorige, nach GUBOURT, auf 3,695, wieder zurückgeht, wenn die glasartige Säure allmählig in den milchweissen undurchsichtigen Zustand übergeht. Diese beiden verschiedenen Zustände der arsenigen Säure sind allein durch den verschiedenen Aggregatzustand der Wassertheilchen bedingt und hat die frühere Annahme, dass, wenn die glasartige Säure in die undurchsichtige übergeht, dies eine Folge von aus der Luft aufgenommenem Wasser sei, keinen Grund, denn die milchweisse Säure enthält nur Spuren davon, und überdem hat CHRISTISON gezeigt, dass die glasähnliche Säure unverändert erhalten werden kann, wenn man sie unter reinem Wasser aufbewahrt. Noch mehr bestätigt wird dies durch die Beobachtungen über die Lichterscheinungen bei der Krystallbildung von H. ROSE (Journ. f. prakt. Chem. 1844. XXIII. 447). Derselbe fand, dass das Krystallisiren der glasartigen arsenigen Säure durchs Erkalten ihrer heissen gesättigten Auflösung in Salzsäure von einer starken Lichterscheinung begleitet sei, dass aber weder die milchweisse porzellanartige Modification der Säure, welche durch längeres Liegen sich bildet, noch die krystallisirte Säure unter ähnlichen Umständen eine Lichterscheinung hervorbringen können. Das Leuchten beim Anschliessen der Krystalle entsteht also nur dann, wenn die in der Auflösung befindliche glasartige (amorphe) arsenige Säure in die krystallinische Modification an, und das Porzellanartigwerden der glasigen Säure besteht in nichts Anderem, als darin, dass die Säure aus einem vollkommen unkrystallinischen in den krystallinischen Zustand übergeht. Nach GUBOURT soll auch die milchweisse Säure in Wasser viel löslicher als die glasige sein. 400 Th. Wasser lösen nach ihm bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 glasige und 4,25 undurchsichtig gewordene arsenige Säure auf; 400 Th. kochendes Wasser lösen von jener 9,68 und von dieser 44,47; und wenn die Temperatur der Auflösungen bis auf $+ 15^{\circ} \text{C.} = 12^{\circ} \text{R.}$ gesunken ist, so behält die mit glasiger Säure gemachte Auflösung 4,78 und die mit undurchsichtiger gemachte 2,9 zurück. Die Auflösung der glasigen Säure röthet das Lackmuspapier, die der milchig gewordenen Säure dagegen scheint eher alkalisch zu reagieren. Giesst man ätzendes Ammoniak auf gepulverte glasige Säure, so erwärmt es sich ein wenig damit, Wasser nimmt aber nachher alles Ammoniak weg, so dass Kali aus solcher arsenigen Säure keine Spur von Ammoniak entwickelt. Das ausgewaschene Pulver besitzt jetzt alle Eigenschaften der porzellanartigen Säure. Die Wärmeentwicklung scheint in diesem Falle von dem durch das Ammoniak bewirkten Uebergange aus der einen Modification in die andere herzuführen.

Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser ist Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, mit bedeutend abweichenden Resultaten. TAYLOR (Journ. f. prakt. Chem. 1837. XII. 343) hat die verschiedenen Angaben der Chemiker über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser zusammengestellt und eigene Versuche hinzugefügt. Er fand GUBOURT'S Angabe, dass die glasartige durchsichtige Säure nicht so auflöslich sei, als die undurchsichtige, nicht bestätigt. Heisses Wasser, welches auf die arsenige Säure aufgegossen und bis zum Erkalten stehen gelassen wird, und kaltes Wasser, welches häufig damit geschüttelt wird, lösen gleichviel auf, nämlich $\frac{1}{395}$. Lässt man aber das Wasser mit der arsenigen Säure eine Stunde lang kochen, so behält das Wasser nach dem Erkalten als Mittelzahl von 3 Versuchen $\frac{1}{21}$ aufgelöst. Es scheint also, dass

erst eine anhaltende Hitze die Cohäsionsverwandschaft zwischen den einzelnen Theilen der arsenigen Säure aufzuheben im Stande ist.

Die arsenige Säure ist, nach v. GRUNDNER und HEIMPEL (BUCHN. Repert. 1837. XI. XII.), auch in allen fetten Körpern, sie mögen wasserhaltig oder wasserfrei, frisch oder ranzig sein, bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze sich befinden, etwas auflöslich, am meisten in Ricinusöl. Hierbei verändert sich weder das Oel noch die Säure, und nur die Arsensäure äussert eine gering von Moderbildung begleitete Einwirkung auf die Oele.

Die arsenige Säure ist eine schwache Säure, die sich schwierig mit Salzbasen vereinigt, sie bildet aber doch mit ihnen eine eigne Klasse von arsenigsauren Salzen. Sie steht indessen in der Verwandschaft zu den Basen selbst der Kohlensäure nach, da durch diese die Salze zum Theil zerlegt werden. Sie löst sich aber in Säuren und zwar leichter und in grösserer Menge als in Wasser auf, aber sie schiesst aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder, ohne mit der Säure, worin sie aufgelöst war, verbunden zu sein. Von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die arsenige Säure zersetzt, indem ihr der Sauerstoff entzogen, metallisches Arsen und Kohlensäure oder Wasser gebildet werden.

Die arsenige Säure ist $\text{AsO}_3 = \overset{\text{As}}{\text{As}} = 124,0,18\frac{1}{2}$, und besteht aus 75,81 Arsen und 24,19 Sauerstoff.

Die arsenige Säure ist auch in der Medicin angewendet worden, und zwar sowohl zum innerlichen als zum äusserlichen Gebrauche. Zum innerlichen Gebrauche ist die *Solutio arsenicalis* bestimmt. Aeusserlich ist der Arsenik gegen Krebschaden gebraucht worden, und folgende vom Zollrendanten HELLMUND angegebene Mischung (das alte COSME'sche Mittel, COSME'sches Pulver) hat lange Zeit in besonderm Rufe gestanden:

Nimm: Zinnober eine halbe Drachme.

Asche von alten gebrannten Schuhsohlen,

Drachenblut, von jedem vier Gran,

Weissen Arsenik zehn Gran.

Von diesem Pulver werden ungefähr anderthalb Gran unter eine Drachme von folgender Salbe gemischt:

Nimm: Peruvianischen Balsam,

Schierlingsextract, von jedem eine Drachme,

Essigsäures Bleioxyd einen Scrupel,

Wachssalbe eine Unze.

Mit dieser Salbe bestreicht man, nach HELLMUND, ganz dünn ein Plumasseau, welches gross genug ist, nicht allein die schadhafte Theile, sondern auch die gesunden eine Linie breit zu bedecken. Der Schmerz ist gering, und hält nur kurze Zeit an. Der Verband bleibt 2 $\frac{1}{2}$ Stunden liegen, wird dann durch ein warmes Decoct von Hollunderblüthen losgeweicht, das Mittel auf dieselbe Art von Neuem aufgelegt, und so fünf Tage hintereinander verfahren. Den 6., 7., 8., 9., 10., 11. und 12. Tag wird der Schaden blos mit der Salbe, ohne dass Pulver zugesetzt wird, verbunden, worauf das Geschwür rein wird, und die Heilung nach einigen 20 Verbänden, höchstens nach dem 40. Verbande, erfolgt. Findet man nach dem 12. Verbande, dass die Stelle nicht ganz rein ist, so verbindet man diese noch 2 Tage, wie in den ersten 5 Tagen geschehen ist, nämlich mit Zusatz des arsenikhaltigen Pulvers. Es ist noch darauf zu achten, dass man nicht allein recht feine Charpie nehmen, sondern diese auch mittelst eines Messers weich machen müsse, damit die Salbe alle schadhafte Stellen besser berühren könne.

Der weisse Arsenik wird auch zur Vertilgung der Ratten und Mäuse aus den Apotheken entnommen; er darf jedoch niemals für sich allein und unvermischt, sondern nur in folgender Vermischung verkauft werden:

Nimm: Acht Loth fein gepulverten Arsenik,
Sieben Loth feines Weizenmehl,
Ein Loth feinste Kohle, oder eben so viel ausgeglühten
Kienruss, und

Einen Gran Bisam mit verdünntem Weingeist abgerieben.

Ferner wird der weisse Arsenik auch häufig in Künsten und Gewerben angewandt, besonders in der Färberei, Kattundruckerei, bei der Bereitung des Glases, wo er zugesetzt wird, um das in den Materialien befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxyduloxyde gefärbt wird, zur Bereitung des Operments, Scheel'schen Grüns u. s. w. Doch ist der Handel damit den nöthigen Beschränkungen unterworfen.

3) Die Arsensäure. Sie ist von SCHEELE entdeckt worden. Man erhält sie, wenn 8 Th. arsenige Säure mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 spec. Gew. gekocht werden, während man allmählig in kleinen Portionen 24 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. zusetzt. Das Gemisch wird in einer Glasretorte bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Die Säure wird hierauf in einen Platintiegel gegossen, und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit sich alle Salpetersäure verflüchtige. Die so erhaltene Säure ist milchweiss, und ist nun wasserfreie Arsensäure. Im Glühen wird ein Theil zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arsen- und arseniger Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere ungelöst zurücklässt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen. Die wasserfreie Arsensäure löst sich beim Uebergiessen mit Wasser nur theilweise auf, und lässt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Lässt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach MITSCHERLICH'S Versuchen, bei einem gewissen Punkte, grosse Krystalle, die noch leichter als Chlorcalcium zerfließen. Dampft man eine Auflösung von Arsensäure so weit ab, bis sich bei $120^{\circ}\text{C.} = 96^{\circ}\text{R.}$ Säure in fester Gestalt abzusetzen anfängt, so erhält man, nach VOGEL, eine dicke Flüssigkeit von 2,55 spec. Gew., welche 0,74 Säure enthält, und die bis $-26^{\circ}\text{C.} = 20,8^{\circ}\text{R.}$ abgekühlt werden kann, ohne etwas abzusetzen. An der Luft zieht sie Wasser an, bis ihr spec. Gew. auf 1,935 gesunken ist. ELSNER (SCHWEIGG. Jahrb. 1827. 42. 348.) machte die interessante Beobachtung, dass die Auflösung der Arsensäure durch Zucker roth gefärbt wird. Bei Wiederholung dieser Versuche (ebend. 444.) wurden ganz ähnliche Resultate erhalten. Die Aehnlichkeit der klaren syrupsartigen Flüssigkeit mit dem schönsten Himbeersafte ist auffallend, und im höchsten Grade täuschend, nur muss die Arsensäure in etwas concentrirter Form angewendet werden, wenn diese Färbung schnell eintreten soll. Die Farbe verliert aber bald ihre Reinheit, und wird braunroth, ohne dass die Flüssigkeit von ihrer Klarheit verliert. Das Licht scheint ohne besondere Wirkung auf diese Erscheinung zu sein. (Fortgesetzte Versuche hierüber ebend. 1831. 3. 350.) Die Arsensäure ist auch in Alkohol leicht löslich. Gegen die fetten Körper verhält sich die Arsensäure ähnlich, wie die arsenige Säure.

Die Arsensäure ist im Aeussern der arsenigen Säure ähnlich. Sie röthet stark Lackmus, ist anfangs beinahe geschmacklos, schmeckt dann sehr scharf und sauer; sie ist eine der stärkeren Säuren, und verjagt, durch Wärme unter-

stützt, alle flüchtigen Säuren. Arsensäure und Phosphorsäure mit denselben Basen neutralisirt geben gleichkrystallisirende, d. h. isomorphe Salze. Die arsen-sauren, wie die arsenigsauren Salze geben sich leicht dadurch zu erkennen, dass, wenn sie auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt werden, sie einen starken Knoblauchsgeruch ausstossen, und mit Kohlenpulver gemischt und in einer Glasröhre erhitzt metallisches Arsen als Sublimat geben. Arsensaure Baryterde (aus arsensaurem Kali und salpetersaurem Baryt niedergeschlagen), mit Traganth zu Pasten gemacht, giebt nach OSANN einen Leuchtstein, welcher, einer glühenden Kohle ähnlich, das Leuchten des bononischen Phosphors hinter sich lässt.

Die Arsensäure ist $\text{AsO}^5 = \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} = 444,084$, und besteht aus 65,3 Arsen und 34,7 Sauerstoff.

Arsenwasserstoff. Diese gasförmige Verbindung ist von SCHEELÉ entdeckt. Man erhält dieselbe, wenn ein Gemenge aus metallischem Arsen mit Kali oder Natron zusammengeschmolzen, und die geschmolzene Masse in Wasser gebracht wird, wovon weiter unten. Sie erzeugt sich aber auch in allen Fällen, wo Wasserstoff im Augenblicke seines Freiwerdens mit reinem oder oxydirtem Arsen (welches letztere dann zuerst durch den Wasserstoff zu metallischem Arsen reducirt wird) zusammentrifft, also beim Auflösen von mit metallischem Arsen vermischten oder von unreinen arsenhaltigen Metallen, wie Zinn, Zink, Eisen, in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, oder von reinen Metallen in arsenikhaltigen Säuren; das bei solchen Auflösungen entweichende Wasserstoffgas ist immer mehr oder weniger durch Arsenwasserstoffgas verunreinigt. Ganz reines Arsenwasserstoffgas erhält man, wenn man sich zuerst Arsenzink, nach SOUBEIRAN'S Vorschrift, dadurch bereitet, dass man gleiche Theile fein granulirtes Zink und zerstoßenes Arsen in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse schmilzt. Man zerschlägt die Retorte, und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver. Wird dieses Pulver in einem Gasentwicklungsapparate mit Schwefelsäure über-gossen, die mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, so entweicht ganz reines Arsenwasserstoffgas.

Auch bei der Fäulniss von organischen mit Arsenik imprägnirten Körpern entwickelt sich Arsenwasserstoffgas, so dass die Aushauchungen von mit Arsenik vergifteten Leichen schädlich wirken können, und HÜNEFELDT hat diese Besorgniss auch für solche mit grünen, arsenigsaures Kupferoxyd enthaltenden, Farben, wie SCHEEL'Sches Pariser-Grün, angestrichenen Zimmern geltend gemacht, besonders, wenn diese feucht und dunkel sind. Aus der mit thierischem Leime angerührten Farbe werde allmählig Arsenwasserstoffgas entwickelt, welches schon an dem eigenthümlichen Geruche in den Zimmern erkannt werden kann.

Das Arsenwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, entfernt knoblauchartigem, stinkendem Geruche. Es ist sehr giftig und theilt in geringer Menge der eingeathmeten Luft beigemischt dieser für die Gesundheit der Menschen und Thiere sehr nachtheilige Eigenschaften mit. Diejenigen, die mit dieser Gasart Versuche angestellt, und kleine aus dem Apparate entweichende Quantitäten davon eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und hartnäckiger Verstopfung befallen worden; der verdiente GEHLER wurde von dieser Gasart getödtet. Lässt man Arsenwasserstoffgas durch eine bis zum Glühen erhitzte Röhre streichen, so wird es zersetzt; das flüchtigere Wasserstoffgas entweicht allein gasförmig, das bei der gewöhnlichen Temperatur feste, und nur bei höheren Temperaturgraden, also bei weitem weniger flüchtige Arsen bleibt zurück, und setzt sich an den kältern Theilen der Röhre als fester Körper an, einen glänzenden metallischen Ueberzug bildend.

Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemischt kann es sowohl durch den elektrischen Funken als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knalle verbrennt; hat man zu wenig Sauerstoff zugesetzt, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsen wird in metallischer Form gefällt. Wird aus einer engen Röhre ausströmendes Arsenwasserstoffgas angezündet, so brennt es mit einer blau gesäumten Flamme, und wenn das Brennen bei nur unvollständigem Luftzutritte stattfindet, z. B. bei einer in kurzer Entfernung darüber gehaltenen Porzellan- oder Glasplatte, so verbrennt auch hier nur der bei weitem leichter oxydirbare Wasserstoff, und das Arsen setzt sich auf der Platte ab, metallisch glänzende Flecke bildend. Auf diese Eigenschaften des Arsenwasserstoffgases hat MARSH seine Methode zur Ausmittlung von Arsenik gegründet, wovon weiter unten.

Das Arsenwasserstoffgas wird in keiner grösseren Menge von Auflösungen kaustischer Alkalien eingesogen, als von blossem Wasser. Von Salpetersäure, Königswasser, wässrigem Chlor und kochend heisser Schwefelsäure wird es zersetzt, und giebt, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger ausreichend war, Wasser und arsenige Säure oder Arsensäure. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest halten, werden davon reducirt, und das Arsen theils metallisch ausgeschieden, theils zu arseniger Säure oxydirt. Aus den Auflösungen der edlen Metalle, z. B. von Silber und Gold, wird das Metall gefällt, indem sich sowohl Wasserstoff als Arsen oxydiren und auflösen. In den Auflösungen der unedlen Metalle dagegen wird nur der Wasserstoff oxydirt, und das Arsen schlägt sich mit dem vom Wasserstoffe reducirtten Metalle nieder. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich Quecksilberchlorid (Sublimat) aus, so dass man dadurch in andern Gasarten einen Gehalt von Arsenwasserstoffgas noch entdecken kann, wenn es auch nur $\frac{1}{10000}$ davon beträgt. Wenn Arsenwasserstoffgas mit Quecksilberchlorid in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arseniger Säure mit Quecksilberchlorür vermischt ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lauge, welche nach STROMEYER und SOUBEIRAN aus Quecksilber und Arsen besteht, und welche allmählig dunkler wird. War die Menge des Quecksilbersalzes überwiegend, oder wenigstens hinreichend, so befindet sich alles Arsen aus dem Gase als arsenige Säure in der Auflösung, war dies aber nicht der Fall, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt. Nach H. ROSE ist der Niederschlag, welcher durch Arsenwasserstoffgas in einer Auflösung von Quecksilberchlorid hervorgebracht wird, so lange die Lösung noch unzersetztes Chlorid enthält, eine unlösliche Verbindung von Arsenquecksilber und Quecksilberchlorid. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist.

Das Arsenwasserstoffgas ist $\text{AsH}_3 = \text{As}^2\text{H}^6 = 977,523$, und besteht aus 98,05 Arsen und 4,95 Wasserstoff.

Ein fester Arsenwasserstoff soll nach H. DAVY erhalten werden, wenn man bei der Zersetzung des Wassers durch die VOLTA'sche Säule Arsen als negativen Leiter anwendet; der Wasserstoff verbindet sich dann, statt frei zu werden, mit dem Arsen, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metalle ab. Nach GAY-LUSSAC und THENARD erhält man diese Verbindung in Menge bei Auflösung von Arsenkalium in Wasser.

Mit dem Schwefel kann das Arsen in allen Verhältnissen zusammenschmolzen werden, wir kennen jedoch 5 bestimmte Verbindungen:

1) Schwarzes Schwefelarsen. Wird erhalten, wenn die folgende Schwefelungsstufe, das Realgar, mit einer Auflösung von Aetzkali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas ins Bräunliche ziehendes Pulver

verwandelt, welches nach dem Auswaschen und Trocknen dem braunen Bleisuperoxyd ähnlich ist. $\text{As}^6\text{S} = 5841,67$; Arsen 96,56, Schwefel 3,44.

2) Rothes Schwefelarsen, Realgar. Kommt im Mineralreiche vor. Künstlich wird es erhalten, wenn man 4 Aequivalentgewicht Arsen und 2 Aeq. Schwefel, oder 2 Aeq. weissen Arsenik und 7 Aeq. Schwefel innig mengt und in einem Destillationsgefäße zusammenschmilzt. In dem letzteren Falle (AsO^3 und S^7) werden 3 Aeq. Schwefel durch Aufnahme von 6 Aeq. Sauerstoff in schweflige Säure verwandelt, die gasförmig weggeht, und 2 Aeq. Arsen schmelzen mit 4 Aeq. Schwefel ($\text{As}^2\text{S}^4 = \text{As}_2\text{S}_2$) zu Realgar zusammen. Es wird in der Malerei gebraucht, wozu es schon die Griechen angewandt haben. Auch kommt es zu dem sogenannten weissen Indischen Feuer, welches man erhält, wenn ein Gemenge von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar gemischt und entzündet wird. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farblos. $\text{AsS}^2 = 4342,415$; Arsen 70,03, Schwefel 29,97.

3) Gelbes Schwefelarsen, Rauschgelb, Auripigment, Operment. Kommt gleichfalls in der Natur krystallisirt vor, in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen des vorhergehenden gemengt. Künstlich wird es im Grossen dadurch bereitet, dass man 2 Aeq. arsenige Säure mit 9 Aeq. Schwefel in Sublimationsgefässen erhitzt (As^2O^6 u. S^9); 3 Aeq. Schwefel gehen mit 6 Aeq. Sauerstoff als schweflige Säure weg, und 6 Aeq. Schwefel verbinden sich mit 2 Aeq. Arsen zu Operment ($\text{As}^2\text{S}^6 = \text{As}_2\text{S}_3$). Dieses erscheint in schweren citrongelben Massen, welche einen muschligen Bruch haben, und in dünnen Blättchen halbdurchsichtig sind. Es wird in der Färberei benutzt, oft als desoxydirendes Mittel bei der Auflösung des Indigo.

Dieselbe Schwefelungsstufe des Arsens, AsS^3 , wird erhalten, wenn eine Auflösung der arsenigen Säure, AsO^3 , in Wasser, am besten mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, durch Schwefelwasserstoffgas ($\text{HS} = \text{H}^3\text{S}^3$) niedergeschlagen wird. In einer Auflösung der arsenigen Säure in Wasser bringt Schwefelwasserstoff blos eine gelbe Farbe hervor, erst durch Zusatz von Salzsäure wird das Schwefelarsen niedergeschlagen. Der Niederschlag ist schön citrongelb, und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefässen erhitzt schmilzt es erst und wird dann sublimirt. An offner Luft erhitzt brennt es mit einer bläulichblauen, schwachen Flamme, mit weissem Rauche und dem Geruche nach schwefliger Säure. Es wird von hydrothionsaurem wie von reinem Ammoniak, überhaupt von allen alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst, durch Säuren aber wieder daraus gefällt. Dieses Schwefelarsen ist in dem sogenannten *Rusma Turcorum* enthalten, einer Art Seife, welche angewandt wird, um Haare von lebenden Körpertheilen, wie die Barthaare, wegzunehmen. Die Zusammensetzung dieser Schwefelungsstufe ist 2 At. oder 4 Aeq. Arsen und 3 At. oder Aeq. Schwefel; $\text{As}^2\text{S}^3 = \text{AsS}^3 = 4543,579$; Arsen 60,92, Schwefel 39,08.

4) Das mit der Arsensäure proportionale gelbe Schwefelarsen. Man erhält es durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arsensaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Salzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, dass er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, ausser etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es wird ebenfalls leicht von concentrirtem Aetzammoniak, den Hydraten der Alkalien, und den der alkalischen Erden aufgelöst. Seine Zusammensetzung ist $\text{As}^2\text{S}^5 = \text{AsS}^5 = 4945,909$; Arsen 48,3, Schwefel 54,7.

5) Die höchste Schwefelungsstufe des Arsens entsteht durch Fäl-

lung einer neutralen Auflösung von arsenschwefeligem Schwefel-Kalium oder Natrium mit Alkohol, und Abdestillation der Hälfte oder höchstens $\frac{2}{3}$ des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben glänzenden Krystalschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering ist. Diese Krystalschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Ihre Zusammensetzung ist 4 Aeq. Arsen und 48 Aeq. Schwfel: $\text{AsS}^{18} = 4561,054$; Arsen 20,64, Schwefel 79,39.

Das Arsen verbindet sich ferner mit Selen, Phosphor, Fluor, Chlor, Brom; nicht mit Cyan.

Mit den Metallen vereinigt sich das Arsen leicht; die geschmeidigen werden dadurch spröde, die schwerschmelzbaren werden leichtflüssiger.

Wird Kali oder Natron mit fein gepulvertem metallischen Arsen zusammengeschmolzen, so entstehen (ähnlich wie beim Schwefel) Arsenkalium oder Arsennatrium und arsenigsaures Kali. Wird die braune, im Innern schwarze, geschmolzene Masse mit Wasser zusammengebracht, so bilden sich durch Oxydation von dem Sauerstoffe des Wassers Kalium- und Natriumoxyd, d. h. Kali oder Natron, und der zweite Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, vereinigt sich *in statu nascenti* mit dem Arsen zu Arsenwasserstoffgas.

Das Arsen wirkt auf lebende Thiere und eben so auf Pflanzen (MARGET'S Versuche in SCHWEIGG. N. J. 1825. XV. 340.) ohne Ausnahme wie ein zerstörendes Gift. Die Arsensäure und nach ihr die arsenige Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und noch mehr das Schwefelarsen sind es in weit geringerem Grade. ORFILA hatte angegeben, dass nur das künstlich dargestellte Schwefelarsen giftig wirke, wogegen das natürliche Auripigment keine giftigen Wirkungen zeige. GUIBOURT behauptete darauf, dass Schwefelarsen überhaupt nicht giftig wirke, worauf ORFILA (GEIGER'S Magazin. August 1826. 429.) zeigte, dass sowohl natürliches als auch durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagenes Schwefelarsen schon tödten, wenn sie nur in einiger Menge in Wunden gebracht werden, dass ihre Wirkungen jedoch nicht so heftig seien, als die der arsenigen Säure. GUIBOURT hatte ferner angegeben, dass nur die natürlich vorkommenden Verbindungen des Arsens mit dem Schwefel mit dem Namen Realgar und Auripigment belegt werden könnten, denn das künstliche Auripigment des Handels wurde von 40 Grammen bis auf 0,6 Gr. von kochendem Wasser aufgelöst; die Auflösung enthielt arsenige Säure. Auch aus dem käuflichen rothen Arsenik zieht, wie GUIBOURT fand, kochendes Wasser etwas arsenige Säure aus. Diese Angaben sind durch die Versuche von DECOURDEMANCHE (BUCHN. Repert. XXVII. 40.; TROMMSD. N. J. 2. 1827. 23.) erläutert worden. DECOURDEMANCHE fand, dass gelbes Schwefelarsen schon durch Kochen mit Wasser, leichter aber noch durch Fleischbrühe, Kaffee und andere Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, so zersetzt wird, dass arsenige Säure erzeugt und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird; selbst der käufliche Realgar und das Operment gaben etwa 44 Procent arsenige Säure. Sowohl das aus einer Arsenikauflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelarsen, als auch gepulvertes natürliches Auripigment entwickelt, selbst wenn es nur mit destillirtem Wasser erhitzt wird, Schwefelwasserstoffgas, indem Wasserzersetzung eintritt; bei wiederholtem Kochen erzeugen sich immer von Neuem Schwefelwasserstoffgas und arsenige Säure. Auch kaltes Wasser wirkt darauf, aber es muss 6 bis 8 Tage damit in Berührung sein, und das Gemisch oft umgeschüttelt werden.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass Arsen und Schwefel, welche überdem in ihrem chemischen Verhalten manches Uebereinstimmende darbieten,

weder auf natürlichem noch auf künstlichem Wege so feste chemische Verbindungen einzugehen vermögen, dass sie nicht schon durch blosses Wasser, besonders unter Mitwirkung der Wärme, zerlegt werden könnten. Die Bestandtheile des Wassers und des Schwefelarsens gehen hierbei, ihrem elektrochemischen Verhalten folgend, neue Verbindungen ein, d. h. der elektronegative Bestandtheil des Wassers, der Sauerstoff, verbindet sich mit dem elektropositiven Bestandtheile des Schwefelarsens, dem Arsen, zu arseniger Säure, der im Wasser elektropositive Wasserstoff mit dem im Schwefelarsen elektronegativen Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas. Von dieser Zersetzbarkeit des Schwefelarsens hängt denn auch die mit der Zeit eintretende schädliche Einwirkung desselben auf den Organismus ab.

Von allen Verbindungen des Arsens ist es aber die arsenige Säure, der weisse Arsenik, mit dem Vergiftungsfälle vorkommen, zum Theil wohl unabsichtliche, zu deren Verhütung der zur Vertilgung der Ratten zu verabfolgende Arsenik mit Russ vermengt, oder mit Berlinerblau gefärbt werden muss, häufiger aber wohl absichtliche. Es ist daher eine für Jeden nützliche Kenntniss von den Erscheinungen, welche den Verdacht erregen können, dass eine Vergiftung mit dieser gefährlichen Substanz stattgefunden habe, und von den Mitteln, die man dagegen anwenden muss.

Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dosis Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen, mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und in den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durste. Hierauf stellen sich nacheinander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen, und bisweilen ein gewaltsamer Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiß, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutreich war, und die Jahreszeit warm ist, so geräth er schnell in eine stinkende Fäulniss, woran jedoch der Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hier und da angefressen und zerstört. Es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dass es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zustände sichtbar gewesen sind. Die Gefässe des Gehirns sind mit Blut überfüllt, nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dass sich hier im Gehirne ganz dieselben Erscheinungen wie beim Schlagflusse, obgleich in höherem Grade zeigen.

Um den tödtlichen Wirkungen des Arsens zu begegnen, und sie wo möglich zu verhüten, ist das gewöhnlich von selbst reichlich erfolgende Erbrechen nur durch Trinken von lauwarmem Wasser zu befördern, so dass es selten nöthig sein wird, noch ein Brechmittel aus Ipecacuanha zu reichen. Möglichst schnell ist aber das zuerst von BUNSEN empfohlene frisch gefällte, und in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat (siehe *Ferrum hydricum in aqua*), etwa $\frac{1}{2}$ Unze und mehr, zu reichen, oder auch eine basische Auflösung von Eisenoxydhydrat in Essigsäure (siehe *Ferrum hydro-aceticum in aqua*). Die sowohl durch Versuche an Thieren, als auch bei wirklichen Vergiftungen an Menschen bewährten heilsamen Wirkungen dieses Mittels, selbst wenn es 2 bis 3 Stunden nachher gegeben wurde, beruhen darauf, dass die arsenige Säure sich mit dem Eisenoxyde, wenn es sich im Zustande des Hydrats befindet, zu einem basischen unlöslichen Salze vereinigt, wodurch eben die tödtlichen Wirkungen des Giftes aufgehoben werden. MEURER (Archiv d. Pharm. 1846. XLV. 44.) hat durch Schwefelammonium frisch gefälltes, und in einer vollgefüllten Flasche ausgewaschenes

Dulk's preuss. Pharmakopöe. 5. Aufl.

und unter Wasser aufbewahrtes Schwefeleisen als Gegenmittel empfohlen, und zwar als allgemeines, welches auch bei Vergiftungen mit Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalzen anwendbar ist, am besten vermischt mit etwas fein gepulvertem Eisen. DUFLOS (ebend. 176.) setzt noch Magnesia hinzu, so dass dann auch selbst Cyanquecksilber dadurch unschädlich gemacht werde, weil dann unlösliches Magnesiumeiscydnür gebildet wird. Hierzu wird dem frisch gefällten und unter Wasser ausgewaschenen Schwefeleisen mit überschüssiger gebrannter Magnesia gefälltes und gleichfalls unter Wasser ausgewaschenes Eisenoxydul beigemischt und das Gemenge unter Wasser in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bei etwa vorkommenden Vergiftungen mit Arsenik ist es von der grössten Wichtigkeit, die Zeichen, die auf eine Vergiftung hindeuten, durch den Nachweis von der wirklichen Anwesenheit des Giftes in den vorgefundenen Substanzen, wie Speisen, ferner in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, in den ausgebrochenen Massen, endlich aber auch in den Theilen des thierischen Körpers selbst, nämlich Magen, Gedärme und besonders Leber, zu bestätigen. Man sucht dann zuerst die arsenige Säure in fester Form auf, und man entdeckt sie, da meistentheils der grob gepulverte weisse Arsenik des Handels angewandt worden ist, öfters in Gestalt von kleineren oder gröberem weissen Körnern. Man untersucht, ob sich solche Körner in den Contentis finden. auf die Weise, dass der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit angerührt wird, wo dann die Arsenikkörner eher als die andern Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arseniger Säure darin abgesetzt haben. Gelingt es, einige solcher Körner abzusondern, so ist es leicht, durch Anwendung von Reagentien ihre chemische Beschaffenheit zu erkennen, und sie als arsenige Säure nachzuweisen. Die vorzüglichsten Reagentien zur Entdeckung der arsenigen Säure sind folgende:

Schwefelwasserstoff. Dieses Reagens muss in Gasform angewandt und aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure entwickelt werden. Es bringt in der wässrigen Auflösung der arsenigen Säure, wenn diese sehr verdünnt ist, nur eine gelbe Färbung hervor, weil die kleine Menge des entstandenen Schwefelarsens in dem überschüssig zugeleiteten Schwefelwasserstoffgase aufgelöst zu bleiben scheint, und erst wenn die Flüssigkeit längere Zeit der Luft ausgesetzt oder erhitzt, und dadurch der Schwefelwasserstoff verflüchtigt oder zersetzt worden ist, scheidet das gelbe Schwefelarsen als Niederschlag aus. Die Ausscheidung des Schwefelarsens wird sehr durch Säuren befördert, daher ist es zweckmässig, schon vorher der Flüssigkeit etwas, am besten Chlorwasserstoffsäure, zuzusetzen. Dieser Niederschlag ist in hydrothionsaurem Ammoniak, sowie in Aetzammoniak und Aetzkali, ja selbst in einer Auflösung von kohlen-saurem Kali leicht auflöslich, wodurch er sich von dem völlig gleichgefärbten Schwefelcadmium unterscheidet, welches darin unauflöslich ist. Hieraus ergibt sich zugleich als nothwendige Bedingung, dass die Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet werden soll, um die etwa darin aufgelöst vorhandene arsenige Säure als Schwefelarsen zu fällen, nicht alkalisch reagiren darf, vielmehr durch Salzsäure angesäuert werden muss. Wenn Arsensäure ursprünglich in der Flüssigkeit enthalten war, oder erst während der Behandlung — durch Kochen mit Salpetersäure oder Verpuffen der verkohlten Masse mit Salpeter — gebildet worden, so erfolgt die Bildung des der Arsensäure entsprechenden Schwefelarsens nicht sogleich, das Hineinleiten des Schwefelwasserstoffgases in die Flüssigkeit muss dann längere Zeit hindurch fortgesetzt, und

darf nicht zu früh unterbrochen werden; wenn man die Arsensäure enthaltende Flüssigkeit zuvor einige Minuten lang mit schwefliger Säure kocht, so wird dadurch die Arsensäure sehr leicht und schnell zu arseniger Säure reducirt, und man erhält nun sogleich durch Schwefelwasserstoffgas den Niederschlag von Schwefelarsen. Wenn die Flüssigkeit viel freie Salpetersäure oder chlorhaltige Chlorwasserstoffsäure enthält, so wirken diese zersetzend auf das Reagens, den Schwefelwasserstoff, aus dem Schwefel ausgeschieden wird, der dann weiss erscheint, wenn er reiner Schwefel ist, oder mehr oder weniger hellgelb gefärbt, wenn er zugleich auch Schwefelarsen enthält, worauf er dann weiter untersucht werden muss. Man vermeidet es daher gern, Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten mit Schwefelwasserstoffgase zu behandeln. Wenn man das Schwefelarsen in frisch gefälltem Zustande in Ammoniak aufgenommen hat, um es etwa von andern Schwefelmetallen zu trennen, so kann es durch Salzsäure wieder daraus gefällt werden.

Salpetersaures Silberoxyd. Es bringt in der Auflösung der arsenigen Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblich weisse Opalesirung hervor; fügt man aber vorsichtig mit einem Glasstabe ganz kleine Mengen von Aetzammoniak hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von basisch arsenigsaurem Silberoxyde, der aber sowohl in freiem Ammoniak, wie in freier Salpetersäure, und auch in salpetersaurem Ammoniak auflöslich ist, so dass es bei einem geringen Arsenikgehalte der Flüssigkeit, der man zu viel Ammoniak zugesetzt hat, nicht mehr gelingt, den Niederschlag hervorzubringen, da selbst wenn beim Neutralisiren mit Salpetersäure jeder Ueberschuss an Säure vermieden werden könnte, das entstandene salpetersaure Ammoniak die Ausscheidung des Silbersalzes verhindern würde. Der gelbe Niederschlag hat einige Aehnlichkeit mit demjenigen, welcher durch salpetersaures Silberoxyd in Auflösungen phosphorsaurer Salze, wenn diese nicht frisch geglüht worden sind, hervorgebracht wird, jedoch ist die Farbe des letztern blasser gelb, auch er selbst in Essigsäure nicht so leicht auflöslich, als das basisch arsenigsaure Silberoxyd. Enthält die Flüssigkeit Arsensäure, so ist der entstehende Niederschlag von basisch arsenigsaurem Silberoxyde von brauner Farbe, in Salpetersäure und Ammoniak aber ebenfalls leicht auflöslich. Das salpetersaure Silberoxyd ist ein ausserordentlich empfindliches und bezeichnendes Reagens,

Kalkwasser. Eine Auflösung der arsenigen Säure wird noch bei 3000facher Verdünnung durch Kalkwasser weiss getrübt und gefällt, indem sich arsenigsaure Kalkerde niederschlägt. Dieses Salz ist jedoch im Wasser nur schwerlöslich, nicht unlöslich darin, es wird also auch nicht als Niederschlag ausscheiden, wenn die Flüssigkeit nur wenig Arsenik enthält. Es ist ferner in allen Säuren, selbst in der arsenigen Säure auflöslich, daher muss die in der Flüssigkeit etwa enthaltene freie Säure durch Kali, nicht durch Ammoniak abgestumpft, und Kalkwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction der Flüssigkeit zugesetzt werden. Ammoniak darf zur Abstumpfung der Säure deswegen nicht angewandt werden, weil die entstehenden Ammoniaksalze — salzs., salpeters., schwefels. Ammoniak — gute Auflösungsmittel für die arsenigsaure Kalkerde abgeben, was bei den Kalisalzen nicht der Fall ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Ammoniak. Die lasurblaue Farbe dieser Salzlösung wird durch Arsenikauflösung ins Grüne verändert, und es entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyde (Scheel'schem Grün), der für die arsenige Säure bezeichnend ist. Es darf jedoch nicht zu viel von diesem Reagens genommen werden, weil sonst die blaue Farbe die überwiegende bleibt, und ein geringer Uebergang in Grün nicht wahrgenommen werden kann. Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse von Ammoniak und

auch von reinem Kali auflöslich, und die Auflösung hat in beiden Fällen eine rein blaue Farbe. Aus der Auflösung in reinem Kali kann der grüne Niederschlag durch Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhalten werden; ein Ueberschuss derselben aber löst ihn auf. Salmiak löst ebenfalls das Scheel'sche Grün unter Wiederherstellung der blauen Farbe auf. Zwiebelabkochung giebt mit dem Reagens einen dem Scheel'schen Grün ganz ähnlichen grünen Niederschlag.

So empfindlich nun auch diese Reagentien sind, so können die Versuche damit doch nur mit solchen Flüssigkeiten angestellt werden, welche nichts anderes als nur arsenige Säure enthalten, weil andernfalls nur unsichere Resultate erhalten werden können. Mehr Sicherheit gewährt schon die Probe vor dem Löthrohre, wodurch die arsenige Säure wie die Arsensäure und alle ihre Verbindungen auch in ganz kleinen Mengen an dem eigenthümlichen knoblauchartigen Geruche erkannt werden können, wenn man sie auf Kohle in die Reductionsflamme bringt. Man muss aber nie unterlassen, die zu untersuchende Substanz vorher mit Soda zu mengen, weil sonst die arsenige Säure sich früher verflüchtigt, ehe sie reducirt und an dem Geruche erkannt werden kann. Der knoblauchartige Geruch, der sich während des Blasens entwickelt, dauert dann ziemlich lange. Doch kann auch diese Probe, eben so wenig wie einer der Versuche mit den Reagentien, für sich allein als beweisend angesehen werden, dies gilt nur von der Darstellung des metallischen Arsens, der Reduction. Hierauf allein muss das Verfahren gerichtet werden, wenn die arsenige Säure mit andern, namentlich organischen Substanzen gemischt vorkommt.

Sind dergleichen Flüssigkeiten zur gerichtlich chemischen Untersuchung gegeben worden, so kann man sie, wenn sonst ihre Beschaffenheit es gestattet, mit Salzsäure schwach ansäuern, anhaltend einen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten, und den nach einiger Zeit sich etwa ausscheidenden Niederschlag auf einem Filtrum sammeln, und zur Reductionsprobe aufheben. Stehen aber nur feste Substanzen, das durch Erbrechen Ausgeleerte, Magencontenta, Magen, Gedärme, Leber, Muskeln, Gehirn, Blut, Harn u. s. w. oder auch die nach Absonderung der Flüssigkeiten zurückbleibenden festen Substanzen zu Gebote, so erfordert die Ausscheidung der in diesen Substanzen etwa enthaltenen arsenigen Säure einige Geschicklichkeit, die sich jeder Apotheker durch Uebung anzueignen verpflichtet ist, damit, wenn er aufgefordert werden sollte, in einem muthmasslichen Vergiftungsfalle den Thatbestand zu ermitteln, mittelbar sein „Schuldig“ oder „Nichtschuldig“ auszusprechen, er seiner gewonnenen Geschicklichkeit vertrauen, mit völliger Entschiedenheit den Thatbestand ermitteln, und ein bestimmtes entscheidendes Gutachten mit völliger Gewissensruhe abgeben könne; denn mit demselben Rechte, mit welchem Schutz für die Unschuld und entschiedene Vernichtung eines ungegründeten Verdachts verlangt wird, mit demselben Rechte fordern Staat und Gesellschaft Enthüllung des Verbrechens und Bestrafung desjenigen, der ein solches Verbrechen begangen oder wenigstens verschuldet hat; beides aber hängt von dem Resultate der chemischen Untersuchung ab, zu deren kunstgemässen Ausführung der Apotheker gerüstet und vorbereitet sein muss. Hierzu können nun verschiedene Verfahrungsweisen benutzt werden, die hier nach einander erörtert werden sollen, die sämmtlich zum sichern Ziele führen, wenn der Arbeiter sich die gehörige Sicherheit in der Ausführung angeeignet hat, so dass dies nochmals als ein Hauptforderniss bei Uebernahme einer gerichtlichen Untersuchung hervorgehoben werden muss, indem Jeder geneigt sein wird zuzugestehen, dass, wenn eine selbst leichter ausführbare und mehr Sicherheit gewährende Methode in den Händen eines ungeschick-

ten Arbeiters kein Resultat giebt, der geschickte und geübte Experimentator einer selbst weniger vortheilhaften Methode sich mit dem entschiedensten Erfolge bedienen kann.

Die älteste zweckmässige Methode zur Ausmittlung des in organischen Substanzen enthaltenen weissen Arsens ist die von VALENTIN ROSE angegebene. Man zerschneidet den Magen u. s. w. und kocht mit destillirtem Wasser, dem man einige Drachmen Aetzkali zugesetzt hat, in einer Porzellanschale über der Weingeistlampe, wodurch nicht allein die arsenige Säure, sondern auch grösstentheils die organischen Substanzen aufgelöst werden. Die gewöhnlich schleimige Auflösung wird durch Leinwand geseiht, die alkalische Lauge mit Salpetersäure versetzt, in einem Glaskolben über der Weingeistlampe bis zum Kochen erhitzt, nöthigenfalls Salpetersäure zugesetzt, und damit so lange fortgeföhren, bis die saure Auflösung hellgelb geworden ist. Die helle, klare Auflösung wird filtrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlenaurer Kalilösung beinahe, jedoch nicht völlig neutralisirt, zur völligen Austreibung der Kohlensäure erhitzt, nöthigenfalls nochmals filtrirt, und mit Kalkwasser im Ueberschusse versetzt, so dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Bald scheidet ein flockiger Niederschlag aus, welchen man absetzen lässt, auf einem Filtrum sammelt, auswäscht und trocknet. Das Neutralisiren der sauren Flüssigkeit darf nicht mit Ammoniak, sondern muss mit Kali bewirkt werden, weil die arsenigsaurer Kalkerde in Ammoniaksalzen auflöslich ist. Eine Fällung wird durch Kalkwasser immer bewirkt, wenn auch keine arsenige Säure zugegen ist; denn, da alle thierische Substanzen phosphorsaure Salze enthalten, so bildet sich auf den Zusatz von Kalkwasser schwerlösliche phosphorsaure Kalkerde, auch gehen die von der Salpetersäure nicht zerstörten organischen Substanzen mit der Kalkerde eine unlösliche Verbindung ein, welche beide als Niederschlag ausscheiden. Der durch Kalkwasser hervorgebrachte Niederschlag kann demnach nicht einmal eine Vermuthung auf Arsenik begründen, und nur die Reductionsprobe kann darüber entscheiden, ob der Niederschlag arsenigsaurer Kalkerde enthielt oder nicht. Ich halte es daher für besser, die etwa in der Flüssigkeit vorhandene arsenige Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsen niederzuschlagen. Zu diesem Ende wird die in der Flüssigkeit vorhandene freie Salpetersäure, um die zersetzende Wirkung derselben auf das Schwefelwasserstoffgas zu verhüten, am besten völlig mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die vielleicht etwas alkalisch gewordene Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wieder filtrirt, und in die klare Flüssigkeit langsam ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet. Auch hier erhält man aus Flüssigkeiten, die durch Kochen organischer Substanzen mit Aetzkallilauge erhalten worden sind, fast immer einen aus organischen Theilchen bestehenden Niederschlag, der aber von dem gelben Schwefelarsen sich sowohl durch eine bräunliche Farbe wie durch geringere specifische Schwere unterscheidet, so dass, wenn beide Niederschläge aus einer und derselben Flüssigkeit ausscheiden, das specifisch schwerere Schwefelarsen die durch gelbe Farbe deutlich unterschiedene untere Schicht des Niederschlags bildet, von der sich die bräunliche leichtere Schicht auf mechanische Weise durch vorsichtiges Schlämmen meistens gut absondern lässt. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Wenn die Menge desselben so gering sein sollte, dass die Absonderung des Schwefelarsens von dem Filtrum sich nicht gut würde bewerkstelligen lassen, so tröpfelt man auf das noch feuchte Filtrum Aetzammoniak, welches das Schwefelarsen auflöst, und mit durch das Filtrum nimmt, so dass diese Auflösung in einem Uhrgläschen aufgefangen, abgedampft und das dann rückständige Schwefelarsen leicht gewonnen werden kann. Ueber die chemische Beschaffenheit des Niederschlags,

ob er nämlich Schwefelarsen sei oder nicht, kann nur allein die Reductionsprobe entscheiden.

BUCHNER und PETTENKOFER haben empfohlen, die organischen Substanzen durch Gerbesäure auszuscheiden. Hierzu wird die durch Kochen der organischen Substanzen mit Aetzkallilauge in einer Porzellanschale erhaltene Auflösung noch warm durch feine Leinwand gegossen, und die durchgelaufene Flüssigkeit mit vorher auf Arsenikgehalt geprüfter Salzsäure übersättigt, wobei der grösste Theil der animalischen Substanz ausgeschieden wird, die arsenige Säure aber in der Auflösung bleibt. Die nochmals colirte Flüssigkeit wird unter Umrühren durch Abdampfen auf ein geringeres Volumen gebracht, und es ist nicht zu befürchten, dass sich hierbei Chlorarsen verflüchtigen könne. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt, und mit concentrirter wässriger Gerbesäurelösung versetzt, wodurch beinahe Alles gefällt wird, was sonst in dem (weiter unten zu erwähnenden) MARSH'schen Apparate Schäumen bewirken würde. Die von dem Niederschlage klar und fast farblos abfiltrirte Flüssigkeit wird mit trockenem Aetzkali versetzt bis zur schwach alkalischen Reaction, wodurch noch ein Theil der in Salzsäure auflöselichen Gerbestoffverbindungen und Gerbestoffkali ausgeschieden werden. Die jetzt abfiltrirte Flüssigkeit ist meistens wasserklar, bisweilen etwas grünlich oder violett, welche Farben aber nach Zusatz einer Säure meist gänzlich verschwinden, und kann nun zum MARSH'schen Apparate benutzt werden. Diese Methode hat jedoch mancherlei Unbequemlichkeiten; sie ist etwas weitläufig, wegen des vielen Filtrirens zeitraubend, und erfordert besonders die Vorsicht, dass man der sauren gerbesäurehaltigen Flüssigkeit nach und nach nur so viel Aetzkali zusetzt, um eben alkalische Reaction zu zeigen; denn nur das neutrale gerbesäure Kali ist in Wasser schwer löslich, nicht aber das basische, so dass also diese leicht lösliche Verbindung in der Flüssigkeit bleibt, wenn man mehr Aetzkali zugesetzt hat, als eben nöthig war, was sich durch dunklere Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Eine solche Flüssigkeit schäumt aber, und ist für den MARSH'schen Apparat unbrauchbar.

PRESENIUS und BABO (Annal. der Chem. u. Pharm. 1844. XLIX. 287) geben, um aus organischen arsenikhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen aller Arsenik enthalten ist, und die sich zur weitem Untersuchung eignen, zu erhalten, der anfänglichen Anwendung des Chlors vor allen andern Methoden den Vorzug, wobei es gleichgültig ist, ob man das Chlor als Gasstrom einströmen, oder in der Flüssigkeit sich entwickeln lässt. Sie sind jedoch durch vielfache Versuche zu der Ueberzeugung gekommen, dass ein Erhitzen der organischen Materie mit einem dem der in dem Gemenge enthaltenen festen Substanz etwa gleichen oder etwas grösseren Gewichte concentrirter Salzsäure und so viel Wasser, dass die Masse die Form eines dünnen Breies bekommt, im Wasserbade unter allmählichem Zusetzen von kleinen Mengen krystallisirten chloresäuren Kali's, bei grösserer Einfachheit der Operation, unter allen Umständen die hellsten Flüssigkeiten liefert. In allen Fällen werden farblose oder schwach weingelbe, vollkommen klare und dünne Flüssigkeiten erhalten, welche sich von dem weissen und völlig zerstörten Rückstande überaus leicht und schnell abfiltriren lassen. Die Flüssigkeit muss dann noch im Wasserbade so lange erhitzt werden, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, worauf langsam ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet wird, welches die Verfasser als das sicherste Reagens empfehlen. Nach Verstüchtigung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases durch Hinstellen an die Luft bei gelinder Wärme scheidet ein gelblichweisser oder mehr oder weniger grauer Niederschlag aus, wegen der noch in der Flüssigkeit vorhanden gewesenen und jetzt gleichfalls gefallenen organischen Substanzen. Diese Methode führt eben so vollständig zum Ziele, wenn

nicht arsenige Säure, sondern Schwefelarsen, Auripigment, in dem organischen Gemenge enthalten war, denn dasselbe wird vollständig zersetzt, alles Arsen ausgezogen und in die Auflösung gebracht.

Zur Ausscheidung des Arsens ziehen die Verf. die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases selbst der MARSH'schen Methode vor, weil alles Arsen, wenn gleich mit organischen Materien verunreinigt, ausgeschieden und selbst quantitativ bestimmt werden kann. Das Schwefelwasserstoffgas muss aber, da die arsenige Säure wenigstens grösstentheils in Arsensäure umgebildet worden, längere Zeit hindurch, bis 12 Stunden lang, durch die Flüssigkeit geleitet werden, was man aber sehr abkürzen kann, wenn man, wie bereits bei den Reagentien angegeben worden ist, vorher die Arsensäure durch Behandlung mit schwelliger Säure in arsenige Säure zurückverwandelt.

Wenn eine wirkliche gerichtliche Untersuchung vorgenommen werden soll, so rathen die Verf. an, nur den dritten Theil der gegebenen Substanzen, nachdem sie zerkleinert worden sind, auf die eben angegebene Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln. Die abfiltrirte Flüssigkeit wie die Waschwässer werden bis auf etwa ein Pfund eingeengt, wobei die hellgelbe Farbe meistens bräunlich wird, worauf man eine gesättigte Auflösung von schwelliger Säure in Wasser so lange zusetzt, bis der Geruch der letzteren bemerkbar bleibt, erhitzt wieder etwa eine Stunde lang, bis der Ueberschuss vollständig verjagt ist. In diese sehr saure Flüssigkeit leitet man nun etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammoniak nach und stellt das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas mit Fliesspapier leicht bedeckt an einen mässig warmen Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist. Das ausgeschiedene Schwefelarsen ist jedoch mit organischer Materie verunreinigt. Um diese zu zerstören, wird es mit dem Filtrum, nach dem Auswaschen und Trocknen, mit rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt, bis Alles befeuchtet ist, und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Zu dem Rückstande fügt man reine concentrirte Schwefelsäure hinzu bis zur gleichmässigen Befeuchtung, erhitzt dann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade und zuletzt bei allmählig bis zu $150^{\circ}\text{C.} = 420^{\circ}\text{R.}$ gesteigerter Hitze im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Diese behandelt man mit 10 bis 20 Th. destillirten Wassers und die filtrirte Auflösung wie vorhin mit Schwefelwasserstoffgas. Von dem ausgewaschenen, noch feuchten Filtrum wird das Schwefelarsen durch verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit aufgenommen, wogegen Blei, Wismuth, Kupfer als ungelöste Schwefelmetalle zurückbleiben, Blei, Zinn und Quecksilber ausserdem noch in dem verkohlten Rückstande enthalten sein können. Die ammoniakalische Auflösung lässt nach dem Abdampfen das Schwefelarsen rein zurück. Bei $400^{\circ}\text{C.} = 80^{\circ}\text{R.}$ getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt, entsprechen 1000 Th. desselben 609 Th. metallischen Arsens oder 803 Th. arseniger Säure. Aus dem Schwefelarsen wird metallisches Arsen dargestellt.

Die Methode, Flüssigkeiten, welche gefärbte organische Substanzen enthalten, mit Chlorgas zu behandeln, oder, was im Allgemeinen besser ist, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zu kochen, ist in vielen Fällen anwendbar; jedoch werden die organischen Substanzen selten so vollständig zerstört, dass die mehr oder weniger langsam durch ein Filtrum gehende Flüssigkeit zur Reduction im MARSH'schen Apparate brauchbar wäre, und das durch Schwefelwasserstoffgas daraus gefällte Schwefelarsen nicht mit mehr oder weniger organischer Substanz verunreinigt wäre, wodurch die Darstellung des metallischen Arsens aus demselben erschwert wird.

ORFILA empfahl zuerst die getrocknete organische Substanz in einer Schale

mit 2 bis 3 Th. Salpetersäure zu übergießen und zu erwärmen. Es löst sich anfangs unter Gasentwicklung Alles auf, und wenn die Flüssigkeit orangegegelb geworden ist, beginnt am Rande die Verkohlung. Man fährt fort zu erwärmen, bis sich ein sehr dicker Rauch zeigt, welcher meist die gleichzeitige Bildung einer voluminösen Kohle in der Mitte der Schale zu sehen verhindert. Man muss die Verkohlung weder so energisch betreiben, dass Flamme entsteht, noch so langsam führen, dass sich ein brenzlicher Geruch entwickelt; in beiden Fällen geht zu viel Arsen verloren. Der rechte Grad ist, wenn die Verkohlung schnell und mit viel Rauch, aber ohne Flamme geschieht. Man lässt nun erkalten, nimmt die kohlige Masse heraus, pulverisirt sie in einem Porzellanmörser und kocht das Pulver 20 bis 25 Minuten lang mit Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann zur Darstellung des metallischen Arsens benutzt.

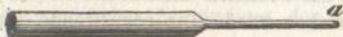
DANGER und FLANDIN haben diese Methode nach ORFILA folgendermassen verbessert. Man vermischt die getrocknete organische Substanz in einer Porzellanschale mit $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzt dann allmählig, bis schwefelsaure Dämpfe erscheinen; die Masse löst sich auf, verkohlt sich während des Abdampfens, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, ohne alle Aufblähung. Man erhitzt, bis der Rückstand zerreiblich ist, lässt ihn in der Schale erkalten und fügt etwas concentrirte Salpetersäure oder Königswasser mit Salpetersäureüberschuss hinzu, dampft wieder zur Trockne ab, kocht mit Wasser aus und erhält nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, die alle arsenige Säure oder Arsensäure enthält, welche im MARSH'schen Apparate nicht schäumt.

Diese Methode, die organische Substanz durch Schwefelsäure und Salpetersäure zu zerstören und zu verkohlen, lässt sich in einer Porzellanschale, die im Sandbade allmählig steigend erhitzt wird, sehr gut und sicher bewirken, so dass fast gar kein oder doch nur sehr wenig durch die Kohle reducirtes Arsen verflüchtigt wird, welches sich sogleich durch den knoblauchartigen Geruch zu erkennen giebt und dadurch mahnt, die Schale sofort aus dem Sandbade zu nehmen; auch ist die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man gut operirt hat, für den MARSH'schen Apparat brauchbar. Ich gebe indessen doch der gleichfalls von ORFILA vorgeschlagenen Methode, die organische Substanz mit Salpeter zu mengen und in einem rothglühenden Tiegel zu verpuffen, und zwar für alle Fälle den Vorzug, indem das Arsen, in welcher Verbindung dasselbe auch in der organischen Substanz enthalten sein möge, als arsenige Säure oder als Schwefelarsen, durch das Verpuffen mit Salpeter zu Arsensäure oxydirt, diese aber von dem Kali des Salpeters gebunden und zurückgehalten, und die organische Substanz zugleich, wenn Salpeter in hinreichender Menge zugemischt worden war, bis auf die letzte Spur zerstört wird, so dass man beim Uebergießen mit Wasser eine völlig farblose Salzauflösung erhält. Diese Verfahrungsweise, die sich in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen lässt, gewährt so vollständige Sicherheit, dass sie auch dem Weniggeübten nicht gut misslingen kann, wie mich vielfache Erfahrungen bei den analytischen Uebungen junger Pharmaceuten gelehrt haben. Man verfare also folgendermassen:

Es wird die zu untersuchende thierische Substanz in ganz kleine Stückchen zerschnitten, mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Aetzkali, dem Doppelten ihres Gewichts reinen Salpeters und dem 4 bis 7fachen ihres Gewichts destillirten Wassers gemengt und in einer Porzellanschale im Sandbade bei $+ 64^{\circ}$ bis 72° R. erhitzt, bis die Masse dick geworden ist, worauf man sie unter stetem Umrühren bis zur Trockne abraucht. Die Masse wird dann in einen dunkel rothglühenden Porzellantiegel nach und nach eingetragen und verpufft. Sollte die Salzmasse nicht ganz weiss sein, so muss noch mehr Salpeter zugesetzt werden,

bis durch Glühen alle Kohle zerstört ist. Die völlig weisse Salzmasse wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange gekocht, bis auf den Zusatz von frischer Schwefelsäure sich keine rothen Dämpfe mehr daraus entwickeln. Dieses ist deswegen nöthig, weil in der Salzmasse immer etwas salpetrigsaures Kali enthalten ist, welches durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt und aus dem die salpetrige Säure verjagt werden muss, weil dieser sonst durch den Wasserstoff im *MARSH'schen* Apparate Sauerstoff entzogen werden würde, wodurch Knallgas entsteht und der Apparat zerschmettert wird. Die freie Schwefelsäure enthaltende Masse wird in Wasser aufgelöst und zur Darstellung des metallischen Arsens benutzt.

Der Zweck aller dieser Vorarbeiten ist und bleibt immer die Darstellung des metallischen Arsens; nur wenn diese gelingt, ist ein vollständiger Beweis von dem Vorhandensein des Giftes gegeben worden, und hierauf muss also die grösste Sorgfalt verwendet werden. Wenn der Arsenik in Substanz vorliegt, oder es gelungen ist, aus den organischen Substanzen oder von der innern Haut des Magens einige wenige Körner von dem gepulverten Arsenik des Handels abzusondern, so reicht eine kaum wägbare Menge desselben zur Darstellung des metallischen Arsens hin, indem man folgendermassen verfährt. Man bringt ein paar Körnchen des weissen Arsens in das zugeschmolzene Ende *a* einer sogenannten Reductionsröhre, lässt darauf einen oder zwei Splitter



gut und frisch ausgeglühter Kohle fallen, bringt zuerst den Theil der schräg gehaltenen Röhre, in welchem die Kohle liegt, in die Flamme einer kleinen Weingeistlampe, so dass die Kohle roth glüht, und hierauf auch den Theil *a* der Reductionsröhre, in welchem der Arsenik liegt, welcher sogleich in Dämpfe verwandelt und während des Herüberstreichens über die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsen setzt sich in der schmalen Röhre gleich da an, wo sie aus der Flamme tritt, und bildet einen dunkel metallischen Ring, welcher durch gelinde Erhitzung weiter vorgetrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er beinahe silberweiss, metallisch glänzend und spiegelnd wird. Zugleich wird der knoblauchartige Geruch an der Oeffnung der Röhre mehr oder weniger bemerklich, der sich aufs Deutlichste zu erkennen giebt, wenn man die Röhre vor der Stelle, wo das Metall sitzt, abschneidet, sie erhitzt und dann in einigem Abstände die Nase darüber hält. Dieser eigenthümliche Geruch ist ein so empfindliches Reagens, dass man ihn beim Verbrennen von Papier erkennt, welches mit arsenikhaltiger Smalte gebläut ist.

Ist kein Arsenik in Substanz vorhanden, wohl aber arsenigsaure oder arsensaure Kalkerde bei der Untersuchung erhalten worden, so wird sie scharf getrocknet, um möglichst vollständig alle Feuchtigkeit zu verjagen, in einem erwärmten Mörser mit etwas frisch geglühter Kohle zusammengerieben und die Mischung in eine an dem einen Ende ausgezogene und mit einer kleinen Kugel versehene Glasröhre gebracht, so dass sie in *a* zu liegen kommt. Die schräg gehaltene Röhre wird zuerst gelind zur Verjagung des letzten Restes von Feuch-



tigkeit aus dem Gemische und zur Zerstörung der in dem Niederschlage enthaltenen organischen Substanzen von oben nach unten zu erhitzt, und hierauf wird der Boden in die Weingeistflamme gebracht, welche man nöthigenfalls durch das Löthrohr verstärkt. Die Säuren des Arsens werden reducirt und das

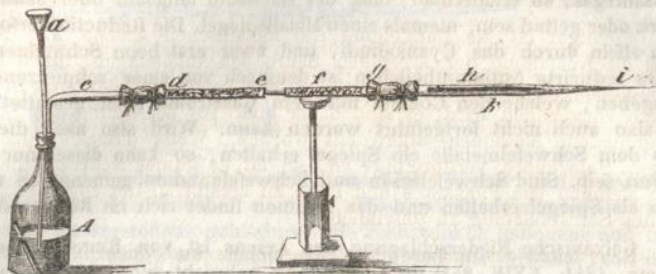
Metall sammelt sich an den kalten Wänden der schräg gehaltenen Röhre, wo es über eine so geringe Fläche vertheilt ist, dass auch die geringste Menge erkannt werden kann. Durch einen geringen Zusatz von Borsäure wird die Reduction sehr befördert.

Wichtiger ist die Darstellung des metallischen Arsens aus Schwefelarsen, weil die Ausfällung der arsenigen Säure aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, wie oben erwähnt, von vielen Chemikern jeder andern Verfahrungsweise vorgezogen wird; es sind daher auch zur Zersetzung des Schwefelarsens verschiedene Methoden angewandt worden. Wenn dasselbe noch mit organischen Substanzen verunreinigt ist, so ist es immer sicherer, diese erst nach der Methode von FRESSENIUS und BABO zu zerstören, um zur Reduction ein ganz reines Schwefelarsen zu gewinnen.

Sehr leicht ausführbare, zugleich sichere und daher sehr zu empfehlende Methoden sind folgende: Das Schwefelarsen wird mit oxalsaurer Kalkerde, beide im scharf getrockneten Zustande, in einem erwärmten Mörser zusammengerieben und in das mit einer Kugel versehene Reductionsröhrchen geschüttet, und noch etwas von dem Kalksalze darauf gegeben. Beim Erhitzen der Kugel in der Weingeistlampe legt sich gewöhnlich ein ganz geringer Anflug von unzersetztem verflüchtigtem Schwefelarsen an die Wandungen der kleinen Röhre an, dann aber folgt sogleich das reducirte metallische Arsen, welches zur spiegelnden Masse zusammengetrieben wird. Die reducirende Eigenschaft der oxalsauren Kalkerde beruht darauf, dass die Oxalsäure, C^2O^3 , beim Glühen zerfällt in Kohlensäure, CO^2 , und in Kohlenoxydgas, CO , welches letztere der Kalkerde den Sauerstoff entzieht und dadurch zu Kohlensäure wird, durch deren gasförmiges Entweichen daher hier immer ein Aufbrausen entsteht; das reducirte Calcium bildet mit dem Schwefel des Schwefelarsens Schwefelcalcium, welches zurückbleibt, wogegen das Arsen verflüchtigt wird. Nach BERZELIUS tränkt man eine lockere Kohle mit einer Lauge von kohlen-saurem Natron, trocknet dieselbe und glüht sie gelinde in einem bedeckten Tiegel. Man reibt sie in einem erwärmten Mörser mit dem Schwefelarsen zusammen, bringt das Gemenge in die Reductionsröhre und erhitzt diese über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge; die Röhre muss auf einem Triangel liegen, weil sie erweicht.

Eine andere, zuerst von BERZELIUS angegebene, dann von DUFLOS und HIRSCH (Das Arsenik. Breslau 1842) u. A. empfohlene Methode beruht auf der reducirenden Wirkung des Wasserstoffgases, welches aber selbst frei von Arsen und völlig trocken sein muss, weil die Gegenwart von Wasser verhindert, dass sich die Arsentheilchen zu einem fest anliegenden, glänzenden Spiegel vereinigen, ja in grösserer Menge etwas davon mit sich fortführen können. Man trocknet das Gas dadurch, dass man es vorher durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr gehen lässt. Da aber die Materialien, deren man sich zur Entwicklung des Wasserstoffgases bedient, Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, Arsenik enthalten können, und in diesem Falle ein Wasserstoffgas geben würden, welches mit Arsenwasserstoffgas verunreinigt, durch dessen Zersetzung in der Hitze an und für sich ein Arsenspiegel erhalten werden müsste, so hat man vorher das entwickelte Wasserstoffgas durch Quecksilberchlorid auf seine Reinheit zu prüfen und es auch davon zu befreien, indem man vor dem Chlorcalciumrohre noch ein anderes Rohr einschaltet, welches mit Baumwolle lose angefüllt ist, die mit einer verdünnten Quecksilberchloridlösung getränkt worden. Mit dem Chlorcalciumrohre wird eine etwa 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogene Röhre verbunden, in welche ein Glassplitter eingeschoben worden, auf welchen man das mit überschüssigem

kohlensauren Natron, oder nach DUFLOS und HIRSCH mit verkohltem Weinstein und wenig Wasser oder Alkohol gemischte Schwefelarsen gestrichen hat.



A ist die Gasentwicklungsflasche, welche ein Stück Zink und Wasser enthält. Sie ist durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen, in welchen der in die Flüssigkeit hineinreichende lange Trichter *a* und die rechtwinkelig gebogene Röhre *bc* luftdicht eingefügt sind, *de* ist die mit Baumwolle, die mit Sublimatsolution getränkt worden, lose gefüllte, *fg* die das Chlorcalcium enthaltende, und endlich *hi* die in eine Spitze ausgezogene, den Glassplitter *k* einschliessende Röhre. Die luftdichte Verbindung der Röhren geschieht durch Caoutchouc oder vermittelst Kork.

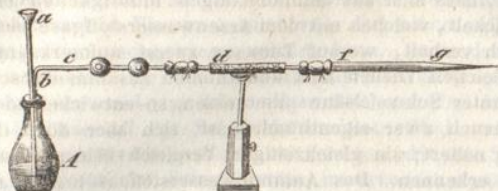
Sobald der Apparat zusammengesetzt ist, giesst man durch den langen Trichter *a* Säure in die Flasche und lässt das sich entwickelnde Gas längere Zeit ausströmen, bis man sicher ist, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist und man nicht mehr zu besorgen hat, dass durch Erhitzen der Röhre eine Explosion und Zertrümmerung des Apparats erfolgen könne. Dann trocknet man zuerst in geringer Hitze das auf dem Glassplitter aufgestrichene Gemenge allmählig aus, und steigert dann durch vergrößerte Flamme der Weingeistlampe die Hitze vorsichtig, aber schnell bis zum Schmelzen des Gemenges, wobei das entstandene arsenchwefelige Schwefelnatrium durch das darüber hinströmende Wasserstoffgas sich so zersetzt, dass wasserstoffschwefeliges Schwefelnatrium gebildet und metallisches Arsen verflüchtigt, welches sich an den kalten Wandungen der Glasröhre absetzt und in den verengerten Theil der Röhre getrieben wird, wo es ein spiegelndes Ansehen erhält.

FRESENIUS und BABO haben als sicherste Methode zur Reduction des Schwefelarsens folgende empfohlen: Man mengt das Schwefelarsen mit etwa 12 Th. eines aus 3 Th. kohlensauren Natrons und 4 Th. Cyankalium (nach LIEBIG'S Methode dargestellt, siehe *Kalium cyanatum* unter den Reagentien) bestehenden Gemenges, und erhitzt diese Mischung in einer Glasröhre in einem ganz langsamen Strome von Kohlensäuregas. Hierbei wird alles Arsen reducirt und verflüchtigt, der Rückstand enthält Schwefelcyankalium und cyansaures Kali, aber, wenn das Erhitzen lange genug fortgesetzt worden, keine Spur mehr von Arsen. Zugleich ist eine Verwechslung des erhaltenen Arsenspiegels mit einem Antimonspiegel unmöglich, denn Schwefelnatrium liefert, wie Versuche gelehrt haben, unter den genannten Umständen schlechterdings keinen Metallspiegel. Wird metallisches Antimon in einem Strome von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas erhitzt, so erhält man, wie vom Arsen, zwar einen deutlichen Metallspiegel, aber wegen der geringern Flüchtigkeit des Antimons müssen Hitze und Gasstrom stärker sein. Ebenso erhält man einen Metallspiegel, wenn ein Gemenge von Schwefelantimon mit Soda und Cyankalium in einem Strome von

Wasserstoffgas erhitzt wird, denn das Wasserstoffgas bewirkt die Reduction früher als das Cyankalium, und ein Theil des Antimons verflüchtigt sich in seinem Strome. Erhitzt man aber ein solches Gemenge in einem Strome von Kohlenensäuregas, so erhält man, mag der Gasstrom langsam oder schnell, die Hitze stark oder gelind sein, niemals einen Metallspiegel. Die Reduction erfolgt hier nämlich allein durch das Cyankalium, und zwar erst beim Schmelzen der Masse; jedes reducirte Antimontheilchen ist demnach von einer schmelzenden Schlacke umgeben, welche den Contact mit dem Gasstrome nicht gestattet, durch den es also auch nicht fortgeführt werden kann. Wird also nach dieser Methode aus dem Schwefelmetalle ein Spiegel erhalten, so kann dieser nur metallisches Arsen sein. Sind Schwefelarsen und Schwefelantimon gemengt, so wird das Arsen als Spiegel erhalten und das Antimon findet sich im Rückstande.

Galvanische Niederschlagung des Arsens ist von REINSCH (Journ. f. prakt. Chem. 1844. XXIV. 244) in Anwendung gebracht worden. Die arsenikhaltige, mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird mit einem Kupferbleche gekocht, wobei sich das Arsen metallisch auf demselben niederschlägt. Das Kupfer überzieht sich mit einer metallischen Haut, die, wenn noch länger bis zum Kochen erhitzt wird, schwarz wird, wobei jedoch gewöhnlich unter der schwarzen Haut noch ein glänzender metallischer Ueberzug bleibt. Das Kupferblech wird am besten vorher mit etwas Salpetersäure bestrichen, mit Wasser abgewaschen und mit Löschpapier gerieben, um ihm eine recht blanke Oberfläche zu geben. Die Ausscheidung des metallischen Arsens erfolgt schnell, sobald die saure Flüssigkeit erwärmt wird. Um zu sehen, ob alles Arsenik aus der Flüssigkeit entfernt worden, ist es nöthig, ein frisches Kupferblech hineinzubringen. Nach dieser Methode wird in der That ein selbst ausserordentlich geringer Arsenikgehalt auf dem Kupferbleche angezeigt, und auch CHRISTISON (BUCHN. Repert. 1844. XXXV. 421) spricht sich dahin aus, dass diese Methode nichts zu wünschen übrig lasse, indem man noch $\frac{1}{250000}$ Arsen mit voller Sicherheit darstellen könne. Indessen muss auf diejenigen Metalle Rücksicht genommen werden, die ebenfalls durch Kupfer regulinisch gefällt werden, wie Antimon, Wismuth, Zinn, Quecksilber. Um sich also darüber Gewissheit zu verschaffen, dass der Niederschlag wirklich Arsen sei, muss man denselben vom Kupfer abschaben und in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzen, wobei das Arsen als arsenige Säure sublimirt wird, die man unterm Mikroskope an ihrer Krystallform und in der wässrigen Auflösung an ihrem Verhalten gegen Reagentien und im MARSH'schen Apparate erkennt.

Wir kommen nun zu der von MARSH (BUCHN. Repert. 1837. IX. 220) angegebenen Methode, auf die wir in den übrigen Verfahrensweisen uns meistens veranlasst sehen zurückzugehen, weil sie an Einfachheit, Empfindlichkeit und Sicherheit alle übrigen Methoden übertrifft. Sie ist auf die beim Arsenwasserstoffgase angegebenen Eigenschaften desselben gegründet, bei gehemmtem Luftzutritte nur zu einem Theile zu verbrennen und durch Glühhitze zersetzt zu werden, so dass in beiden Fällen metallisches Arsen erhalten wird. Der hierzu dienende Apparat hat die gewöhnliche Zusammensetzung.



A ist die Entbindungsflasche, in welcher aus Zink, Wasser und Schwefelsäure, die man durch den Trichter *a* giesst, Wasserstoffgas entwickelt wird. Das entweichende Wasserstoffgas geht durch die rechtwinklig gebogene und mit zwei Kugeln versehene Röhre *bc*, damit sich in diesen der grösste Theil des mechanisch mit fortgerissenen Wassers absetzen könne, tritt darauf in die Glasröhre *de*, welche mit Stücken von Chlorcalcium angefüllt ist, um das Gas vollständig zu trocknen, und aus dieser in die Röhre *fg*, die in eine Spitze ausgezogen ist. Wenn dann durch das entwickelte Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben und keine Explosion mehr zu besorgen ist, so giesst man die auf Arsenik zu prüfende Flüssigkeit durch den Trichter *a* in die Entbindungsflasche und erhitzt durch eine Weingeistlampe die Röhre *fg* bis zum gelinden Rothglühen; enthielt die letztere eine auch noch so geringe Menge Arsenik, so wird sich bald an den kalten Wandungen der Glasröhre ein schwarzer Anflug von metallischem Arsen zeigen, der sich in dem engeren Theile der Röhre zu einem glänzenden Metallspiegel zusammentreiben lässt. Ebenso werden dunkle, metallisch glänzende Flecke auf einer Porzellanplatte erhalten, die man in kurzer Entfernung horizontal über das angezündete, mit mehr oder weniger hellblau gefärbter Flamme brennende Gas hält, wobei nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen aber, glänzende Flecke bildend, sich absetzt. Diese Proben sind so empfindlich, dass hier auch eine Spur von Arsenik nicht entgeht, und es ist daher unerlässliche Pflicht, das aus der Entbindungsflasche entweichende Wasserstoffgas, noch ehe die zu prüfende Flüssigkeit hinzugegossen worden ist, für sich allein den zersetzenden Wirkungen der Hitze auszusetzen und aufs Sorgfältigste zu prüfen. Sollten sich die Materialien zur Entwicklung des Wasserstoffgases nicht völlig arsenikfrei ausweisen, so muss die Röhre mit durch Sublimatlösung getränkter Baumwolle eingeschaltet werden, indessen bleibt es doch vorzuziehen, arsenikfreie Materialien anzuwenden; so darf z. B. Zink, welches einmal mit einer arsenikhaltigen Flüssigkeit in Berührung gewesen ist, nicht mehr zu diesem Versuche angewandt werden, denn es hat sich metallisches Arsen darauf niedergeschlagen. Die zur Entwicklung des Gases bestimmte Säure, möge diese Schwefelsäure oder Salzsäure sein, darf keine schweflige Säure enthalten, weil diese durch das Wasserstoffgas reducirt und dabei Schwefelwasserstoff gebildet wird, welches, wenn es in überschüssiger Menge vorhanden ist, allen Arsenik als Schwefelarsen niederschlagen, das in der Flüssigkeit zurückbleibt und angezündet auf der darüber gehaltenen Porzellanplatte gar keine oder gelbe Schwefelflecke geben wird, die aber auch unter Umständen aus gelbem und selbst rothem Schwefelarsen bestehen können. Die auf Arsenik zu prüfende Flüssigkeit muss frei von organischen Substanzen sein, weil sie sonst sehr schäumt und Theilchen der Flüssigkeit bis in die Zersetzungsröhre mit fortgerissen werden können, die dann beim Verkohlen eine Unsicherheit veranlassen, obgleich solche Flecke niemals metallischen Glanz erlangen.

Eine wichtigere Unsicherheit bei Anwendung der MARSN'schen Methode entsteht dadurch, dass sich aus antimonhaltigen Flüssigkeiten ein Antimonwasserstoffgas entwickelt, welches mit dem Arsenwasserstoffgase sich in vieler Hinsicht sehr ähnlich verhält, worauf THOMSON zuerst aufmerksam gemacht hat. Wird eine aus gleichen Theilen Zink und Antimon zusammengeschmolzene Legirung mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ein farbloses Gas, dessen Geruch zwar eigenthümlich ist, sich aber doch dem des Arsenwasserstoffgases nähert; ein gleichzeitiger Vergleich beider Gasarten lässt die Verschiedenheit erkennen. Das Antimonwasserstoffgas brennt mit einer hellleuchtenden grünlichen Flamme, wogegen die Farbe des Arsenwasserstoffgases hellblau ist. Lässt man das Antimonwasserstoffgas bei gehemtem Luftzutritte verbrennen, so erzeugen sich dem metallischen Arsen ganz ähnliche Flecke von metallischem Antimon, und wird das aus der Röhre ausströmende Gas durch Erhitzen derselben mittelst einer Weingeistlampe zersetzt, so legt sich auch hier an dem kälteren Theile der Röhre ein Anflug von metallischem Antimon an, der sich äusserlich von angeflogenen metallischen Arsen nicht unterscheiden lässt.

In der Wirklichkeit möchten wohl bei etwa vorkommenden Vergiftungen nicht leicht Arsen- und Antimonpräparate gleichzeitig vorkommen, da, um das Erbrechen bei Arsenikvergiftungen zu befördern, nicht metallische Mittel, wie Brechweinstein, sondern Ipecacuanha angewandt werden, indessen musste die Beantwortung der Frage, ob ein im MARSN'schen Apparate erhaltener metallischer Anflug Arsen oder Antimon sei, oder aus beiden zugleich bestehe, unbedenklich von der Chemie übernommen werden, und sie ist auf verschiedene Weise gegeben worden.

Zunächst ist zwar der metallische Anflug von beiden Metallen in der Röhre durch das äussere Ansehen nicht zu unterscheiden, aber eine grosse Verschiedenheit beider Metalle ist durch den verschiedenen Grad der Flüchtigkeit gegeben, indem das Arsen, während der Wasserstoffgasstrom noch durch die Röhre geht, unverändert mit der grössten Leichtigkeit durch die Flamme der Weingeistlampe von einer Stelle zur andern getrieben werden kann, während das Antimon bei diesem Hitzgrade fast feuerbeständig ist, so dass beide Metalle, wenn sie zusammen vorkommen sollten, durch Hitze allein von einander getrennt werden können. Aber auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen beide Metalle wesentliche Verschiedenheiten, an denen jedes derselben mit Bestimmtheit erkannt werden kann.

PETTENKOFER (BUCHN. Repert. 4842. XXVI. 289. XXVIII. 452) wandte zuerst das Schwefelwasserstoffgas an, um die beiden dadurch gebildeten Schwefelmetalle sowohl durch ihr äusseres Ansehen, als durch ihr Verhalten gegen Reagentien zu erkennen und zu unterscheiden. FRESENIUS (Annal. d. Chem. u. Pharm. 4842. XLIII. 364) hat dies weiter ausgeführt. Man leitet durch die Glasröhre, welche den Metallspiegel enthält, einen langsamen Strom, so dass es an der Spitze der Röhre ausströmend noch eben brennt, durch Chlorecalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas, erhitzt dann den Metallspiegel mit einer einfachen Weingeistlampe von Aussen nach Innen zu, also gegen die Richtung des Stromes, wodurch beide Metalle in Schwefelmetall verwandelt werden. Darauf führt man durch dieselbe Glasröhre einen mässig starken Strom trocknes Salzsäuregas, welches man geradezu erhält, wenn man in viel concentrirte Schwefelsäure etwas Kochsalz bringt und ganz gelinde erwärmt. Zwischen dem Gefässe, aus welchem sich das Gas entwickelt, und der Glasröhre mit den Schwefelmetallen bringt man eine kurze, weite, mit Baumwolle locker angefüllte Röhre an. Bestand der Metallspiegel nur aus Antimon, so verschwindet das Schwefelantimon augenblicklich, oder in wenigen Secunden, wenn der Anflug

etwas dicker war; es entsteht, neben entweichendem Schwefelwasserstoffgase, Chlorantimon, welches in dem Strome des Chlorwasserstoffsäuregases ausserordentlich flüchtig ist und in Wasser geleitet von demselben aufgenommen wird, wo es durch Reagentien nachgewiesen werden kann. Bestand der Metallspiegel nur aus Arsen und war also in der Röhre nur Schwefelarsen vorhanden, so bleibt Alles unverändert und das Salzsäuregas übt auch bei längerem Durchströmen keinen Einfluss auf das Schwefelarsen aus. Sind endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden gewesen, so verschwindet das Schwefelantimon aus der Röhre, während das Schwefelarsen unverändert zurückbleibt. Bläst man jetzt an der Glasröhre die ausgezogene Spitze zu und giesst etwas Aetzammoniakflüssigkeit hinein, so verschwindet der gelbe Anflug auf der Stelle, und durch Abdampfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase erhält man die ganze Menge des Schwefelarsens, welches zur nochmaligen Darstellung des metallischen Arsens benutzt werden kann. Diese allerdings grosse Sicherheit gewährende Methode beruht auf der bekannten Auflöslichkeit des Schwefelantimons und der Unauflöslichkeit des Schwefelarsens in Chlorwasserstoffsäure. Die Umwandlung des metallischen Anflugs in der Glasröhre in Schwefelmetalle erfordert allein einige Vorsicht und gehörige Regulirung der Weingeistflamme, damit sowohl von den Metallen als den Schwefelmetallen, und besonders von dem leicht flüchtigen Arsen und Schwefelarsen nicht zu viel aus der Röhre ausgetrieben und verflüchtigt werde; indessen ist es leicht, durch einige Uebung sich die gehörige Geschicklichkeit für diese Operation anzueignen.

Häufiger wendet man zur Erkennung und Unterscheidung beider Metalle ihre Verbindung mit Sauerstoff an. WACKENRODER (Pharm. Centralbl. 1842. 449) hat vorgeschlagen, durch Erhitzen der Glasröhre über der Weingeistlampe das in derselben enthaltene Metall zu oxydiren; die entstehende arsenige Säure bildet ein so ausgezeichnetes Sublimat, dass sie niemals mit Antimonoxyd oder einem andern hier möglicherweise sich bildenden Anfluge verwechselt werden kann. Wenn man die Glasröhre behutsam zerschlägt und die Splitter unter das zusammengesetzte Mikroskop bringt, so sind bei 200facher Vergrößerung die geringsten, kaum wahrnehmbaren Spuren von arseniger Säure als vollkommen ausgebildete, glasglänzende, durchsichtige reguläre Octaëder auf das Deutlichste zu erkennen, wogegen Antimonoxyd prismatisch krystallinisch oder bei grösserer Hitze sich geschmolzen und fast gar nicht krystallinisch zeigt. Diese Methode gewinnt sehr an Sicherheit, wenn man, was sich sehr leicht bewerkstelligen lässt, einen Strom von aus chlorsaurem Kali entwickeltem Sauerstoffgas durch die Röhre leitet, und sobald dieses so reichlich ausströmt, dass ein an die Mündung der Röhre gehaltener glimmender Holzspan entzündet wird, die Stelle der Röhre, wo der metallische Anflug sich angelegt hat, durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe erhitzt; die Oxydation der beiden Metalle erfolgt augenblicklich und ohne dass durch Verflüchtigung etwas verloren geht. Die hierbei entstandene arsenige Säure, unter dem Mikroskope an ihrer Krystallform erkennbar, wird vom Wasser leicht aufgelöst, wogegen das auf pyrochemischem Wege dargestellte Antimonoxyd in Wasser ganz unauflöslich ist. Wenn man daher die das weisse Metalloxyd enthaltende Glasröhre mit destillirtem Wasser abspült, so erhält man eine klare Auflösung, wenn das Oxyd arsenige Säure war, und ein Tropfen davon, auf einem Porzellanscherben mit einem Tropfen salpetersaurer Silberauflösung durch etwas Aetzammoniak in Verbindung gebracht, lässt sogleich die eigenthümliche gelbe Färbung entstehen, welche unter diesen Umständen als vollständig beweisend betrachtet werden muss, dass der ursprüngliche metallische Anflug Arsen gewesen sei. Erfolgte bei der Behandlung des weissen Oxyds in der Röhre mit destillirtem Wasser nicht völlige

Dieckmann's Pharmakop. 2. Aufl.

Auflösung, sondern bleibt ein weisses Pulver ungelöst, so kann das weisse Oxyd allein Antimonoxyd oder ein Gemenge von Antimonoxyd und arseniger Säure gewesen sein. Um dies zu entscheiden, bringt man das Fluidum auf ein kleines, vorher gut ausgewaschenes Filtrum, lässt abtropfen und wäscht mit etwas destillirtem Wasser nach. Die abgetropfte Flüssigkeit lässt, wenn der weisse Anflug in der Röhre allein aus Antimonoxyd bestanden hatte, nach dem Abdampfen in einem Uhrglase entweder gar keinen Rückstand, oder einen kaum wahrnehmbaren Ring, und mit destillirtem Wasser, Silbersolution und Aetzammoniak behandelt kann keine gelbe Färbung, d. h. keine Reaction auf Arsenik, hervorgebracht werden, was dagegen ohne alle Schwierigkeit und mit völliger Entschiedenheit gelingt, wenn bei dem Oxydationsprozesse aus dem metallischen Anfluge neben Antimonoxyd auch arsenige Säure gebildet worden war. In beiden Fällen ist das in Wasser unlösliche Antimonoxyd auf dem Filtrum zurückgeblieben. Um dieses nachzuweisen, erhitzt man in einem Probirgläschen etwas Salzsäure bis zum Kochen und giesst diese auf das vorher noch mit Wasser ausgewaschene Filtrum; das auf demselben abgelagerte Antimonoxyd wird von der kochenden Salzsäure leicht aufgelöst und in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff leicht nachgewiesen.

In den meisten Fällen, wenn überhaupt die chemische Beschaffenheit des metallischen Anflugs in der Röhre fraglich sein sollte, wird aber schon folgendes einfaches Verfahren genügen. Man schmelze die den metallischen Anflug enthaltende Glasröhre an dem ausgezogenen Ende mittelst des Löthrobes zu und tröpfe jetzt rauchende Salpetersäure hinein, so dass der Metallring ganz davon bedeckt wird. Bestand dieser aus Arsen, so löst sich Alles in kurzer Zeit vollkommen klar auf, und eine solche erhaltene klare Auflösung giebt den vollständigen Beweis, dass das in der Röhre angelegte Metall nur Arsen ohne alle Beimischung von Antimon war, denn wenn der Anflug Antimon war, oder neben Arsen auch Antimon enthielt, so tritt da, wo die Säure das Metall berührt, eine deutliche Trübung ein, die durch Senkung eines pulverförmigen Niederschlages sich immer weiter nach unten verbreitet, welcher sich endlich in dem untern Theile der Röhre ablagert, so dass die über demselben befindliche Flüssigkeit auch in diesem Falle völlig klar erscheint und arsenige Säure aufgelöst enthält, wenn der Metallring in der Röhre ein Gemenge von Arsen und Antimon gewesen war. Die arsenige Säure als solche zu erkennen und noch besonders durch Reagentien nachzuweisen, hat nicht die mindeste Schwierigkeit, wenn sie sich in der klaren Auflösung allein befindet, denn sie bleibt ganz rein zurück, wenn man die Auflösung in einem Uhrglase bis zur Trockne abdampfen lässt. Wenn aber die Auflösung der arsenigen Säure gleichzeitig durch Antimonoxyd getrübt ist, so lässt sich aus dem Rückstande von der abgedampften trüben Flüssigkeit durch Behandeln desselben mit destillirtem Wasser nicht vollständig die arsenige Säure von dem Antimonoxyde trennen, weil letzteres auf nassem Wege dargestellt nicht ganz unlöslich in Wasser ist; doch lässt sich das bei den auf pyrochemischem Wege dargestellten Oxyden angegebene Verfahren auch hier anwenden.

Die Oxydation des Metallspiegels kann auch sehr gut durch das vom Apotheker Bischoff empfohlene chlorichtsaure Natron bewirkt werden, welches man für den Augenblick des Gebrauchs durch Zusammenreiben von Chlorkalk mit kohlensaurem Natron unter Hinzufügung von wenig Wasser bereitet. Diese Salzlösung nimmt die Arsenflecke auf einer Porzellanplatte augenblicklich hinweg, wenn man einen Tropfen davon mit ihnen in Berührung bringt, wogegen Antimonflecke davon nicht angegriffen werden, wenn man sie auch einige Zeit damit in Berührung lässt; sie behalten ihren Umriss und Metallglanz unverändert. Ebenso

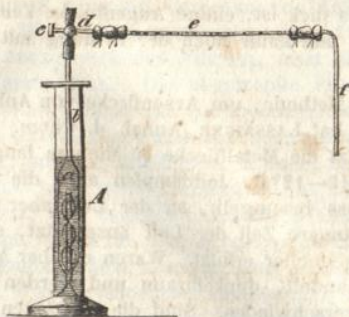
verhalten sich die Anflüge in der Glasröhre, jedoch erfordert dann auch der Arsenring, wenn er etwas dick ist, einige Augenblicke Zeit. Die Auflösung enthält arsenigsäures Natron und kann noch der Prüfung mit den Reagentien unterworfen werden.

Noch eine sehr gute Methode, um Arsenflecke von Antimonflecken auf Porzellan zu unterscheiden, hat LASSAIGNE (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1845. LVI. 363) angegeben. Man setzt die Metallflecke 10 Minuten lang bei einer Temperatur von $12,5-15^{\circ}\text{C.} = 10-12^{\circ}\text{R.}$ Joddämpfen aus; die Spiegel von metallischem Arsen werden blass braungelb, an der Luft aber in wenigen Minuten citrongelb; bleiben sie längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verschwinden sie, was in gelinder Wärme schneller erfolgt. Waren es aber Antimonflecke, so färben sie sich, ebenso behandelt, dunkelbraun und werden an der Luft orangefarben, ohne später zu verschwinden. Sind die aus Arsen entstandenen gelben Flecke an der Luft unsichtbar geworden, so treten sie, in gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, wieder mit citrongelber Farbe hervor, weil die aus dem Jodarsen an der feuchten Luft (neben Jodwasserstoffsäure) entstandene arsenige Säure in gelbes Schwefelarsen verwandelt wird. Dieses ist in Ammoniak auflöslich, die gelben Flecke werden daher hierdurch sogleich zum Verschwinden gebracht. Die Flecke von Jodantimon bleiben an der Luft sichtbar, gehen durch Schwefelwasserstoffwasser in orangefarbenes Schwefelantimon über und widerstehen dann längere Zeit der Einwirkung von verdünntem Ammoniak.

Sehr gut sind noch folgende Reactionen. Eine alkoholische Auflösung von Jod löst die Arsenflecke sogleich auf und liefert bei freiwilliger Verdampfung an der Luft einen citrongelben Fleck. Die Antimonflecke werden durch die Lösung nicht verändert, bei der freiwilligen Verdampfung an der Luft aber geht der schwarze Antimonfleck in orangerothes Jodantimon über. Diese Jodverbindung widersteht einer gelinden Wärme $30-40^{\circ}\text{C.} = 24-32^{\circ}\text{R.}$ und wird an der Luft selbst nach mehreren Tagen nur wenig verändert. Statt der alkoholischen Jodlösung lässt sich mit Vortheil eine jodhaltige Jodwasserstoffsäure benutzen.

Nicht zu empfehlen ist die Methode, das aus der Röhre austretende Gas in salpetersaure Silbersolution zu leiten, wodurch die Bestandtheile des Arsenwasserstoffgases oxydirt und Wasser und arsenige Säure gebildet werden, wobei das reducirte Silber ausscheidet; durch Antimonwasserstoffgas wird zwar auch das Silber reducirt, aber nur der Wasserstoff oxydirt und das Antimon scheidet mit dem reducirten Silber zugleich aus. WACKENRODER fand nämlich, als er das aus ziemlich gleichen Gewichtsmengen arsenichter Säure und Brechweinstein mit Zink und Schwefelsäure entwickelte Gasgemenge in verdünnte Silbersolution leitete und dann die farblose Flüssigkeit durch ein Filtrum von dem schwarzen Niederschlage absonderte, dass dieser ausgewaschene Niederschlag vor der reducirenden Löthrohrflamme, unter Hinterlassung eines Silberkorns, zwar einen starken Antimongeruch entwickelte, aber auch zugleich einen starken Arsengeruch erkennen liess.

Endlich muss noch der von der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen zu Berlin vereinfachte und verbesserte MARSH'sche Apparat (Archiv d. Pharm. 1843. XXXV. 111) beschrieben werden, der in dieser Form allen Anforderungen hinsichts der Sicherheit so völlig entspricht, dass er vor jeder andern Vorrichtung den Vorzug verdient.



a ist ein weites Glasrohr oder ein enger Glascylinder von $4\frac{1}{4}$ Zoll Weite und 10 Zoll Länge, von dickem Glase, an dem unteren Ende zu einer $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Oeffnung zusammengezogen, was indessen auch nicht gerade nothwendig ist. In dem obern ebenfalls zusammengezogenen Ende ist ein 2 Linien weites und 10 Zoll langes Glasrohr *b* festgelöthet, oder auch mittelst einer bleiernen Fassung darauf befestigt. An dem obern Ende dieses Rohres wird mittelst eines kurzen Caoutchoucrohres ein Hahn von Messing *c* luftdicht befestigt, welcher mit einem rechtwinklig ausgehenden kurzen Seitenrohre *d* versehen ist, an das ebenfalls mit Caoutchouc ein enges, 8 Zoll langes, gerades Glasrohr *e* luftdicht angebunden werden kann, an dessen zweites Ende ein anderes, im Winkel gebogenes und herabsteigendes Rohr *f* gebunden wird. In das Glasrohr *a* werden durch die untere Oeffnung ein oder einige Streifen von arsenfreiem Zink eingeschoben, die so lang sind, dass sie bis zu $\frac{2}{3}$ in das Rohr hinaufreichen und hier durch einen herumgewundenen Kupferdraht, dessen freie Enden etwas aus dem Rohre herausragen, so gehalten und getragen werden, dass sie in dieser Höhe bleiben. Dieses so vorgerichtete Glasrohr wird in einen Glascylinder *A* gesetzt, der einen unbedeutend weitem Durchmesser hat, als zur Aufnahme des Rohres *a* erforderlich ist, und welcher 16 bis 18 Zoll hoch ist. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auch die Säure rein und das aus dem angewandten Zink und der Säure entwickelte Wasserstoffgas völlig arsenfrei ist, giesst man die saure Flüssigkeit, welche auf Arsenik geprüft werden soll, in den Cylinder *A* bis zu der Höhe, dass sie, wenn das Rohr *a* damit gefüllt wird, ein oder zwei Linien über der Verbindung von *a* mit *b* steht. Dann wird der Hahn geöffnet, so dass die Flüssigkeit in das Rohr *a* hineindringt und dasselbe füllt. Das Zink wird nun aufgelöst und die Flüssigkeit durch die untere Oeffnung von *a* wieder zurück in den Cylinder *A* getrieben. Bildet sich dabei, wenn die zu prüfende Flüssigkeit organische Substanzen enthält, Schaum, so schüttelt man gelinde, so dass die Schaumblasen zusammenfallen. Während dem erhitzt man das Rohr *e* in der Mitte oder etwas näher nach dem Hahne bis zum Glühen, setzt dann das offene Ende des Rohres *f* in ein Wasser enthaltendes Becherglas und öffnet jetzt den Hahn so weit, dass das Gas in langsam auf einander folgenden Blasen aus dem Rohre *f* durch das Wasser heraustritt. Es darf nicht rascher heraustreten, wenn sich alles Arsen aus dem Gase bei dem Durchgange durch die glühende Stelle absetzen soll. Sobald das Rohr *a* wieder ganz mit der Flüssigkeit gefüllt ist, wird der Hahn zugeschraubt und nicht eher wieder geöffnet, als bis die Flüssigkeit wieder herausgetrieben worden ist. In dieser Art wird der Versuch so lange fortgesetzt, bis man glaubt, dass sich eine hinreichende Quantität von Arsen abgesetzt hat, um damit die erforderlichen Prüfungen anstellen zu können.

Um das Arsen allmählig anzusammeln, welches sich vor die glühende Stelle in dem Rohre angesetzt hat, rückt man die Flamme allmählig weiter, bis man mit der glühenden Stelle bis zur Mitte des Rohres gekommen ist, wo man dann alles Arsen in der Hälfte desselben hat, welche nach *f* hin liegt. Ist dann der Hahn zugeschraubt, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas gefüllt, und man kann durch Sublimation prüfen, ob der abgesetzte Körper die Flüchtigkeit des Arsens hat, oder ob er sich nicht in gelinder Hitze sublimirt, also erfahren, ob er reines Arsen ist, oder ob ihn fremde, weniger flüchtige Körper, z. B. Antimon, begleiten. Man treibt dann das Arsen so zusammen, dass man es an einer Stelle des Rohres angesammelt bekommt, gleichsam einen Ring im Innern des Rohres bildend. Nachdem das Rohr erkaltet ist, wird es herausgenommen und ein neues dafür eingesetzt, mit dem nach derselben Art verfahren wird, und auf diese Weise kann man in neuen Röhren das Arsen ansammeln, so lange die Flüssigkeit noch Gas giebt. Das abgenommene Glasrohr wird mit einer Feile nahe vor der Stelle abgeschnitten, wo das angesammelte Arsen sitzt, und mit diesem Ende in eine Probirröhre gesetzt, worin rauchende Salpetersäure enthalten ist, in welcher das Arsen mit Hülfe von Wärme aufgelöst wird. Die erhaltene Lösung wird dann auf einem Uhrglase bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure eingetrocknet. Die unter Mitwirkung der Wärme gebildete Arsensäure ist in Wasser löslich, Antimonoxyd oder Antimonsäure sind darin unlöslich. Die Arsensäure giebt, wenn man sie mit salpetersaurem Silberoxyde und etwas Ammoniak vorsichtig vermischt, einen ziegelrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyde. Das in einem andern Rohre angesammelte Arsen wird nicht angewandt, sondern das Rohr an beiden Enden zugeschmolzen und die also in dem Rohre hermetisch verwahrte Arsenprobe den Acten beigegeben. Ein drittes Rohr wird etwas weiter genommen, so dass, nachdem darin das Arsen gesammelt und das Wasserstoffgas darin gegen atmosphärische Luft ausgewechselt worden ist, das Arsen oxydirt und als arsenige Säure sublimirt werden kann, wo dann die gewöhnliche octaëdrische Form der sublimirten Krystalle unter dem Mikroskope erkannt werden kann. Ausserdem kann nachher die arsenige Säure mit Wasser herausgespült werden, um damit die bekannte Erkennungsprobe mit salpetersaurem Silberoxyde und Ammoniak anzustellen. Das Verhalten des Antimons ist, wie bekannt, bei dieser Prüfung ganz verschieden von dem des Arsens.

Der Vortheil dieses Apparats besteht darin, dass nichts von dem Arsenikgehalte verloren geht, indem man es in seiner Gewalt hat, den Durchgang des Gases durch das glühende Rohr beliebig langsam zu reguliren, und man die Gasentwicklung nach Belieben unterbrechen kann, wenn die Umstände einen Aufschub erforderlich machen, und dass man auch solche gegebene oder durch Auskochen von festen Theilen mit salzsäurehaltigem Wasser erhaltene Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, in den Apparat bringen kann, weil hier ein Uebersteigen derselben durch Schäumen in jedem Augenblicke durch Schliessung des Hahns vermieden werden kann, wobei es dann doch noch übrig bleibt, die ausgekochten Theile mit Salpeter zu verpuffen und nach der oben angegebenen Methode weiter zu verfahren.

Schliesslich ist nur noch zu erwähnen, dass bei gesundem Zustande des menschlichen Körpers sich weder in den flüssigen und weichen Theilen, noch in den Knochen, wie von den letzteren behauptet worden ist, Arsenik findet, dass dieser also dem Organismus zugeführt worden sein muss, wenn die Gegenwart desselben durch chemisches Verfahren nachgewiesen worden ist und man sich von der völligen Reinheit der angewandten Agentien vorher völlig überzeugt hat.

Asa foetida. Stinkender Asand.

(*Ferula Asa foetida* L. und vielleicht andere Arten von *Ferula*. Umbelliferae.)

Ein Gummiharz in bisweilen halbdurchscheinenden, aussen rosenfarbig-braunen, innen weisslichen, nachher ins Purpurrothe übergehenden Klumpen oder in meistens unter sich zusammengebackenen Körnern, von einem Fettglanze, unter den Fingern zähe werdend, von einem scharf-bitterlichen Geschmacke und knoblauchartigem Geruche. Es ist der verhärtete Saft, aus der verwundeten Wurzel der oben angegebenen (nach KÄMPFER) in Persien wachsenden Pflanze ausfliessend.

Asa foetida depurata. Gereinigter stinkender Asand.

Er werde aus dem stinkenden Asand bereitet und aufbewahrt wie das gereinigte Ammoniakum.

Ferula Asa foetida KÄMPF. Stinkasand - Seckenkraut.

Abbildung PLENCK 203. Pl. med. 293. G. u. v. SCHL. 216.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 2. Pentandria Digynia.

Ord. natural. Umbelliferae.

Der Stinkasand, Teufelsdreck, war seit langer Zeit her als Arzneimittel geschätzt, doch wusste man nichts Genaueres von der Pflanze, die ihn lieferte. KÄMPFER reiste im Jahre 1687 nach Persien, von wo nämlich der Asand bezogen wurde, und bestimmte die Pflanze.

Diese Pflanze wächst auf den Gebirgen der persischen Provinzen Chorasán und Laar.

Die Wurzel ist spindelförmig, der Pastinakwurzel ähnlich, bald einfach, bald ästig, mit einer dunkelschwarzen Rinde bedeckt, innen weiss. Die Blätter sämtlich an der Wurzel stehend, gestielt, dreifach dreizählig, einigermassen den Päonienblättern ähnlich. Aus der Mitte der Wurzelblätter erhebt sich ein nackter, walzenrunder, gestreifter, 5-6 Fuss hoher Stengel, mit häutigen Scheiden besetzt. Die blassgelben Blüten bilden grosse, 12- bis 20strahlige Dolden.

Die Wurzel enthält einen milchigen Saft, welcher ausgetrocknet den Asand liefert. Zur Gewinnung desselben wählt man die Wurzeln, welche wenigstens 4 Jahre alt und dicker als ein Arm sind. Der obere Theil solcher Wurzeln wird von der Erde befreit und die Wurzel dann oben quer durchgeschnitten. Der Milchsaft, der in Menge herausquillt, trocknet durch die Sonnenhitze ein, worauf selbiger weggenommen und die Operation so lange wiederholt wird, bis die Wurzel keinen Saft mehr giebt. Nach Andern hat der frische, aus der Wunde herausgequollene Saft eine Neigung in Fäulniß überzugehen, und muss daher sorgfältig vor der Sonne geschützt werden.

Der frische Asand soll nach KÄMPFER einen so ausserordentlich starken Geruch besitzen, dass eine Drachme frischer flüssiger Saft stärker riecht als 400 Pfund trockner Asand. Je länger man ihn aufbewahrt, desto schwächer wird der Geruch. Die Perser müssen zum Transporte dieser Waare entweder besondere Schiffe miethen, damit nicht die andern Waaren von dem Geruche durchdrungen und verdorben werden, oder die mit Asand angefüllten Säcke oben an den Mastbaum hängen.

Wir erhalten den Stinkasand in unförmlichen Massen von verschiedener Grösse. Für die beste Sorte hält man diejenige, welche in einer bräunlichen, stellenweise röthlichen Masse viele mandelförmige Stücke von weisslicher Farbe eingemengt hält, die auf dem Bruche glänzend, muschlig, undurchsichtig sind, die nach einiger Zeit auf dem frischen, milchweissen Bruche durch den Einfluss der Luft eine pfirsichblüthrothe oder auch violettrothe Farbe annehmen, an der Lichtflamme mit dem eigenthümlichen Geruche fast so leicht wie Kampher brennen, wobei sie eine geringe, leichte, etwas glänzende Kohle zurücklassen. Spec. Gew. = 4,300.

Ausser dieser besten Sorte kommen auch noch schlechtere Sorten im Handel vor, welche desto schlechter sind, je mehr die Masse feucht, schmierig, dunkelbraun, fast schwärzlich, mit vielen Unreinigkeiten vermengt, auch gewöhnlich viel schwerer ist. Auch soll eine völlig verfälschte *Asa foetida*, aus Harz mit Knoblauchsaff angestossen, vorkommen. Der Mangel der Eigenschaften des guten Asands, die Sprödigkeit, der stark glänzende Bruch und die vollkommene Auflöslichkeit in Weingeist, sowie der Geruch beim Verbrennen, werden den Betrug erkennen lassen. Ferner will man eine Vermengung mit Ammoniakgummi bemerkt haben (MARTIUS in BUCHN. Repert. XV. 4. S. 72), und zwar in der Art, dass die Stücke fest in einander geflossen sind, so dass es wahrscheinlich wird, diese Verfälschung finde schon im Mutterlande statt. TROMMSDORFF (dessen J. 4. 2. S. 437) erhielt aus $\frac{1}{4}$ Unzen Asand 30 Gran leichtes und 20 Gran schweres ätherisches Oel; und 4000 Th. bestehen nach dieser Analyse aus: ätherischem Oele 34, Schleimstoff 500, Harz 240, Holzfaser und Unreinigkeiten 229.

Nach einer Analyse von PELLETIER bestehen 100 Th. aus: Harz 65,00. Gummi 49,44, Bassorin (Tragantstoff) 44,66, ätherischem Oele 3,60, saurem äpfelsauren Kalke (eine Spur) und Verlust 0,30.

BRANDES (BUCHN. Repert. VII. 4. S. 420) hat in 100 Th. folgende Bestandtheile angegeben: in Weingeist und Aether lösliches Harz 47,25, nicht in Aether lösliches Harz 4,6, flüchtiges Oel 4,6, lösliches Gummi mit Spuren von äpfels., essigs., phosphors. und schwefels. Kali und Kalk 49,4, Bassorin 6,4, Extractivstoff mit essigs. und äpfels. Kali 4,0, äpfels. Kalk mit etwas Harz 0,4, schwefels. Kalk mit wenig schwefels. Kali 6,2, kohlens. Kalk 3,5, Eisenoxyd und Alaunerde 0,4, Wasser 6,0, Sand und Holztheile 4,6. S. = 404,35.

Nach HATCHETT liefert der Asand mit Salpetersäure und mit Vitriolöl künstlichen Gerbestoff. TROMMSDORFF hatte, als er Salpetersäure über das von ihm ausgeschiedene Harz abzog, Oxalsäure in ziemlicher Menge und Phosphorsäure erhalten. Diese letztere Säure wäre vielleicht als durch Oxydation des Phosphors entstanden anzusehen, doch ist dieser nicht weiter als Bestandtheil des Asands nachgewiesen. Wohl aber enthält derselbe Schwefel, wie ZEISE (SCHW. N. J. XVI. 3. 1826. S. 324) bewiesen hat. Als *Asa foetida* mit einer Auflösung von kaustischem Kali behandelt, nachher etwas Säure hinzugefügt und ein Streifen mit Bleiauflösung getränkten Papiers auf die aufbrausende Masse gehalten wurde, so färbte sich das Papier ganz deutlich wie im Schwefelwasserstoffgase. Ein geistiges Extract der *Asa foetida* mit Königsscheidewasser behandelt gab eine schwefelsäurehaltige Flüssigkeit. Das ätherische Oel, der Einwirkung des Kaliums ausgesetzt und die Masse nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt, gab eine Mischung von Kohle und einer grossen Menge von Schwefelkalium.

Auch ANGELINI (KASTN. Arch. IX. 4. 1826. S. 404; BRAND. Arch. XXII. 2. S. 442) machte darauf aufmerksam, dass Stinkasand enthaltende versilberte Pillen nach einiger Zeit ihren Metallglanz verlieren und schwarz werden. Durch

Destillation mit Wasser erhielt ANGELINI aus 4 Pfunde Asand, neben einem milchweissen Wasser, ein strohgelbes, sehr flüssiges, stark riechendes flüchtiges Oel, welches mit Quecksilber zusammengerieben nach einiger Zeit dieses gelb färbte, welche Farbe nach einigen Stunden verschiedene Abstufungen hindurch und in Schwarz überging, wobei sich eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers absetzte, überhaupt den angestellten Versuchen zufolge als Schwefel enthaltend nachwies.

STENHOUSE erhielt aus 4 Pfunde Stinkasand $\frac{1}{3}$ Unze ätherisches Oel. Dasselbe ist gelblich, von 0,942 spec. Gew. bei $+ 45,5^{\circ}$ C. = $42,4^{\circ}$ R. Sein Geschmack ist erst mild, dann scharf. An der Luft verharzt es sich. Ueber Chlorcalcium rectificirt stieg der Siedepunkt von $162,5 - 487,5^{\circ}$ C. = $130 - 450^{\circ}$ R. Das bei $162,5^{\circ}$ C. überdestillirte Oel bestand aus 66,16 Kohlenstoff, 9,33 Wasserstoff, 22,98 Schwefel und 1,03 Sauerstoff; das bei $174,25^{\circ}$ C. = 437° R. übergegangene aus 62,54 Kohlenstoff, 9,45 Wasserstoff, 20,12 Schwefel und 7,89 Sauerstoff, und endlich das bei $+ 187,5^{\circ}$ C. überdestillirte aus 58,42 Kohlenstoff, 9,12 Wasserstoff, 16,88 Schwefel und 15,58 Sauerstoff. Das Asafoetidaöl enthält also Schwefel, aber keinen Stickstoff, der nur in dem Oele der Cruciferen neben Schwefel vorzukommen scheint. Es ist ein Gemisch mehrerer Oele, von denen wahrscheinlich eins nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel besteht. Durch Behandlung des Oeles mit geschmolzenem Kali lässt sich der grösste Theil des Schwefels, aber nicht das Ganze entfernen. Silber-, Blei- und Quecksilbersalze geben damit schwarze Niederschläge. Salpetersäure zersetzt das Oel mit Heftigkeit unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas; hierbei wird das Oel in ein Harz verwandelt, und bei Zusatz eines Barytsalzes erhält man einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Setzt man den Stinkasand dem Einflusse des Lichtes und der Luft aus, so verändert sich seine natürliche Farbe in wenigen Tagen, er wird zuerst rosenfarben, dann weinroth, violett und zuletzt braun, welche Veränderungen auf Absorption des Sauerstoffs aus der Luft hinzudeuten scheinen. In dem Masse, wie er mehr braun wird, verliert er auch seinen eigenthümlichen Geruch; zugleich bilden sich einzelne nadelförmige krystallinische Auswüchse, mit deren Wachstume die Zunahme seiner Härte und die Abnahme seiner Riechbarkeit im Verhältnisse steht, so dass er endlich fast Steinhärte gewinnt. Diese krystallinischen Auswüchse sind schwefelsaurer Kalk.

Zum pharmaceutischen Gebrauche muss der Stinkasand pulverisirt und durch Absieben von den etwanigen Unreinigkeiten befreit werden. Dieses kann aber nur in der Winterkälte geschehen, in welcher er spröde wird und gestossen werden kann.

Man giebt den Asand am häufigsten in Pillen, weil auf diese Weise der widerliche Geruch und Geschmack am besten versteckt wird. Für sich kann er schon mit einigen Tropfen Weingeist zur Masse angestossen werden; werden Extracte zugleich verordnet, so muss auch, der bessern Consistenz der Masse wegen, ein vegetabilisches Pulver zugesetzt werden. Soll der Asand in flüssiger Form verordnet werden, so lässt man ihn mit Eidotter und Wasser abreiben, oder wählt den geistigen Auszug. Ausserdem wird der Asand im Klystiere, Pflaster u. s. w. verordnet und geht in verschiedene pharmaceutische Präparate ein.

Die uns so widerliche *Asa foetida* wird von den Persern zur Würzung ihrer Speisen und Getränke benutzt; ja auch in Europa hat dieses Gewürz, welches einermassen dem Knoblauche ähnlich ist, bisweilen Beifall gefunden.

* Asphaltum seu Bitumen Judaicum. Asphalt oder Judenpech.
Schlackiges Erdpech.

Ein festes Erdharz, sowohl auf dem todten Meere und einigen andern Seen Asiens und Europa's schwimmend, als auch in Berggruben Frankreichs und anderer Länder Europa's vorkommend.

Dichte, zerbrechliche, schwarze, beim Reiben braune, auf dem frischen Bruche glänzende, an der Flamme nach dem Schmelzen mit einem bituminösen Geruche verbrennende Stücke. Man sehe darauf, dass es nicht mit festem Pech verunreinigt sei, was durch die Auflösung in Alkohol erkannt wird.

Dieses Erdharz findet man in weichem oder flüssigem Zustande auf der Oberfläche des todten Meeres. Das Wasser dieses Sees ist so reich an Salzen, dass es die spec. Schwere von 1,25 erreicht, daher der Asphalt, der im trocken Zustande schwerer als Wasser ist, auf diesem schwimmend sich erhält. Der Geruch dieses schwimmenden Erdharzes soll, wie man ehemals behauptet hat, so stark sein, dass die über den See hinfliegenden Vögel getödtet werden, so dass davon der Name „das todte Meer“ hergeleitet wurde; mehr scheint aber dieser Name von der Unfruchtbarkeit der Ufer entstanden zu sein. Man findet aber das Erdpech auch auf einigen Landseen in China, im südlichen Asien und Europa, in Amerika und besonders auf der Insel Trinidad. Es wird ferner auch in einigen Gebirgsgegenden, auf den Karpathen, in Frankreich, Neufchatel, Sachsen, Dänemark, Schweden, Sibirien u. s. w. ausgegraben. (Pharm. C.-Bl. 4834. S. 872.)

Der Asphalt ist an sich geruch- und geschmacklos, beim Reiben aber, durch welches er Harzelektricität erlangt, entwickelt er einen empyreumatischen Geruch nach Steinöl, den er angezündet, wo er mit lebhafter Flamme und starkem Rauche verbrennt, ohne (besonders der auf Seen schwimmend gefundene) einen merklichen Rückstand zu hinterlassen, noch mehr erkennen lässt. In Wasser ist der Asphalt unauflöslich, der Weingeist zieht nur eine grünliche Farbe heraus und der Aether ist ohne merkliche Wirkung darauf. Mit rauchender Salpetersäure braust er auf, durch längere Behandlung damit wird er in künstlichen Gerbestoff verwandelt.

Durch trockne Destillation erhält man aus 16 Unzen beinahe 12 Unzen eines braunschwarzen empyreumatischen Oels (*Oleum Asphalti*), welches einen sehr widrigen Geruch besitzt und mit dem Braunkohlenöle (*Oleum bituminis lithan-thracis*) fast übereinkommt. Aus 100 Gran Asphalt erhielt KLAPROTH bei der trocknen Destillation: bituminöses Oel 32 Gran; schwach ammoniakalisches Wasser 6; Kohle 30; Kieselerde $7\frac{1}{2}$; Thonerde $4\frac{1}{2}$; Kalkerde $\frac{3}{4}$; Eisenoxyd $1\frac{1}{2}$; Manganoxyd $\frac{1}{2}$ Gran und 36 Kubikzoll gekohltes Wasserstoffgas.

Der im Handel vorkommende Asphalt ist nicht selten mit Pech vermischt, welche Verfälschung sich an der Auflöslichkeit des Peches in Alkohol erkennen lässt. Er zeigt sich daher auch in seinen Eigenschaften verschieden und ist deswegen, so wie auch das *Oleum Asphalti*, fast ganz ausser Gebrauch gekommen.

Die Aegypter brauchten den Asphalt unter dem Namen *Mumia mineralis* zum Einbalsamiren (vergl. *Acidum pyro-lignosum*), wodurch die berühmten unzerstörbaren ägyptischen Mumien entstanden sind. Diese, früher gleichfalls in medicinischem Gebrauche, zeigen die Wirkungen des Asphalts, doch ist dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass die mit Farben bemalten Binden, in

welchen die Mumien eingewickelt sich befinden, ausser Eisen auch Arsenik und Auirpigment gezeigt haben.

Beim Baue von Babylon ist der Asphalt als Mörtel gebraucht worden, und auch in neueren Zeiten ist er nebst andern harzigen Stoffen zu Wasserbauten u. dergl. als Bindemittel empfohlen worden.

Auro-Natrium chloratum. *Chlorgoldnatrium.*

Aurum-muriaticum. *Salzsaures Gold.* Aurum muriaticum natronatum. *Natronhaltiges salzsaures Gold.* Chloretum Aurum cum Chloreto Natrii. *Natriumgoldchlorid.*

Nimm: *Gold eine Drachme.*

Giesse auf

*Chlorwasserstoffsäure drei Drachmen,
Salpetersäure eine Drachme.*

Sie werden erwärmt, bis das Metall völlig verschwunden sein wird.

Das Liquidum werde bei gelinder Wärme in einem porzellanenen Gefässe zur starken Syrupsdicke abgedampft, worauf es beim Erkalten in eine Salzmasse zusammengeht, welche man in *einer Unze destillirten Wassers* auflöst und nach dem Filtriren ihr eine aus

Hundert Gran Chlornatrium

und

Einer Unze destillirten Wassers

bereitete filtrirte Auflösung zusetzt.

Die Flüssigkeit werde in gelinder Wärme zur Trockne abgedampft und die rückständige Masse gut zerrieben in ein gut zu verschliessendes Glas geschüttet und vorsichtig aufbewahrt.

Es sei ein gelbes Pulver, an der Luft feucht werdend und in Wasser völlig auflöslich.

Das Gold, der König der Metalle von den Alchymisten benannt, und von ihnen für das unveränderlichste und reinste Metall gehalten, sollte auch den menschlichen Körper, wenn es gelänge, es demselben mitzuthemen, unzerstörbar machen, daher entstand denn das Streben, ein *Aurum potabile* zu erfinden. Dieses ist auch bereits in früheren Zeiten gelungen, und man wusste schon im 8. Jahrhunderte, dass das Gold sich in Königswasser auflöse, und das dargestellte *Aurum potabile* war eine Auflösung des Chlorgoldes in Aether. GEBER schreibt ihm die Kraft zu, die Heiterkeit des Geistes hervorzurufen und den Körper stets in Jugendkraft zu erhalten. Dann sollte es Melancholie und Herzschmerzen heilen. TH. PARACELUS empfahl eine Zusammensetzung aus Quecksilbersublimat und Gold als eine Universalarznei. BASILIUS VALENTINUS rieth den Gebrauch des Goldes in den Nervenkrankheiten. ANTONIUS LECOQ (ANT. GALLUS), Arzt zu Paris, machte im Jahre 1540 ein Arzneimittel gegen Syphilis bekannt, welches vorzüglich aus dem ätzenden Quecksilbersublimat und dem Golde bestand. Doch wurde die Anwendung des Goldes gegen Syphilis bis auf wenige Ausnahmen ganz vergessen, bis in neueren Zeiten, im Jahre 1840, der französische Arzt CHRESTIEN das Gold wieder als ein vorzügliches Heilmittel gegen Syphilis in Anregung brachte.

Die schicklichste Form des Goldes zum innerlichen Gebrauche ist nun die, in welcher es auflöslich ist und daher vom Organismus leicht aufgenommen wird. Das einzige Auflösungsmittel des Goldes ist aber das Chlor, und das Königswasser, welches durch Vermischen der Salzsäure mit Salpetersäure gebildet wird, wirkt nur, weil Chlor frei wird (vergl. Acidum nitricum). Die Auflösung, welche nach der hier mitgetheilten Vorschrift erhalten wird, ist also flüssiges Chlorgold mit noch unzersetzten Säuren gemischt, die durch Verdampfen abgeschieden werden. Das trockne Chlorgold zieht aber sehr bald Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Um diesem Uebelstande zu begegnen, versetzt man die Goldauflösung, von welcher man durch Filtriren das während der Auflösung ausgeschiedene Chlorsilber scheidet, mit Chlornatrium (Kochsalz) in dem hier angegebenen Verhältnisse, löst dieses letztere auf und raucht nun Alles zur Trockne ab. Das gelbe Pulver ist ein Doppelsalz aus Chlorgold und Chlornatrium, welches sich trocken erhält, und auf diese Weise bereitet eine stets gleiche Mischung hat.

Aurum. *Gold.*

Zum pharmaceutischen Gebrauche kann das Gold von den holländischen Ducaten als hinreichend rein angewandt werden.

Aurum foliatum. *Blattgold.*

Das in die dünnsten Blättchen gebrachte Gold

Es sei frei von Kupfer.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Es wird nur in kleinen Quantitäten angetroffen, aber man hat es in den meisten Ländern gefunden, obgleich es eigentlich in den wärmern Zonen der Erdkugel am häufigsten vorkommt. Es kommt immer gediegen vor, theils ziemlich rein, theils mit Schwefel- und Arsenmetallen gemischt. In der grössten Menge und mit der geringsten Mühe erhält man das Gold im südlichen Amerika und bei dem Ural'schen Gebirge in Sibirien, wo man es gewöhnlich in grössern und kleinern Körnern antrifft, mit Gries, Sand und Erde gemengt, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Die vornehmste europäische Goldgrube findet man in Ungarn.

Man trennt das Gold von den Erzen durch Quecksilber auf die bei Argentum angegebene Weise. Die eigenthümliche gelbe Farbe und die äussern Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es hat die Eigenschaft, das Licht aquamarinfarben zu brechen. In seinem reinsten Zustande ist es beinahe eben so weich wie Blei und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Grenzen. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuss langen Drahte ausgezogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $\frac{1}{200000}$ Zoll an Dicke haben. Seine Ausdehnung geht noch weiter, wenn man einen Silbercylinder mit Gold überzieht und dieser nun zum feinen Drahte ausgezogen wird. REAUMUR brachte es auf diese Weise dahin, dass das Goldblättchen hier ein Zwölfmilliontheil eines Zolles ausmachte. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer und fordert ungefähr $+ 705^{\circ}$ C. = 564° R. Thermometergrade, um in Fluss zu kommen. Es leuchtet dann mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten des Goldes wieder gelb wird. Es ist wenig

flüchtig, wenn es aber im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, so wird sie von den Dämpfen vergoldet. Lässt man eine grössere Masse Gold sich langsam abkühlen, so schießt das zuerst erstarrte in kurzen vierseitigen Pyramiden an. Spec. Gew. zwischen 49,4 und 49,65.

Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoffe. Für sich wird es bei keiner Temperatur der Luft oxydirt. Wir kennen bis jetzt mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd. Ersteres besteht aus 96,13 Gold und 3,87 Sauerstoff und ist $\text{Au} = 2586,026$.

Das Goldoxyd $\overset{\text{III}}{\text{Au}} = 2786,026$, aus 89,22 Gold und 40,78 Sauerstoff bestehend, hat sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase, vielmehr nähert es sich den Metallsäuren, denn es hat in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farblosen Salzen zu verbinden. Will man daher Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muss man weniger hinzusetzen, als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Die Verbindung des Goldoxyds mit dem Ammoniak (das goldsaure Ammoniak) ist unter dem Namen Knallgold, *Aurum fulminans*, bekannt.

Das eigentliche Auflösungsmittel des Goldes ist das Chlor sowohl als Gas als in flüssiger Form in dem sogenannten Königswasser, und es giebt damit zwei Verbindungen, das Goldchlorür und das Goldchlorid. Aus diesen ausflüchtlichen Verbindungen können das Goldoxydul und Goldoxyd dargestellt und auch auf andere Säuren übertragen werden. So ist der sogenannte CASSIUS'S Goldpurpur, *Purpura mineralis*, wie aus FIGUIER'S Untersuchungen hervorgeht, neutrales zinnsaures Goldoxydul, $\text{A}^2\text{O} + {}_3\text{SnO}^2 + {}_4\text{HO}$.

Von den Legirungen des Goldes ist besonders die mit Kupfer zu beachten. Diese Legirung ist geschmeidig. Das zu gewöhnlichen Zierrathen verarbeitete Gold, welches 23,6 Proc. Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmutzig aus, welches von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Die Juweliere bedienen sich, um den Bijouterien aus geringem Golde die schönere gelbe Farbe zu geben, die das feine Gold zeigt, wenn es nicht polirt ist, einer Zusammensetzung, die unter dem Namen Farbe bekannt ist und aus etwa 50 Salpeter, 25 Alaun und 35 Kochsalz besteht. CASASECA fand ein anderes hierzu bestimmtes Pulver in 20 Th. zusammengesetzt aus 2,135 weissem Arsenik, 4,490 Alaun, 43,560 Kochsalz, 0,415 Eisenoxyd und Thonerde.

Die Weichheit des Goldes macht, dass es in reinem Zustande nicht zu Münzen und zur Goldarbeit angewendet werden kann, sondern man versetzt es, um denselben eine grössere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer, oder mit einer Mischung von beiden. Wenn verarbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dass es 24 Karat Gold halte.

Das Gold wird auf dem Probirsteine mit sogenannten Probirnadeln, wie beim Silber angegeben worden ist, geprüft.

Das Blattgold wird noch bisweilen zum Vergolden der Pillen gebraucht. In neuern Zeiten ist das Gold von CHRETIEN, einem französischen Arzte, im metallischen, aber höchst fein zertheilten Zustande sowohl innerlich als äusserlich gegen Syphilis empfohlen worden. Die beste Methode, das Gold zum unfehlbarsten Pulver zu zertheilen, ist die, dass man eine Goldsolution durch Eisenvitriol fällt, den Niederschlag sorgfältig sammelt, aussüsst und trocknet. In beiden Formen muss das Gold frei von Kupfer sein, worauf man dasselbe dadurch

prüft, dass man es einige Zeit in Aetzammoniakflüssigkeit liegen lässt, welche bei Kupfergehalt davon blau gefärbt wird.

* *Baccae Alkekengi. Judenkirschen.*

(*Physalis Alkekengi* L. *Gemeine Schlute, Judenkirsche, Mönchskirsche, Winterkirsche, rother Nachtschatten.*)

Abbild. HAYNE. VI. 4.

Syst. sexual. Cl. V. Ord. 1. *Pentandria Monogynia.*

Ord. natural. *Solaneae.*

Eine 1 bis 2 Fuss hohe Pflanze, die in mehreren Gegenden Deutschlands, sowie auch in Italien und Japan, an sandigen und steinigen Orten, in Weinbergen, an Zäunen und in Wäldern wächst.

Die Wurzel senkrecht, gegliedert, sprossend; die Stengel aufrecht, meist einfach, stielrund, gestreift, unten kahl, oben weichhaarig. Die Blätter gestielt, eiförmig, an der Basis fast keilförmig, an dem Blattstiele herablaufend, zugespitzt, spitzig, ganzrandig, mehr oder weniger ausgeschweift. Die Blumen einzeln, gestielt, blattachselständig; Kelch fünftheilig; Blumenkrone räd förmig; Staubbeutel zusammengeneigt. Die Fruchthülle eine kugelrunde, genabelte, scharlachrothe, zweifächrige Beere, umgeben von dem stark aufgeblasenen, rundlich-fünfseitigen, zugespitzten, geschlossenen, vom Safrangelben bis ins Scharlachrothe übergehenden Kelche.

Die Beeren, von DIOSCORIDES unter dem Namen *Halikakabi* aufgeführt, die Judenkirschen, haben einen säuerlich-süssen Geschmack, und werden für ein harntreibendes Mittel gehalten. Beim Abpflücken dürfen sie nicht mit dem Kelche in Berührung kommen, weil die innere Fläche des Kelches mit einem äusserst bittern Pulver bedeckt ist, wodurch sie dann selbst bitter werden.

* *Baccae Berberidis. Berberizenbeeren.*

(*Berberis vulgaris* LINN. *Ein Strauchgewächs Deutschlands.*)

Die frischen, länglichen, scharlachfarbenen, glänzenden, fleischigen, sehr sauren Beeren, mit 2—5 Samen.

Berberis vulgaris LINN. *Gemeine Berberize, Sauerdorn, Beisselbeere, Passelbeere.*

Abbild. HAYNE I. 44. Pl. med. 368. G. u. v. SCHL. 23.

Syst. sexual. Cl. VI. Ord. 1. *Hexandria Monogynia.*

Ord. natural. *Berberideae.*

Dieser Strauch wächst fast in jedem Klima, durch ganz Europa, mit Ausnahme des Nordens, bis nach Kleinasien hin; man findet ihn häufig an Hecken und Zäunen, auch wird er in Gärten gezogen.

Die Wurzel ist holzig, gelblich, kriechend und ästig. Die Stengel, welche eine Höhe von 6—8, zuweilen auch von 10—12 Fuss erreichen, sind aufrecht, die Aeste abwechselnd, eckig und mit einer dünnen, glatten, aschgrauen Rinde bedeckt. Das Holz ist von gelber Farbe. An dem Grunde jeder Knospe und jedes Astes befinden sich zuweilen einer, gewöhnlich drei sehr feine, gerade, ungleich grosse, sehr spitzige Stacheln, die nichts anderes als fehlgeschlagene Blätter sind. Die Blätter sind büschelförmig, auf kurzen Aestchen zusammen-