

Zweite Abtheilung.

Bereitete und zusammengesetzte Mittel.

Acetum aromaticum. Aromatischer Essig.

Nimm: Rosmarinkraut,
Salbeikraut,
Pfeffermünzkraut, von jedem zwei Unzen,
Kreidenellen,
Zittwerwurzel,
Angelikwurzel, von jedem eine halbe Unze,
aufgekochten Essig, so viel als hinreichend ist.

Digerire es drei Tage hindurch in einem verschlossenen Gefäße,
presse es dann aus, so daß die Colatur sechs Pfund betrage.
Bewahre es in wohl verstopften Gefäßen auf.

Er sey klar und von rothbrauner Farbe.

Der Gewürzessig führte auch sonst den Namen Pestessig (*Acetum pestilentielle*), weil er als Bewahrungsmittel gegen die Pest und ansteckende Krankheiten in großem Rufe stand; er wurde dabei zum Mundauspülen, zum Einziehen in die Nase, Waschen, Räuchern, auch zum innern Gebrauche empfohlen. Zur Zeit der Pest in Marseille sollen 4 Männer, welche durch diesen Essig sich gegen Anstecken geschützt hielten, die an der Pest darnieder liegenden Kranken unter dem Scheine der Hülfleistung beraubt haben, daher er auch den Namen „Essig der vier Räuber“ (*Vinaigre des quatre voleurs*) erhielt.

Der Gewürzessig muß klar, von braunrother Farbe seyn, einen kräftigen angenehmen gewürzhaften sauren Geruch, den er besonders in der Wärme oder beim Verreiben entwickelt, einen gleichen Geschmack haben, und nicht kamig seyn. Er giebt in Krankenzimmern ein angenehmes erfrischendes Räucherungsmittel ab.

***Acetum Colchici. Zeitlosenessig.**

Nimm: getrocknete Zeitlosenwurzeln zwei Unzen. Klein geschnitten werden sie drei Tage hindurch in einer solchen Menge destillirten Essigs macerirt, daß die Colatur nach gelindem Auspressen achtzehen Unzen betrage. Filtrire und bewahre ihn sorgfältig auf.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

Acetum scilliticum. Meerzwiebeleffig.

Er sey klar, rothgelb.

Beide Essige setzen in der Ruhe einen Niederschlag ab, der aus (oxydirtem?) Gerbestoff und citronensaurem Kalk besteht. Sie schimmeln leicht, müssen daher nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten, und an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Der Geschmack ist bei beiden bitter. Sie werden selten für sich, mehr zur Bereitung des Zeitlosen- und des Meerzwiebelsauerhonigs gebraucht.

Acetum concentratum. Concentrirter Essig.

Nimm: kohlensaures Kali aus der Pottasche sechs-
zehn Unzen,

destillirten Essig so viel, als zur vollkommenen Neutralisation hinreichend ist.

Man lasse bis auf sechs und dreißig Unzen verdampfen, welche man nach dem Erkalten und Filtriren in eine gläserne Retorte giebt, und hinzufügt:

aufs feinste geriebenen Braunstein zwei Unzen,
rohe Schwefelsäure zwölff Unzen, die mit
sechs Unzen gemeinen Wassers verdünnt worden.

Den Retortenhals spüle ab mit

zwei Unzen destillirten Wassers.

Nach Anfügung einer Vorlage und Verklebung der Fugen geschehe die Destillation bis zur Trockne. Wenn das Destillat viel schweflige Säure oder Brenzliches enthält, so werde es über eine Unze aufs feinste geriebenen Braunstein, wenn es aber viel Schwefelsäure enthält, über eine hinreichende Menge essigsaures Kali rectificirt. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen auf.

Er sey klar, farblos, nicht brenzlich, weder durch schweflige Säure noch durch Schwefelsäure verunreinigt, was durch den Geruch, durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser und durch salpetersaure Barytauflösung erkannt wird. Spec. Gew. = 1,035 — 1,045.

Schon im 15. Jahrhundert 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 essigsaure 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 durchs Gefrieren zu concentriren (*Acetum per frigus concentratum*). Wenn indessen die auf die erste Weise bereitete Essigsäure nicht nur mit brenzlicher Essigsäure, sondern auch mit Theilchen desjenigen Metalls, aus welchem sie gewonnen worden, verunreinigt war, so bot das zweite Verfahren andre Nachtheile dar, denn es ging nicht allein viel Essigsäure verloren, welche zwischen den Eiskristallen 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 indes bald darauf, nämlich 1723, Stahl, indem er vorschlug, essigsaures Kali oder essigsaures Blei mit der Hälfte ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure zu destilliren. Dennoch wurde nicht diese bessere, sondern die bisherige unzurechnende 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 essigsauren Kalis essigsaures Natron angewandt wurde. Der auf diese Weise gewonnene Essig erhielt den Namen: Westendorff'scher Essig. Darauf wurde in der Preussischen Pharmacopöe von 1799 das noch jetzt vorgeschriebene Verfahren angegeben. Später wurde von Dollfuß, Piepenbring, Dörffurt der concentrirte Essig aus dem essigsauren Bleioryd durch Schwefelsäure gewonnen, doch gab erst Bucholz 1801 die richtigen Verhältnisse hiezu an, empfahl dann, um der Verunreinigung des Destillats mit Bleioryd vorzubeugen, das Gemenge nicht in einer Retorte, sondern in einem mit einem Helme versehenen Kolben der Destillation zu unterwerfen, auch das Destillat über Bleizucker und Braunstein zu rectificiren.

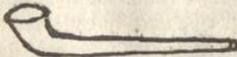
Nach der Vorschrift unserer Pharmacopöe werden 16 Unzen kohlen-saures Kali, aus der Pottasche bereitet, mit destillirtem Essig gesättigt.

Es kommt hierbei gar nicht auf die Stärke des destillirten Essigs an, da die bestimmte Menge kohlen-saures Kali stets eine gleiche Menge wirklicher wasserfreier Essigsäure, von einem sehr verdünnten destillirten Essige also eine größere, von einem weniger verdünnten eine kleinere Quantität, zur Neutralisation erfordern wird; es wird also in der neutralisirten und bis zu einem bestimmten Quantum abgedampften neutralen Lauge stets ein gleiches Quantum Essigsäure gebunden vorhanden seyn, wodurch es möglich wird, einen concentrirten Essig von stets gleicher Stärke darzustellen. Bei dem ersten Zusammentreffen des destillirten Essigs mit dem kohlenf. Kali wird man fast gar kein Aufbrausen wahrnehmen; die Ursache hievon liegt darin, daß in dem einfach kohlen-sauren Kali das Alkali noch nicht mit der ganzen Menge Kohlen-säure verbunden ist, die es, um in zweifach kohlen-saures Kali überzugehen, aufzunehmen vermag; die von der stärkeren Essigsäure ausgetriebene Kohlen-säure von dem einen Theile des kohlen-sauren Salzes wird von dem andern Theile desselben aufgenommen, und dieses dadurch in zweifach kohlen-saures Kali verwandelt. Ist nun auf diese Weise alles noch nicht mit Essigsäure gesättigte Kali in neutrales oder zweifach kohlen-saures Kali verwandelt worden, dann erfolgt auch auf den Zusatz frischer Portionen destillirten Essigs ein desto stärkeres Aufbrausen, welches bei nicht gehöriger Vorsicht leicht ein Uebersteigen der Flüssigkeit herbeiführen kann, besonders wenn man, um unterdes die wäßrigen Theile zu verdampfen, die Lauge über gelindem Feuer hält. Das Zufügen des destillirten Essigs darf daher nur in kleinen Portionen erfolgen, damit nicht die Flüssigkeit übersteige, und hierdurch der Zweck, eine bestimmte Quantität Essigsäure zu binden, vereitelt werde. Das Abdampfen muß ferner nur bei gelindem Feuer geschehen, weil durch starke Hitzegrade die Verbindung des Kalis mit der Essigsäure zum Theil zerfällt, und ein nicht unbeträchtlicher Theil der letzteren versüchtigt wird. Man hat daher die Lauge während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit Reagenspapieren zu prüfen, und durch neue Zusätze von destillirtem Essig die Neutralität zu erhalten, worauf man auch besonders dann zu sehen hat, wenn die Lauge bis auf das vorgeschriebene Quantum, nämlich bis auf 36 Unzen, verdampft ist. Ein Umstand ist hier noch zu erwähnen, daß nämlich das aus der Pottasche bereitete kohlenf. Kali stets etwas weniges salzf. Kali enthält, welches von der an Mächtigkeit der Salzsäure nachstehenden Essigsäure nicht zerlegt werden kann, und daher in der Flüssigkeit bleibt.

Um schwächere Säuren aus ihren Verbindungen mit Alkalien auszutreiben, wird im Allgemeinen die mächtige und zugleich wohlfeile Schwefelsäure benutzt; es ist dasselbe also auch hier vorgeschrieben, und zwar sollen 12 Unzen der rohen Schwefelsäure, d. i. des gewöhnlichen Vitriolöls von 1,850 spec. Gew., dazu genommen werden. Es wird leicht seyn, durch einfache Rechnungen zu prüfen, ob die vorgeschriebene Menge Vitriolöl den stöchiometrischen Gesetzen entspreche. 100 Theile kohlenf. Kali bestehen aus 68,32 Kali und 31,68 Kohlen-säure; die in Arbeit genommenen 16 Unzen

Kohlens. Kali enthalten also 10,976 Kali (und 5,024 Kohlenäure). 100 Kali enthalten 16,95 Sauerstoff (und 83,05 Kalium), 16 Unzen Kali enthalten also 1,86 Sauerstoff. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs, d. h. die Sauerstoffmenge der Schwefelsäure ist 3mal so groß als die Sauerstoffmenge in dem zu ihrer Neutralisation erforderlichen Alkali, hier also 1,86. $3 = 5,58$; es wird also so viel rohe Schwefelsäure von 1,850 erforderlich seyn, daß darin 5,58 Sauerstoff enthalten sey. 613,6446 rohe Schwefelsäure enthalten 300 Sauerstoff; wenn also 300 Sauerstoff in 613,6446 Schwefelsäure enthalten sind, so sind die erforderlichen 5,58 Sauerstoff in 11,414 Vitriolöl enthalten; es werden also auf 16 Unzen kohlenäures Kali $11\frac{1}{2}$ Unze rohe Schwefelsäure erfordert. Der geringe Ueberschuß von einer halben Unze ist im Allgemeinen nicht hinderlich, da bisweilen das Vitriolöl nicht das vorausgesetzte specifische Gewicht hat, und ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure auch das Entstehen von brenzlicher Essigsäure verhindert, daher denn auch in dem Falle, daß das spec. Gewicht bedeutend niedriger seyn sollte, die Menge der Säure nach Verhältnis vermehrt werden müßte. Auf der andern Seite ist aber auch ein großer Ueberschuß von Schwefelsäure zu vermeiden, weil hierdurch Veranlassung zur Verunreinigung des Destillats mit Schwefelsäure und mit schwefliger Säure gegeben wird.

Die vorgeschriebenen 12 Unzen roher Schwefelsäure müssen mit 6 Unzen gemeinen Wassers verdünnt werden, welches auf die Weise geschieht, daß man das Vitriolöl in kleinen Portionen zu dem Wasser setzt, nicht umgekehrt, und ein Zerspringen des Glases bei der entstehenden starken Erhitzung vermeidet. Die jetzt verdünnte Säure läßt sich nun mit der schon vorher in eine gläserne Retorte gegebenen, das essig. Kali enthaltenden Flüssigkeit ohne die mit der concentrirten Schwefelsäure erfolgende heftige Erhitzung und Reaction vermischen. Das Hineingießen der Salzlauge sowohl als der Säure in die Retorte geschieht am zweckmäßigsten durch einen langhalsigen umgebogenen Trichter



wodurch jeder Verunreinigung des Retortenhalbes vorgebeugt wird, welcher auch dadurch begegnet wird, daß man nach dem Eingießen der Flüssigkeiten den Retortenhals mit zwei Unzen destillirten Wassers nachspült. Die zwei Unzen recht fein zerriebenen Braunsteins, welche schon vorher durch eine langgezogene Papiertüte in die Retorte zu schütten sind, werden in der Absicht zugesetzt, um das Entstehen der schwefligen Säure und der brenzlichen Essigsäure durch den Ueberschuß an Sauerstoff, den der Braunstein leicht abgiebt, zu verhüten.

Wenn sämtliche Substanzen in die Retorte, die höchstens bis $\frac{1}{2}$ ihres Raums angefüllt seyn muß, hineingebracht sind, und durch gelindes Umschütteln die Mischung derselben bewirkt worden ist, so wird die Retort-

nach den Regeln der Kunst in die Sandcapelle eingelegt, ein hinreichend großer Ballon angefügt, und die Fugen genau verklebt. Den aus dem Sandbade hervorstehenden Theil der Retorte bedeckt man zweckmäßig mit einem Hut von Pappe, der aber das Glas nicht berühren darf; man schützt dadurch den freistehenden Theil der Retorte vor der Abkühlung durch die äußere Luft, und die in demselben bei der Destillation vorhandenen Essigdämpfe vor zu früher Verdichtung, wodurch also die Destillation selbst sehr erleichtert und befördert wird. Diese wird bei vorsichtiger Feuerung, während welcher die Vorlage immer kalt gehalten wird, damit nicht die elastischen Dämpfe der Essigsäure den Apparat zersprengen, soweit fortgesetzt, bis alle flüssigen Theile übergegangen, und der Inhalt der Retorte trocken ist. Auch selbst gegen das Ende der Destillation muß man das Feuer nicht zu sehr verstärken. Bei zu sehr verstärkter Hitze wird nämlich nicht nur aus dem noch etwa vorhandenen unzersetzten essig. Kali, wenn die Schwefelsäure nicht das gehörige specifische Gewicht gehabt haben sollte, brenzliche Essigsäure ausgetrieben, sondern es wird auch durch die vorhandenen schleimigen und extractiven Theile eine Zersetzung der Schwefelsäure herbeigeführt, schweflige Säure und auch brenzliches Del erzeugt, endlich wird auch die etwa überschüssige Schwefelsäure zum Theil mit übergetrieben. Da indes die Destillation bis zur völligen Trockne fortgesetzt werden muß, um nicht die stärkste Säure zu verlieren, so thut man wohl, wenn fast alles übergegangen und der Rückstand in der Retorte schon ziemlich trocken ist, die Vorlage, welche das Destillat enthält, mit einer neuen zu vertauschen. Doch ist eine so starke Hitze auch selbst gegen das Ende nicht einmal nöthig, wenn sie gleich auf der andern Seite auch nicht zu schwach seyn darf, weil die Salzmasse die letzten Antheile der Feuchtigkeit mit großer Kraft zurückhält, bei zu geringer Hitze erstarrt, und ein Zerreißen der Retorte noch vor völliger Beendigung des Processes herbeiführt. Sollte das Destillat dennoch einen schwefligen oder brenzlichen Geruch zeigen, so muß es über eine Unze recht fein zerriebenen Braunstein rectificirt werden; enthält es aber Schwefelsäure, deren Gegenwart durch einen auch in zugesetztem Wasser unauslösllichen Niederschlag, welcher essigsaure Barvblöschung darin hervorbringt, angezeigt wird, so muß die Rectification über eine nach Verhältnisß des Niederschlages hinreichende Menge essigsaures Kali vorgenommen werden.

Die Gewinnung des concentrirten Essigs auf die hier beschriebene Weise beruht auf der größeren Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Kali als diejenige ist, welche die Essigsäure zum Kali hat, und zugleich auf der Flüchtigkeit der letzteren in mäßig verstärkter Hitze. Kommt also die Schwefelsäure mit dem essigsauren Kali in Berührung, so wird dieses zerlegt, die ausgeschiedene Essigsäure nebst den wäsrigen Theilen verflüchtigt, das neugebildete schwefelsaure Kali aber im Rückstande gelassen. Da die Essigsäure nicht so flüchtig ist, als das Wasser, so werden die wäsrigen Theilchen leichter verflüchtigt, und zuletzt destillirt die stärkste Säure über. Es ist vorhin erwähnt worden, daß das gewöhnliche aus Pottasche gewonnene kohlenf.

Kali wohl beinahe immer etwas weniges salz. Kali enthält; dieses wird nun gleichfalls durch die Schwefelsäure zersezt, und da die ausgeschiedene Salzsäure gleichfalls in der Destillationswärme flüchtig ist, so kann sehr leicht eine Verunreinigung des concentrirten Essigs mit Salzsäure dadurch veranlaßt werden, wenn diese nicht etwa durch den Braunstein zerlegt und Chlor gebildet worden seyn sollte. Um dieser unbedeutenden Verunreinigung vorzubeugen, hat man das Natron statt des Kalis anzuwenden empfohlen. Der Braunstein wird in der Absicht zugesetzt, um durch seinen überschüssigen Sauerstoff, den er leicht abgibt, die Entstehung der brenzlichen Essigsäure und der schwefligen Säure zu verhüten. Bei der gegen das Ende der Operation verstärkten Hitze wirken nämlich die schleimigen Theile sehr leicht desoxydierend, und die Schwefelsäure, welcher ein Antheil Sauerstoff entzogen worden, wird schweflige Säure, die aber sehr bald durch den Sauerstoff des Manganosuperoxyds wieder zu Schwefelsäure wird, welche auf das dadurch entstandene Manganoxydul auflösend zurückwirkt (das Manganoxydul war in der Schwefelsäure unauflöslich), und schwefel. Manganoxydul darstellt. Auch aus diesem Grunde ist daher ein kleiner Ueberschuß von Schwefelsäure nicht nur unschädlich, sondern auch erforderlich. Die Nützlichkeit des Braunsteins bei der Rectification eines brenzlich oder schweflig riechenden Essigs ist daher einleuchtend, denn auch ein brenzlicher Geruch kann nur, wie schon der Name anzeigt, bei unvollkommener Verbrennung wegen Mangel an hinreichendem Sauerstoff entstehen, wird dieser dargereicht, so können die brenzlichen Theile vollkommen verbrennen, und das Empyreumatische verschwindet.

Diese Vereitungsweise des concentrirten Essigs ist im Allgemeinen zu befolgen, und nur für geübte Arbeiter, die es an der nöthigen Aufmerksamkeit nicht ermangeln lassen, wird die Vereitungsweise dieses Präparats aus dem essigsauren Bleioxyde angeführt. C. F. Bucholz hat hiezu folgende Vorschrift gegeben: 64 Unzen Bleizucker werden in einen Kolben gegeben, der höchstens bis auf $\frac{2}{3}$ gefüllt seyn darf. Hierauf werden 18 $\frac{1}{2}$ Unzen mit 30 Unzen Wasser verdünnter Schwefelsäure darauf gegossen, ein Helm oder Vorlage mit Mehlkleister anlutirt, und bei allmählig steigender Hitze abdestillirt. Das Destillat (64 Unzen) wird, um es von etwas schwefliger Säure, die es immer enthält, zu befreien, über 2 Unzen Braunstein und 1 Unze essig. Bleioxyd rectificirt. Bucholz d. Sohn hat (Brandes's Archiv XII. S. 342.) folgende Vorschrift mitgetheilt, nach welcher eine reine Säure erhalten wird, und bei der man des nochmaligen Destillationsprocesses überhoben ist. 12 Pfund (à 16 Unzen) Bleizucker werden genau mit 24 Unzen Glaubersalz und 6 Unzen Braunstein gemengt, das Gemenge in eine Retorte (am besten in eine Tubulatreorte durch den Tubulus) gegeben, die so geräumig ist, daß sie davon nur bis zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird. Hierauf gießt man 56 $\frac{1}{2}$ Unzen concentrirter englischer Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew., die vorher mit 72 Unzen destillirten Wassers verdünnt worden ist, hinzu, und spült den Retortenhals vollkommen mit 4 Unzen destillirten Was-

fers nach. Man fittet einen geräumigen Ballon vor, und destillirt aus dem Sandbade, bei mäßiger Temperatur, bis die Masse trocken wird, worauf man das Feuer verstärkt und die Destillation so lange fortsetzt, als noch etwas übergeht. Man erhält hierbei im Ganzen 11 Pfund 2 Unzen concentrirten Essig von 1,045 spec. Gew., ganz frei von Schwefelsäure, schwefeliger Säure und von Blei, vorausgesetzt, daß man eine Schwefelsäure, die frei von schwefeliger Säure war, angewendet, auch, daß man bei dem Einbringen in die Retorte Sorge getragen hat, daß nichts von dem Gemenge im Retortenhalse hängen geblieben ist. Das Glaubersalz hat hier den doppelten Nutzen, daß es bei den hohen Hitzegraden, welchen das Ganze ausgesetzt wird, die Schwefelsäure, welche etwa noch frei wäre, auf die festeste bindet, und daß sich der in der Retorte zurückbleibende Klumpen leichter herauschaffen läßt. Dieses Verfahren ist auch von Tromsdorff als sehr zweckmäßig empfohlen worden. Immer ist jedoch nöthig, den auf die eine oder die andere Weise aus dem Bleizucker gewonnenen concentrirten Essig auf Bleigehalt zu prüfen, und nie darf der Apotheker einen solchen Essig eher in den arzneilichen Gebrauch ziehen, als bis er durch sorgfältige Prüfung desselben sich die völlige Ueberzeugung verschafft hat, daß auch nicht eine Spur von dem der Gesundheit so höchst nachtheiligen Bleioryd darin enthalten sey. Hätte sich hier ein Bleigehalt ausgewiesen, so muß dieser durch Schwefelsäure ausgefällt, und dann die Rectification über essigf. Kali vorgenommen werden, oder es wird auch hinreichen, den Essig für sich bei gelinder Hitze zu rectificiren.

Ein guter concentrirter Essig muß klar und farblos seyn, weder brenzlich noch schweflig riechen, und in einem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand hinterlassen. Schwefelsäure wird durch essigf. und salpeters. Baryt angezeigt, wenn der entstehende weiße Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser sich nicht wieder auflöst, in welchem Falle essigf. 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 zugefetzt wird; erfolgt aber die Auflösung hierdurch nicht, so war schwefel. Baryt erzeugt worden, weil der Essig Schwefelsäure enthielt. Ein weniger empfindliches Reagens auf Schwefelsäure ist das essigf. Bleioryd, welches letztere mit der etwa vorhandenen Schwefelsäure ein sehr schwer auflösliches Präcipitat giebt. Dem Essig beigemischte Salzsäure wird durch salpetersaures oder schwefel. Silber angezeigt; doch macht eine geringe dadurch hervorgebrachte Trübung das Präparat keinesweges verwerflich, da ein geringer Gehalt an Salzsäure durch das vorgeschriebene Kali, wie erwähnt worden ist, in das Destillat hineingebracht werden kann. Ein Gehalt an Blei wird durch Schwefelsäure, wodurch schwefel. Bleioryd 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 Schwefelwasserstoff-

gas 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.

Da ein guter concentrirter Essig stets von gleicher Stärke ist, so erfordert er auch stets eine gleiche Menge Alkali zur Sättigung und findet daher auch zu diesem Zwecke, vorzüglich zur Bereitung des *Liquoris ammoniaci acetici*, häufige Anwendung.

Acetum destillatum. Destillirter Essig.

Den Essig destillire mit einem Zusatze von ungefähr dem sechzehnten Theile gepulverter Kohle aus einer gläsernen Retorte oder kupfernen Destillirblase, die verzinnt und mit einem aus reinem Zinne verfertigtem Helme und Kühlrohre versehen ist. Der sechzehnte zuerst übergehende Theil werde verworfen und die Destillation so lange fortgesetzt, als ein klarer, farbloser und von Brenzlichem freier Essig erhalten wird. Bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Drei Unzen müssen zur Neutralisation einer Drachme von dem aus dem Weinsteine bereiteten kohlensauren Kali hinreichen.

Die Darstellung eines reineren Essigs aus dem rohen Essig mittelst der Destillation scheint der Araber *Abukasis*, der im 11. und 12. Jahrhunderte lebte, zuerst beschrieben zu haben, und das von ihm befolgte einfache Verfahren wird auch noch jetzt benutzt. Im Jahr 1786 machte *Lowitz* die interessante Erfahrung bekannt, daß man durch einen Zusatz von $\frac{1}{2}$ gepulverter frisch geglühter Holzkohle das frühe Brenzlichwerden des Essigs verhüten, die Destillation länger fortsetzen, und daher auch einen weit stärkeren destillirten Essig darstellen könne.

Um destillirten Essig zu bereiten, bedient man sich gewöhnlich einer kupfernen gut verzinnten Destillirblase, Helm und Kühlrohre müssen aber von recht reinem englischen Zinne verfertigt seyn, weil sonst, wenn diese Theile des Destillirapparats von bleihaltigem Zinne sind, auch der destillirte Essig bleihaltig wird. Die Blase fülle man $\frac{2}{3}$ voll, setze $\frac{1}{2}$ frisch ausgeglühte, grob zerstoßene Kohlen hinzu, und gebe im Anfange schwaches Feuer, damit nicht der Essig durch die rasch entwickelten spirituoson Dämpfe zum Uebersteigen gebracht werde. Das erste Destillat enthält daher auch sehr wenig Säure, da die Essigsäure weniger flüchtig ist, als die spirituoson und die wäßrigen Theile, und zeigt einen schwachen Weingeistgeruch, der bisweilen etwas ätherisch ist. Dieser erste Theil des Destillats wird bei

Dul'z preuß. Pharmac. II.

Seite gestellt. Je länger die Destillation fortgesetzt wird, desto stärker wird die übergehende Säure. Gegen das Ende der Destillation muß das Feuer behutsam regulirt werden, weil durch ein zu starkes Feuer der Zeitpunkt, wo der Essig brenzlich zu werden anfängt, weit früher herbeigeführt wird, und die stärkste Essigsäure dadurch verloren geht. Der Rückstand ist eine schwarze dicke Flüssigkeit von brenzlich saurem Geruche und Geschmache, die aber noch viel starke Essigsäure enthält und Sapa Aceti genannt worden ist. Will man die in dem Rückstande enthaltene Essigsäure nicht verlieren, so kann man die Flüssigkeit mit Natron sättigen, die schmutzige Lauge mit Kohlen kochen, filtriren und zur Trockne abrauchen. Der erhaltene Rückstand kann zur Bereitung des Essigäthers benutzt werden, nur muß ein etwas größeres Verhältniß Schwefelsäure genommen und der Aether rectificirt werden.

Ein guter destillirter Essig muß klar und farblos seyn, einen angenehmen, rein sauren, nicht brenzlichen Geruch und Geschmack haben, und wenigstens so stark seyn, daß 3 Unzen desselben eine Drachme kohlenf. Kali sättigen. In einem Ubrglase muß er sich eben so wie der concentrirte Essig völlig ohne Rückstand verflüchtigen, und mit Schwefelsäure und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser versetzt sich völlig frei von Blei zeigen, welche Verunreinigung von bleihaltigem zinnernem Helme und Kühlrohre herrühren kann. Indessen kann ein destillirter Essig (und wird es gewöhnlich auch) von Schwefelwasserstoffgas mehr oder weniger gefärbt werden, wenn gleich Helm und Röhre vom reinsten Zinne verfertigt sind und der Essig auch wirklich frei von Blei ist. Der frisch destillirte Essig hat nämlich etwas Zinnorydul aufgelöst, wovon er ein etwas opalisirendes Aussehn erhält, welches beim Versetzen mit Ammoniak bis beinahe zur Neutralisation noch deutlicher hervortritt, so daß allmählig ein weißer Niederschlag sich bildet, der in einem Uberschuß von Ammoniak zum Theil wieder auflöslich ist, welches aber nicht der Fall ist, wenn der Niederschlag von Blei herrührt. Durch blausaures Eisenskali wird in dem fast neutralisirten Essig ein weißer Niederschlag hervorgebracht. Wird ein solcher Essig mit Goldauflösung versetzt, so nimmt er eine mehr oder weniger purpurartige Farbe an (Cassius's Purpur). Zeigt ein destillirter Essig ein solches Verhalten, so kann die durch Schwefelwasserstoff in demselben hervorgebrachte braune Färbung von dem aufgelösten Zinnorydul herrühren, welches sich indessen mit der Zeit, besonders in Gefäßen, welche der Luft vielen Zutritt gewähren, völlig abscheidet, indem es durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in den Zustand des Dryds übergeht, und als solches in den Säuren unauflöslich wird, daher denn auch ein einige Zeit aufbewahrter Essig frei von Zinn ist. Es wird nun leicht seyn, sich zu vergewissern, ob durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelblei oder Schwefelzinn gefällt worden ist, denn man darf nur den verdächtigen Essig verdampfen, wo dann das rückständige essigsaure Bleioryd auflöslich, das Zinnoryd aber unauflöslich seyn wird; auch wird

das vor dem Löthrohre reducirte Metallkorn sich erkennen lassen. Ein destillirter Essig kann aber auch kupferhaltig seyn, durch Uebersteigen der Flüssigkeit aus der nicht vollständig verzinnten kupfernen Blase. Ein solcher Essig wird, wenn er mit Ammoniak fast neutralisirt ist, mit blausaurem Eisenkali einen rothen Niederschlag geben, und eine in den Essig gestellte blanke Messer Klinge wird nach einiger Zeit einen Kupferüberzug zeigen. Auch dieses Metall wird durch Schwefelwasserstoffgas braun niedergeschlagen. Weniger empfindlich auf Kupfer ist die Uebersättigung mit Ammoniak, wodurch der Essig blau gefärbt wird.

Der destillirte Essig muß an einem kühlen dunkeln Orte aufbewahrt werden.

Acetum plumbicum. Bleiessig.

(Acetum saturninum. Liquor Plumbi acetici basici. Liqueur Subacetatis plumbici.)

(Loco Extracti Saturni.)

Nimm: gereinigtes essigsaures Blei sechs Unzen.
Mische es genau mit

drei Unzen zum feinsten Pulver zerriebener Bleiglätte.
In einer kleinen gläsernen Flasche setze hinzu

destillirtes Wasser ein und zwanzig Unzen
und setze es bei Seite, das Gefäß von Zeit zu Zeit durchschüttelnd, bis die rothe Farbe des Bodensatzes völlig verschwunden seyn wird. Dann filtrire und bewahre es gut auf.

Die Auflösung des Mimosenkummis muß auf den Zusatz dieser Flüssigkeit getrübt werden. Spec. Gen. = 1,230 — 1,240.

Der Bleiessig war schon im 15. Jahrhundert von *Vasilius Valentinus* gekannt, besondern Ruf als Heilmittel erlangte derselbe aber erst, als *Soulard* 1767 denselben unter dem Namen Bleiertract so vorzüglich empfahl. *Scheele* untersuchte dieses Präparat und war der erste, welcher erkannte, daß sich die Essigsäure mit dem Bleiorpd zu zwei verschiedenen Salzen vereinigen könne. Als er nämlich in einer Auflösung des Bleizuckers eine Zeitlang Blei liegen ließ, entstand Bleiessig. Diese Erfahrung *Scheele's*, daß es zwei verschiedene Bleisalze gebe, wurde 1802 von *Thénard* bestätigt, welcher zeigte, daß man durchs Kochen einer Auflösung des Bleizuckers mit Bleiglätte ein essigsaures Bleisalz mit mehr Bleiorpd von verschiedenen Eigenschaften erhalte, dessen Eigenschaften und Bestandtheile er auch angab.

Der Bleiessig wurde anfänglich dadurch bereitet, daß man Bleiglätte mit Weinessig in sehr verschiedenen Verhältnissen sieden ließ, bis man von

dem Kupfergehalte der Glätte Nachtheile für den daraus bereiteten Bleieffig befürchtete, und daher Bleiweiß oder Schieferweiß, oder Mennige hierzu zu verwenden empfahl. Da indessen der rohe Weineffig viele fremdartige Stoffe, als Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Dralsäure enthält, die sich mit einem Theile des Bleiorxyds zu schwerauflösliehen und unauflösliehen Verbindungen vereinigen, auch der Farbe- und Extractivstoff des Weineffigs dem Bleiextracte eine sehr dunkle Farbe ertheilte, so wurde von den Herausgebern der früheren preussischen Pharmacopöe die Anwendung des destillirten Essigs vorgeschrieben, welcher mit der Mennige bis zur Hälfte eingekocht werden sollte. Die Stärke des destillirten Essigs ist aber verschieden, je nachdem ein starker oder ein schwacher roher Essig der Destillation unterworfen worden ist, es mußte also auch die Stärke des Bleieffigs verschieden ausfallen, und es gab hier nur das einzige schon von Dörffurt angegebene Mittel, den Bleieffig von einem stets gleichen specifischen Gewichte darzustellen, welches er bei dem gewöhnlichen Bleieffige auf 1,250, beim Bleiextracte auf 1,500 angab. Es ist aber hierbei noch auf einen andern Umstand Rücksicht zu nehmen, auf welchen Bucholz aufmerksam gemacht. Aus dem bei Plumbum im ersten Theile Angeführten geht hervor, daß die Mennige als solche in Säuren unauflöslich ist, und nur dadurch auflöslich wird, daß sie in gelbes auflöslisches Oxyd und in braunes unauflösliches Superoxyd zerfällt, daher eine größere Menge Mennige angewandt werden mußte, von welcher der unaufgelöste Rückstand größtentheils aus dem erwähnten braunen Superoxyd bestand.

Aus diesen Gründen war schon vielfach eine zweckmäßigere Bereitungsweise des Bleieffigs vorgeschlagen worden, welche denn auch mit Recht in unsere jetzige Pharmacopöe aufgenommen worden ist. Der gereinigte Bleizucker ist ein neutrales Metallsalz, dessen Bestandtheile, wenn nicht etwa durch sorglose Aufbewahrung eine theilweise Zersetzung desselben herbeigeführt worden ist, sich in einem stets gleichförmigen bestimmten Verhältnisse befinden, und welches die Eigenschaft besitzt, noch mehr Bleiorxyd, wenn ihm solches dargeboten wird, in sich aufnehmen und sich in ein basisches essigsaures Bleiorxyd umwandeln zu können. Um diesen Zweck zu erreichen, werden also nach unserer Vorschrift 6 Unzen gereinigter Bleizucker mit 3 Unzen zur staubigen Feinheit geriebener Silberglätte genau gemischt, und in einer kleinen gläsernen Flasche mit 21 Unzen destillirten Wassers übergossen und bei Seite gestellt, unter öfterm Umschütteln, bis die Glätte ihre rothe Farbe verloren hat. Die auflösende Einwirkung des neutralen essigsauren Bleiorxyds auf das reine Bleiorxyd erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, und eines Kochens, wie man sonst vorgeschlagen hat, bedarf es nicht, ja dieses wird, etwas lange fortgesetzt, nachtheilig seyn, denn das aufgelöste Bleiorxyd nimmt Kohlensäure aus der Luft auf und fällt als kohlen-saures Bleiorxyd (vergl. Cerussa I. S. 238) nieder. Aus diesem Grunde ist auch nur eine kleine Flasche zur Aufnahme des Gemenges, die also nicht viel atmosphärische Luft enthält, vorgeschrieben worden, aus diesem Grunde

Ist es ferner nöthig, die Flasche zu verstopfen, und auch das fertige Präparat in einem gut verstopften Glase aufzubewahren. Es ist nun leicht einzusehen, daß auf dem hier vorgeschriebenen Wege ein Präparat von stets gleicher Stärke erhalten werden müsse, bei dem auch eine Verunreinigung mit Kupfer durch die gewöhnliche kupferhaltige Silberglätte nicht zu besorgen ist, da auch das schon aufgelöste Kupferoryd durch noch unaufgelöst vorhandenes Bleioryd wieder ausgefällt wird.

Der Bleieffig ist klar und ungefärbt, hat einen sehr süßen und zusammenziehenden Geschmack, röthet die Lackmustinctur nicht nur nicht, sondern reagirt vielmehr etwas alkalisch, wird durch den Zutritt der atmosphärischen Luft getrübt, indem sich kohlenf. Bleioryd niederschlägt, und hat ein spec. Gewicht von 1,250 — 1,240. Wird die Flüssigkeit im luftleeren Raume abgedunstet, oder werden ihr durch Vermischen mit Weingeist die wäsrigen Theile entzogen, so erhält man ein weißes Pulver, welches nach Berzelius aus 86,77 Bleioryd und 13,23 Essigsäure besteht, und ein basisches essigsaures Bleioryd ist. Stellt man eine sehr concentrirte Lauge dar, so kann man dieses Bleisalz in weißen undurchsichtigen Blättern krystallisirt erhalten. Dasselbe ist $Pb^2A = 4826,680$; die hieraus berechneten Zahlen sind 86,67 Bleioryd und 13,33 Essigsäure.

Sollte das Präparat nicht von der gehörigen Stärke seyn, so wird dieses das geringere specifische Gewicht anzeigen; einen Kupfergehalt desselben wird man daran erkennen, daß Ammoniak der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit eine blaue Farbe ertheilt, oder daß diese, nachdem vorher alles Bleioryd durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt worden, durch blausaures Eisentalki roth gefärbt wird.

Der Bleieffig wird nur als äußerliches Mittel gebraucht. Kommt er mit gemeinem Brunnenwasser zusammen, wodurch das Goulard'sche Wasser erhalten wird, so erfolgt eine Zersetzung desselben, indem sowohl die im Wasser reichlich enthaltene Kohlenensäure kohlensaures Bleioryd, als auch die schwefelsauren und salzsauren Salze schwefelsaures und salzsaures Bleioryd (Chlorblei) niederschlagen. Mit einem destillirten Wasser aber läßt sich der Bleieffig ohne alle Trübung mischen, und es giebt dieses Verhalten eine Probe für die Reinheit des destillirten Wassers ab. Man sieht hieraus, daß das mit gemeinem Wasser bereitete Goulard'sche Wasser chemisch verschieden ist von der Mischung des Bleieffigs mit destillirtem Wasser, welche eine verdünnte Auflösung des basischen essigsauren Bleioryds ist; beide können unter verschiedenen Umständen ihre eigenthümliche Wirkung zeigen, ohne daß eine oder die andere Mischung für unwirksam erklärt werden könnte.

*Acetum Rosarum Rosenessig.

Nimm: rothe Rosenblumen drei Unzen.

Gieße darauf

eine hinreichende Menge heißen Essig.

Nach einer Stunde seihe durch, daß anderthalb Pfund sind.
Er sey von rother Farbe, klar.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

* Acetum Rutae. Rautenessig.

Von braungrüner Farbe, klar.

Auch andere Essige können auf dieselbe Weise bereitet werden.

Diese Essige, deren Wirksamkeit durch die jedesmaligen im Essig auflösblichen Bestandtheile der angewandten Pflanzentheile bedingt wird, werden nur noch selten in den medicinischen Gebrauch gezogen, sind in den meisten Fällen entbehrlich und dürfen, als dem Verderben sehr ausgesetzte Mittel, im Allgemeinen auch nicht vorräthig gehalten werden.

Acetum Rubi Idaei. Himbeernessig.

Nimm: frische Himbeeren ein Pfund,
aufgekochten Essig zwei Pfund.

Stelle es in einem verstopften gläsernen Gefäße bei Seite, bis die Flüssigkeit eine gesättigt rothe 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 sey klar.

Der Himbeernessig 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 seyn müssen, welche verpicht und umgelegt werden.

Acidum aceticum. Essigsäure.

(Alcohol Aceti).

Nimm: rohes zu Pulver zerriebenes essigsaures Blei
vier und sechzig Unzen.

Schütte es in eine gläserne tubulirte Retorte, und gieße, nach Anfügung einer Vorlage und nach aufs beste bewirkter Verklebung der Fugen, durch den Tubulus allmählig darauf:

Schwefelsäure achtzehn Unzen, die mit
neun Unzen gemeinen Wassers

verdünnt worden sind. Dann, nach Verschließung des Tubulus, geschehe die Destillation aus dem Sandbade bei allmählig verstärk-

ter Hitze bis zur Trockne. Die erhaltene Flüssigkeit rectificire, wenn sie durch Brenzliches oder durch schweflige Säure verunreinigt ist, über

zwei Unzen aufs feinste zerriebenen Braunstein,

wenn sie durch Schwefelsäure verunreinigt ist, über eine Unze essigsaures Kali,

wenn sie aber Blei enthält, für sich selbst, und bewahre sie in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Sie sey farblos, von Brenzlichem, Schwefelsäure, schwefliger Säure und Blei frei, was durch den Geruch, durch salpetersaure Barystauflösung und durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser erkannt wird. Spec. Gew. = 1,050 — 1,060.

Die Essigsäure findet sich in dem Saft sehr vieler Pflanzen, mit Kali verbunden, besonders in dem Saft von *Sambucus nigra*, *Phoenix dactylifera*, *Galium verum* und *Rhus typhinum*. Der Schweiß, der Harn und selbst die frische Milch der Thiere enthalten diese Säure; sie erzeugt sich bei schlechter Verdauung in dem Magen. Sie ist ferner ein Product aus fast allen vegetabilischen und auch aus mehreren animalischen Substanzen, wenn sie der trocknen Destillation unterworfen werden. Am häufigsten ist sie aber das Erzeugniß derjenigen Art der Gährung, welche wir die saure Gährung nennen, über welche, so wie über die vermittelt des Platinsuboxyds erzeugte Essigsäure, im 1. Th. S. 4. gehandelt worden ist. Durch die Gährung, bei Verwesung der in der Dammerde vorhandenen vegetabilischen und thierischen Stoffe, entsteht auch die bei sumpfigen Stellen sich findende Essigsäure.

Schon bei *Acetum concentratum* ist angegeben worden, daß Stahl zuerst eine reine starke Essigsäure aus den essigsauren Salzen darzustellen empfahl. Daß es möglich sey, eine reine Essigsäure in so sehr concentrirtem Zustande darzustellen, daß sie in der Kälte krystallisire, sand Lowiß im J. 1789, als er durch Frost concentrirten Essig im Wasserbade über Kohlen abzog, und dann, als bei diesem Wärmegrade nichts mehr überdestillirte, eine stärkere Hitze auf den Rückstand einwirken ließ. 1793 machte er die Vorschrift bekannt, aus 3 Th. getrocknetem essig. Natron und 8 Th. saurem schwefel. Kali, und 1800, aus 3 Th. trockenem essig. Kali und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure, eine reine krystallisirbare Essigsäure darzustellen, welche Säure er Eisessig, *Acetum glaciale* nannte. Die erstere Methode war denn auch die in die bisherige Pharmatopöe mit Abänderung der Verhältnisse aufgenommene. Jetzt ist die Anwendung des Bleizuckers zur Darstellung einer reinen Essigsäure, als mit geringeren Kosten zum Ziele führend, nicht nur gestattet, sondern vorgeschrieben, indem bei diesem

gewöhnlich nur zu äußerlichen Zwecken, als Niesmittel dienenden Präparate auch die Rücksicht, jeder möglichen Verunreinigung mit dem so schädlichen Bleie vorzubeugen, welche bei dem als innerliches Heilmittel häufig zur Anwendung gelangenden *Acetum concentratum* die Ausschließung des Bleizuckers räthlich machte, wegfällt. Die Anwendung einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus die Ingredienzen in die Retorte gebracht werden, hilft wesentlich einer Verunreinigung des Destillats vorzubeugen. An die nur bis zur Hälfte angefüllte Tubulatretorte wird eine geräumige Vorlage durch einen Kitt von Gyps und starkem Mehlkleister angefirret, und wenn das Lutum gehörig ausgetrocknet, auch der Tubulus mit nasser Blase verschlossen ist, bei allmählig, besonders gegen das Ende der Destillation verstärktem Feuer destillirt, wobei während der Destillation die Vorlage stets kühl erhalten werden muß. Auch hier ist es zweckmäßig, den aus dem Sandbade hervorragenden Theil der Retorte mit dem bei *Acetum concentratum* erwähnten Hute von Pappe zu bedecken. Die Rectification der erhaltenen Säure über Braunstein oder über essigsaures Kali findet in dem bei *Acetum concentratum* Angegebenen ihre Erläuterung, und es ist daher hier nur noch hinzuzufügen, daß, wenn die Essigsäure durch bei der Destillation mechanisch übergerissenes Bleioryd verunreinigt seyn sollte, dieses bei einer in gelinder Hitze bewirkten Rectification derselben für sich im Rückstande bleibt.

Die Aetiologie des Processes ist hier dieselbe, wie bei *Acetum concentratum*. Die Schwefelsäure, von der das vorgeschriebene Verhältniß nur wenig das stöchiometrisch den 64 Unzen Bleizucker entsprechende Verhältniß, nämlich 16,612 Unzen übersteigt, bewirkt wegen näherer Verwandtschaft zum Bleioryd eine Zersetzung des essigsauren Bleioryds, die ausgeschiedene Essigsäure wird in der Hitze verflüchtigt, in der kalt gehaltenen Vorlage aber, an welche die gasförmige Essigsäure ihren Wärmestoff abgiebt, wieder zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtet. Wegen dieser Flüchtigkeit der Essigsäure ist es dann auch nöthig, dieselbe in Glasflaschen mit gut schließenden Glasstöpseln aufzubewahren. Im Rückstande in der Retorte bleibt schwefelsaures Bleioryd, welches zwar keine pharmaceutische Anwendung findet, jedoch mit dem kohlenf. Bleioryd, dem Bleiweiß, gemengt zum Anstreichen mit Oelfarbe benutzt werden kann.

Um eine recht concentrirte Essigsäure zu erhalten, schreibt *Berzelius* vor, verwittertes essigsaures Bleioryd anzuwenden, welches man in einer Tubulatretorte ungefähr mit $\frac{1}{2}$ seines Gewichts, oder noch etwas weniger, concentrirter Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. übergießt, das Ganze mit einer Glasröhre gut umrührt, und bei gelindem Feuer destillirt. Etwas schweflige Säure wird die Flüssigkeit bei aller Vorsicht doch enthalten, wovon man sie nach *Berzelius* durch einen geringen Antheil braunes Bleioryd befreien kann, welches an sich in Säuren unauflöslich ist, leicht aber dann auflöslich wird, wenn es Gelegenheit hat, den überschüssigen Sauerstoff an eine andere Substanz abzugeben, welches hier die schweflige Säure ist, die dadurch in vollkommene Schwefelsäure in wenigen

Augenblicken umgewandelt wird, und nun mit dem auflöslich gewordenen Bleiorxyde das fast unauflöbliche schwefelsaure Bleiorxyd von weißer Farbe darstellt.

Die Essigsäure kann im wasserfreien Zustande für sich nicht dargestellt werden, und die concentrirteste Essigsäure von 1,063 spec. Gew. besteht aus 85,12 absoluter Säure und 14,88 Wasser, und der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem Sauerstoffe der Säure wie 1:3, d. h. das Wasser entspricht der Sättigungscapacität der Essigsäure, welche 15,550, nämlich $\frac{1}{2}$ ihres eigenen Sauerstoffs ist. Wenn also in jeder salzartigen Verbindung einer Basis mit der Essigsäure die Neutralität derselben davon abhängt, daß die Basis $\frac{1}{2}$ soviel Sauerstoff enthält, als die Essigsäure, und wir dieses Verhältniß auch bei dem Wasser, durch welches die Essigsäure zur wasserhaltigen Säure wird, wieder finden, so sind wir berechtigt, diese Verbindung der Essigsäure mit diesem Verhältnisse Wasser als eine chemische anzusehen, in welcher das Wasser die Rolle einer Basis vertritt, und daher auch nur durch eine stärkere Basis — Alkali, Erde oder Metalloxyd — ausgetrieben werden kann, daher es wohl möglich wird, ein wasserfreies, essigsaures Salz, aber nicht eine wasserfreie Essigsäure darzustellen. Alle Bemühungen also, eine wasserfreie Essigsäure darzustellen, wie man sie wohl früher gemacht hat, können daher nur eine Zersetzung der Säure zur Folge haben. Wenn nach der von *Verzelius* gegebenen Vorschrift die concentrirte Schwefelsäure ohne alle Vermischung mit Wasser angewandt wird, so ist diese selbst eine wasserhaltige Säure, welche, indem sie sich mit dem Bleiorxyd verbindet, ihr bis dahin chemisch gebundenes Wasser an die Essigsäure abtritt, die nun als wasserhaltige Säure bestehen und überdestilliren kann. Hiermit hängt eine zuerst von *Cheley* gemachte Erfahrung zusammen, daß nämlich eine Essigsäure von größerem specifischem Gewichte nicht selten eine geringere Menge Alkali zur Sättigung erfordere, als eine Säure von minderm spec. Gew. *Mollerat* hat diese Thatsache aufgeklärt. Die höchst concentrirte Essigsäure wird nämlich durch Zusatz einer gewissen Menge Wassers concentrirt, welches von derselben gleichsam aufgelöst oder vielmehr als Krystallwasser aufgenommen wird, daher die Säure dadurch an specifischem Gewichte gewinnt; geht das Zusehen des Wassers über diese bestimmte Menge hinaus, so wird die Säure von dem Wasser aufgelöst, ihre Dichtigkeit muß dadurch vermindert, ihr specifisches Gewicht verringert werden. (Es läßt sich annehmen, daß die Temperatur der Flüssigkeit im ersten Falle durch jeden Zusatz von Wasser steigen, über den bestimmten Punkt hinaus aber wieder fallen müsse, worauf nicht zu gleicher Zeit die Beobachtung gerichtet gewesen zu seyn scheint). Das Resultat von *Mollerat's* Versuchen ist nun folgendes: Eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 spec. Gew. wurde fortschreitend mit Wasser gemengt und gewogen. Folgende Tabelle, in welcher 110 Theile einer solchen Essigsäure auf den angegebenen Wassergehalt gerechnet sind, giebt die hierbei aufgefundenen Verhältnisse an:

Essigsäure	Wasser	Spec. Gew.
110	0,0	1,0650
—	10,0	1,0742
—	22,5	1,0770
—	32,5	1,0791
—	43,0	1,0763
—	55,0	1,0742
—	66,5	1,0728
—	97,5	1,0658
—	108,3	1,0637
—	118,2	1,0630

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß eine möglichst concentrirte Essigsäure von 1,063 das größte specifische Gewicht zeigt, nämlich 1,0791, wenn 110 Th. derselben 32,5, oder wenn 100 Th. Säure 29,6 Wasser aufgenommen haben. Die concentrirteste Säure enthält, wie wir gesehen haben, 14,8 Proc. Wasser; sie nimmt also gerade die doppelte Menge davon auf, um das größte spec. Gewicht zu erlangen. Von hier an nimmt das Eigengewicht derselben ab und zeigt wieder dasselbe spec. Gewicht, wenn 110 Th. Säure 118,2 Wasser, oder wenn 100 Th. 107,5 aufgenommen haben.

Die reine Essigsäure ist vollkommen klar und durchsichtig; wenn sie recht concentrirt ist, löst sie weiße Nebel aus, und krystallisirt bei 2–3° R. in prismatischen, nadel förmigen, auch blättrigen und andern Krystallen, und wird erst bei einer Temperatur von etwa 10° R. wieder flüchtig. Einem Drucke von 1100 Atmosphären ausgesetzt, wird die concentrirte Essigsäure nach Perkins geschieden in eine feste, sehr schön krystallisirte Säure, und in eine etwa $\frac{1}{3}$ betragende sehr wenig saure Flüssigkeit. Die Essigsäure besitzt einen recht durchdringenden, stechenden, eigenthümlichen, sauren und erquickenden Geruch und einen scharfen sauren, angenehmen Geschmack. Sie verflüchtigt sich leicht und brennt, wenn sie bis zum Verflüchtigen erhitzt worden ist, bei Annäherung eines flammenden Körpers mit leichter blauer Flamme. Mit Wasser verbindet sie sich in allen Verhältnissen, und zieht auch solches aus der Luft an. Die wasserfreie Essigsäure, aus den Salzen berechnet, besteht nach Berzelius aus 47,16 Kohlenstoff, 5,85 Wasserstoff und 46,99 Sauerstoff. Sie ist also $C \cdot H \cdot O^3 = A = 643,186$, woraus durch Rechnung gefunden werden 47,51 Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff und 46,64 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. 15,55. Mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden verbindet sie sich zu eigenthümlichen Salzen, die meistens in Wasser sehr auflöslich sind, im Feuer zerfällt und verkohlt werden, aus denen durch concentrirte Schwefelsäure die Essigsäure in weißen Nebeln entwickelt wird; auch die Auflösung dieser Salze in Wasser zerfällt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft von selbst. Die Essigsäure wird nur zu einem geringen Theile zerstört, wenn sie destillirt oder in Gasgestalt durch glühende Glasröhren geleitet wird;

wenn man sie aber durch ein glühendes eisernes Rohr leitet, oder ein essigsaures Salz destillirt, so wird sie vollkommen zerlegt, und in Wasser, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas, und zum größten Theile in eine eigene, brennbare, flüchtige, naphthaähnliche Flüssigkeit verwandelt, welche letztere schwerer als Alkohol, aber leichter als Wasser ist, einen durchdringenden nicht unangenehmen Geruch besitzt, und die man Spiritus pyro-aceticus genannt hat. Sie ist von Chevreux entdeckt.

Verunreinigungen der officinellen Essigsäure können darin bestehen, daß sie zuviel Wasser enthält, in welchem Falle sie einen schwächeren Geruch und Geschmack zeigt, auch weniger Alkali zu sättigen vermag. Brenzliche Bestandtheile werden durch den Geruch, Schwefelsäure durch salpetersaure oder essigsaure Barytauflösung, wenn der Niederschlag in zugesetztem Wasser nicht wieder auflöslich ist, schweflige Säure und Bleigehalt durch Schwefelwasserstoffgas entdeckt (vergl. Acetum concentratum). In einem Uhrglase muß sich die Säure vollkommen verflüchtigen. Bei der aus dem Kalisalze bereiteten Essigsäure der vorigen Pharmakopöe kann noch eine Verunreinigung mit Salzsäure vorkommen, welche durch salpetersaures Silberoxyd entdeckt wird.

Die Essigsäure wird gewöhnlich nur als erfrischendes Nidchmittel gegen Ohnmachten, Uebelkeiten u. s. w. angewendet, sie greift aber die Nasenöffnungen und Augen selbst schmerzvoll an, wenn man ihren Dunst unvorsichtig einzieht; sie entzündet die Haut. Das saure Nidchsalz besteht gewöhnlich aus schwefelsaurem Kali mit Essigsäure befeuchtet, man kann dieselbe aber auch aus essigsaurem Kali mit etwas concentrirter Schwefelsäure darstellen. Man hat der Essigsäure schützende Kraft gegen Ansteckung zugeschrieben. Sie löst auch Harze, Gummiharze, Campher, flüchtige Oele, den Faserstoff des Blutes und Eiweiß auf.

Die Salze dieser Säuren finden nicht nur in der Medicin, sondern auch in den Gewerben, in der Gattundruckerei, Anwendung.

*Acidum aceticum aromaticum. Aromatische Essigsäure.

Nimm: Essigsäure eine Unze,
Gewürznelkendl eine Drachme,
Lavendelbl,
Citronendl, von jedem zwei Scrupel,
Bergamottendl,
Thymianndl, von jedem einen Scrupel,
Zimtcassianndl zehn Tropfen.

Mische, daß es eine klare, gelbbräunliche Flüssigkeit werde.

140 Acidum acet. aromatico-camph. — benzoicum

*Acidum aceticum aromatico-camphoratum. Aromatisch-campherhaltige Essigsäure.

Nimm: Campher eine halbe Drachme,
Gewürznelkendl zwanzig Tropfen,
Citronendl zehn Tropfen.

Löse es auf in

vier Unzen Essigsäure.

Sie sey klar und gelblich.

Beide Zusammensetzungen geben angenehme, erfrischende Riechmittel ab. Der sogenannte englische Gewürzeßig (Acetum aromaticum anglicum) ist eine ganz ähnliche Zusammensetzung, und wird dadurch bereitet, daß man 10 Gran Campher, 24 Tropfen Gewürznelkendl und 16 Tropfen Bergamottenöl in einer Unze starker Essigsäure auflöst.

Acidum benzoicum. Benzoësäure.

(Flores Benzoës. Benzoëblumen.)

Nimm: gepulverte Benzoë vier und zwanzig Unzen,
zerriebenes rohes kohlensaures Natron neun
Unzen.

Mische es mit

einer hinreichenden Menge gemeinen Wassers
zur Consistenz eines Breies. Digerire vier und zwanzig Stunden hindurch, die Masse öfters durchrührend, und das durch Verdampfung verminderte Wasser erschend, dann verdünne es mit achtzehn Pfunden gemeinen Wassers und laß es soweit einkochen, daß nach der Colatur noch zwölf Pfund übrig sind. Dieser durch Decantiren von dem Harze getrennten Flüssigkeit mische hinzu

verdünnte Schwefelsäure soviel als hinreichend
ist zur Neutralisation des vorwaltenden
kohlensauren Natrons.

Das dabei erscheinende Harz trenne durch Filtration, und setze der durch Verdunstung auf sechs Pfund zurückgebrachten noch warmen Flüssigkeit aufs neue hinzu

verdünnte Schwefelsäure soviel
daß die Menge der ganzen Säure, sowohl der zur Ausscheidung
des Harzes als der zur Ausscheidung der Benzoësäure ange-

wendeten, vier und zwanzig Unzen betrage. Die nach Beiseitestellung des Gefäßes entstandenen Krystalle werden durchs Coliren gesammelt, dann werde die Flüssigkeit verdunstet, daß sich andere Krystalle zu Boden setzen, und diese Operation so lange wiederholt, als Krystalle entstehen. Die gesammelten schuppenförmigen Krystalle wasche sorgfältig mit kaltem Wasser ab, trockne und bewahre sie auf.

Sie müssen nicht mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Natron verunreinigt, was durch salpetersaure Barytaauslösung erkannt wird, von nicht gar zu gelber Farbe und von einem schwachen Benzoëgeruche seyn.

Die Benzoësäure findet sich in mehreren vegetabilischen Substanzen, in der Benzoë, in der Vanille, dem Peru-Balsam, der Tonkbohne, dem Ambra, dem Jimmt, der Jimmtcassia (Buchn. Meyer. VI. S. 1.), im Storax, in den Melilotenarten u. s. w.; in einigen ätherischen Oelen, als dem Bittermandelöle, erzeugt sie sich durch Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft. Sie kommt aber auch im Thierreiche vor, in dem Harn mehrerer gras- und heufressenden Thiere, besonders des Kameels, des Pferdes und der Kuh, zuweilen findet sie sich auch in dem Harn der Menschen, vorzüglich bei Kindern. Am häufigsten findet sie sich aber in dem Benzoëharze, von dem sie zuerst gewonnen wurde und auch daher ihren Namen erhalten hat.

Die Benzoësäure ist zuerst 1608 von Blaise de Vigenère durch trockne Destillation des Benzoëharzes dargestellt, und unter dem Namen Benzoëblumen beschrieben worden. Im Jahr 1703 machte Turquet de Mayerne zwei Vorschriften zur Gewinnung der Benzoëblumen bekannt, bei denen beiden jedoch die trockne Destillation zum Grunde lag. 1671 fand Ehrenfried 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 wässrig-geistigen Flüssigkeit nach Verlauf eines Monats ein den Benzoëblumen an Geruche und Geschmache ähnliches Salz angeschossen war. Doch scheint diese Wahrnehmung nicht weiter berücksichtigt worden zu seyn. Lichtenberg zeigte dann durch Versuche (in Crell's neuesten Entdeckungen in der Chemie. IV. S. 9.), daß dieses Salz eine eigenartige Pflanzensäure sey, die mit Alkalien und Erden leicht auflösbare 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 löstrennte. Götting wandte dann 1781 kohlen-saures Kali und Gren

1785 koblens. Natron, beide aber die wohlfeilere Schwefelsäure an. 1798 zeigte Deyeur, daß auch durch Ausfochen des Benzoesharzes mit reinem Wasser die Benzoesäure in sehr reinem Zustande erhalten werden könne, welches Verfahren jedoch, wegen der geringen Ausbeute (von 16 Unzen Harz 3—4 Drachmen Säure), wenig Beifall fand. 1801 verbesserte Fischer (Handbuch der pharmaceutischen Praxis, 1801. 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. Suerfen (Berl. Jahrb. 1806. S. 121.) wandte weniger Kali als gewöhnlich an, und erhielt eine größere Menge reiner Säure. Bucholz (Taschenbuch 1810. S. 50.) gab an, daß Digestionswärme hinreichend sey, um mittelst des kohlensauren Natrons aus dem zum Brei angerührten Benzoesharze die Säure auszuziehen. Stolze (Berl. Jahrb. XXV. 1. 1823. S. 75.) befolgte eine schon von Bucholz angegebene Methode, daß er zur bessern Aufschließung des Benzoesharzes dieses in Weingeist auflöste, zur Entfärbung aber, da die benzoësauren Alkalien durch Kohle nur schwer entfärbt werden, die frisch gefällte Thonerde vorschlug. Berzelius hat zu diesem Zwecke die Blutlaugenkohle empfohlen. Weniger Abweichendes bieten die von Buchner, Jerome, Weltmann u. A. angegebenen Methoden dar.

Die Benzoesäure ist mit den übrigen Bestandtheilen des Benzoesharzes in so inniger Verbindung, daß ein bloßes Sieden des Harzes mit reinem Wasser wenig wirkt, daß es vielmehr chemisch einwirkender Mittel bedarf, welche vermöge ihrer näheren Verwandtschaft zu der Säure diese aus ihren bisherigen Verbindungen zu trennen vermögen, und hierzu sind unstreitig die Alkalien die passendsten. Das Natron verdient aber in diesem Falle vor dem Kali den Vorzug, weil es mit der Schwefelsäure, welche nachher zur Zersetzung des benzoësauren Salzes angewandt wird, ein leichter auflösliches Salz giebt als das Kali mit dieser Säure, das schwefelsaure Natron also leichter in der Auflösung bleibt als das schwefelsaure Kali, durch welches die niederfallende Säure verunreinigt werden kann. Die vorgeschriebene Menge kohlensauren Natrons ist mehr als hinreichend, um alle auch in der besten Sorte Benzoes vorhandene Säure zu binden, welches durch 24stündige Digestion der breiförmigen Masse, in welcher die concentrirte Natronlauge kräftig einwirken kann, bewirkt wird. Wird sogleich Siedehitze angewendet, so bäckt das Harz zusammen, und hindert die Einwirkung des Natrons.

Durch das nachherige Sieden wird die vollständige Auflösung des in der breiigen Masse vorhandenen benzoësauren Natrons bewirkt, zugleich wird aber auch eine seifenartige Verbindung, durch Einwirkung des im Ueberschusse vorhandenen Natrons auf das Harz der Benzoes entstanden — eine Benzoesharzseife — in dem siedenden Wasser aufgelöst, welche es auch in der bis auf zwölf Pfund eingekochten und heiß colirten Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten und Stehenlassen der Flüssigkeit scheiden sich harzige Theile aus,

weil die erkaltete Natronlauge nicht alles in der Siedehitze aufgelöste Harz in der Auflösung erhalten kann, von welchem dieselbe noch mehr fallen läßt, wenn das vorwaltende Natron, vermöge dessen eben das Harz in der Auflösung erhalten wurde, durch nach Vorschrift der Pharmacopöe bereitere verdünnte Schwefelsäure neutralisirt wird, und damit dieses vollständiger geschehe, wird die Flüssigkeit bis auf $\frac{2}{3}$ eingekocht. Von dem ausgeschiedenen Harze wird die Lauge durch ein Filtrum geschieden, diese dann bis auf sechs Pfund eingedampft, und während sie noch heiß ist, damit nämlich beim Erkalten nicht benzoësaures Natron sich ausseide, auch die Reaction der Stoffe kräftiger erfolge, aufs neue so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, daß die Menge der im Ganzen verbrauchten Säure 24 Unzen betrage. Die verdünnte Schwefelsäure der Pharmacopöe besteht in 6 Unzen aus 5 Unzen Wasser und 1 Unze Säure, so daß also in 24 Unzen verdünnter Schwefelsäure 4 Unzen concentrirter Säure von 1,850 spec. Gew. vorhanden sind. Nach stöchiometrischer Berechnung erfordern 9 Unzen des krystallisirten kohlen-sauren Natrons zu ihrer Neutralisation etwa 3,1 Unze; es wird also die vorgeschriebene Menge Säure auch selbst dann, wenn die concentrirte Schwefelsäure, aus welcher die verdünnte bereitet worden, ein etwas geringeres specifisches Gewicht gehabt hätte, und wenn dem kohlen-sauren Natron etwas verwittertes Salz beigemengt gewesen wäre, völlig hinreichend seyn, um das benzoësaure Natron zu zersetzen, indem die Schwefelsäure vermöge ihrer nähern Verwandtschaft sich mit dem Natron verbindet, und die Benzoësäure ausscheidet, welche in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem aber wenig auflöslich ist. Sie würde also aus der kalten Auflösung sogleich in Pulverform niedergeschlagen werden, wogegen, wenn die Zersetzung in der heißen Lauge bewirkt wird, die ausgeschiedene Säure noch in der Auflösung bleibt, und beim allmäligen Erkalten der ruhig stehenden Flüssigkeit Zeit gewinnt, die ihr zukommende regelmäßige Krystallform anzunehmen. Die entstandenen Krystalle werden gesammelt und die Lauge so oft verdunstet, als noch schuppenförmige Krystalle von Benzoësäure entstehen. Bei zu weit fortgesetztem Verdampfen würde aus der schwefelsauren Natron und etwas überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lauge ersteres Salz anschließen, welches an der völlig verschiedenen Form der Krystalle leicht erkannt wird. Die gesammelten Krystalle der Benzoësäure sind durch etwas mechanisch anhaftende Mutterlauge, welche, wie wir gesehen haben, freie Schwefelsäure und schwefelsaures Natron enthält, verunreinigt, welche aber durch öfteres Abwaschen der Krystalle mit kleinen Mengen kalten Wassers, worin sie leicht, die Benzoësäure dagegen schwer auflöslich ist, entfernt werden können. Wenn die letzte Portion des auf die in einem Glasrichter befindlichen Krystalle gegossenen Wassers beim Abdampfen nicht mehr durch salpetersaure Barpfaulösung getrübt wird, dann werden die Krystalle getrocknet und aufbewahrt.

Die Ausbeute an Säure wird an 4 Unzen und auch wohl drüber betragen. Das Benzoëharz kann noch zu Räucherkerzen benutzt werden.

Mit Uebergehung sonstiger im Wesentlichen nicht abweichender Methoden, die Benzoesäure auf nassem Wege zu gewinnen, will ich noch der Darstellung dieser Säure auf trockenem Wege, als der ersten Bereitungsweise, erwähnen, welche ein nackter glasierter Geschirrs, als eines Topfes, eine Schicht pulverisirter Benzoe, und bedeckt das Geschir mit einer festgelebten konischen Papiertute. Der Boden desselben wird nun mäßig erwärmt, wodurch die Benzoe schmilzt, und das Zimmer mit einem dufenden Wohlgeruche, der durch eine Portion ätherisches Del und durch verflüchtigte Benzoesäure entsteht, erfüllt wird. In dieser Periode sublimirt sich die Säure in den Papierkegel, doch muß man die hustenerregenden Dämpfe vermeiden. Das Sublimat erscheint in Gestalt langer Nadeln oder gerader weißer Filamente, die sich in allen Richtungen durchkreuzen. Wenn keine Säure mehr aufsteigt, nimmt man den Papierkegel ab, und setzt einen neuen auf, wo dann bei gesteigerter Hitze noch mehr Blumen von gelblicher Farbe sich ansetzen, die aber einer zweiten Sublimation bedürfen, um ihnen das empyreumatische Del zu entziehen. Man erhält auf diese Weise den achten, auch wohl nur den zehnten oder zwölften Theil des Gewichts der Benzoe.

Büchner in Mainz unterwarf die auf nassem Wege gewonnene Säure, um sie aufs vollkommenste von allen feuerbeständigeren Beimengungen zu befreien, einer Sublimation. Zu 6 Theilen der noch harzhaltigen an einem warmen Orte soviel wie möglich ausgetrockneten Säure wurde 1 Th. frisch ausgeglühter, gepulverter vegetabilischer Kohle gemengt, das Gemenge auf einen porzellanenen Suppenteller in eine halbzollhohe, gleichmäßig ausgebreitete Lage gebracht, um sie der Sublimation zu unterwerfen. Bei vermehrter Hitze erfolgte, wie die Sublimation begann, im ganzen innern Raume des aufgesetzten hohen Cylinders, der mit einem steifen Leige von Mandelkleie bis auf eine kleine Oeffnung festgekittet worden, ein ununterbrochenes Funkenprühen, und dieses schöne Schauspiel wurde eine halbe Stunde lang fortwährend beobachtet, dann aber durch Wegnahme der Vorrichtung unterbrochen. Eine Menge Benzoesäure war aufgetrieben; der Rückstand wurde bei gemäßigterem Feuer in völlig ausgebildeten 2—3 Zoll langen Krystallen von außerordentlichem Glanze aufgetrieben, ohne daß im Finstern eine Erscheinung zu sehen war.

Die Benzoesäure kann auch aus abgedampftem Urin vom Rindvieh oder aus Düngersauche durch Salzsäure niedergeschlagen werden, sie hat dann aber einen unangenehmen Geruch, von dem sie jedoch durch Kochen mit Kohlenpulver befreit werden kann. Eine solche Säure darf aber nicht in den medicinischen Gebrauch gezogen werden.

Die Benzoesäure bildet seidenartige, wie Perlmutter glänzende, ein wenig biegsame Krystalle, die theils nadelförmige Prismen, theils Blätter sind, von 0,667 spec. Gew. Die Farbe der völlig reinen Säure ist weiß, gewöhnlich aber ist sie von etwas anhängenden, öligen oder harzigen Theilchen gelblich gefärbt. Sie hat einen angenehmen, aromatischen, vanillearti-

gen Geruch, der aber erst beim Erwärmen Stärke erlangt, und ihr nicht eigenthümlich ist, sondern den öligen Theilchen zukommt, welche der sublimirten Säure mehr anhängen, als der auf nassem Wege bereiteten, und von denen sie nach *Sie se* durch Auflösen in Alkohol, Filtriren und Niederschlagen mit Wasser befreit werden kann, obgleich sie im geringen Gehalte die Säure keinesweges verwerflich machen. Der Geschmack der Säure ist süßlich-scharf, brennend, welche letztere Empfindung besonders im Schlunde sehr merklich ist. Sie ist in der Luft unveränderlich; über Feuer erhitzt schmilzt sie, und verflüchtigt sich in weißen, stark riechenden und zum Husten reizenden Dämpfen, die sich an kalten Körpern wieder in Gestalt von Nadeln anlegen. Auf ein glühendes Eisen geworfen entzündet sie sich mit einem schwachen Prasseln, und ist überhaupt so brennbar, daß sie ohne Docht mit einer hellen gelben Flamme brennt. Für sich destillirt geht sie größtentheils unzerseht über, und hinterläßt einen nur ganz unbedeutenden Rückstand von Kohle. Die Benzoësäure löst sich in 400 Th. kalten und in 20 Th. kochenden Wassers auf, aus welchen sich $\frac{1}{2}$ krystallinisch ausscheiden, so daß eine concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer weißen fettähnlichen Masse erstarrt, die aus kleinen nadel förmigen Krystallen besteht, und aus welcher man die übrige Auflösung herauspressen kann. Im Alkohol ist sie leicht und in großer Menge auflöslich, und wird aus dieser Auflösung durch Wasser niedergeschlagen. Die Benzoësäure röthet die Lackmustrinctur, aber nicht den Weilsensyrup. Von der concentrirten Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie aufgelöst, durch Zusatz von Wasser aber ohne alle Veränderung wieder abgeschieden. Mit den Laugensalzen bildet sie süßlich schmeckende Salze, welche durch eine langsam gesteigerte Hitze zerstört werden, indem die Säure sich in Dampf verwandelt. Die auflöslichen benzoësauren Salze werden durch die starken Säuren zerseht, und die Benzoësäure krystallinisch ausgeschieden. Die Benzoësäure besteht aus 75,36 Kohlenstoff, 4,92 Wasserstoff und 19,72 Sauerstoff; sie ist also $C^5H^4O = Be = 507,144$. Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehalts, d. h. 6,58.

Aus diesen Eigenschaften der reinen Benzoësäure ergibt sich das Erkennen und die Prüfung einer unreinen Säure von selbst. Eine stark gelb oder braun gefärbte Säure enthält zuviel harzige Theile. Eine Verunreinigung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsaurem Salze wird auf die angegebene Weise durch salpetersaure oder auch salzsaure Barytaauflösung entdeckt, welche sogleich mit der sich vorfindenden Schwefelsäure den unauflöslichen Schwerspath erzeugen. Eine reine Benzoësäure muß sich vollständig und leicht in Alkohol auflösen, und in einem Platinlöfchchen schnell in Fluß kommen, beim Erkalten allemal in Nadeln wieder krystallisiren, beim stärkeren Erhitzen sich aber vollkommen verflüchtigen, wobei nur eine Spur Kohle von dem Harze zurückbleiben darf. *Wurzer* hat auf eine Verfälschung der künstlichen Benzoësäure mit einer Art gröblich gepulverten Faserknetes von seidenartig perlmutterartigem Glanze aufmerksam gemacht; eine solche oder ähnliche Verfälschung wird aber leicht durch Auflösen in Weinsdulz's preuß. Pharmak. II.

geist und Verflüchtigen der Säure erkannt werden, wo diese Beimengungen im Rückstande bleiben. Sollte die Säure aus Harn bereitet worden seyn, so würde dies der nicht zu verkennende Harngeruch, besonders beim schwachen Erhitzen anzeigen.

Die Benzoësäure wird in sehr kleinen Gaben mit Zucker abgerieben in Pulverform innerlich gegeben. Ein Zusatz von Alkalien und Erden, als Natron, Magnesia u. s. w., würde die Säure in benzoësaure Salze umwandeln. Die ursprünglich in den Heilapparat eingeführten Benzoëblumen enthielten immer zugleich etwas Empyreuma, sind also mit der jetzigen Benzoësäure nicht völlig identisch.

* Acidum boracicum. Borarsäure.

(Sal sedativum Hombergii. Homberg's Sedativsalz.)

Nimm: pulverisirten Borax vier Unzen.

Löse sie auf in

zehn Unzen kochenden destillirten Wassers. Der noch heißen Flüssigkeit setze tropfenweise und vorsichtig eine Unze käufliche rectificirte Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren hinzu, und stelle das Gefäß bei Seite, so lange als noch Krystalle sich zusammenfügen. Die nach Herausnahme derselben rückständige Flüssigkeit werde verdampft, bis ein Salzhäutchen erscheint. Dann werde sie bei Seite gestellt, damit sie eine neue Menge Krystalle ausscheiden lasse, und diese Operation werde wiederholt, so lange als noch Krystalle von Borarsäure sich erzeugen. Die gesammelten und getrockneten Krystalle werden geglüht, dann in Wasser aufgelöst und von neuem in Krystalle gebracht.

Es seyen schuppenförmige, weiße, fast geschmacklose, trockne, nicht flüchtige Krystalle, aber mit Hülfe des Löthrohrs geglüht, ein glasartiges Kügelchen gebend, in zwanzig Theilen Wasser auflöslich, in Alkohol aufgelöst die Flamme desselben grün färbend, mit Schwefelsäure nicht gar zu sehr verunreinigt, was durch salpetersaure Barytauflösung erforscht werden kann.

Becher scheint schon 1675 das Sedativsalz zufällig erhalten zu haben, doch schreibt man die erste Entdeckung desselben gewöhnlich Homberg im J. 1702 zu, der jedoch die Natur desselben nicht kannte. Er hatte dasselbe zufällig erhalten, als er eine Mischung von Borax und Eisenvitriol mit Wasser destillirte. Stahl zeigte hierauf 1723 und Lemeroy 1728, daß diese Säure nicht von der Schwefelsäure herrühre, weil sie auch vermittelst

der Salpetersäure und Salzsäure durch Sublimation ausgeschieden werden könne. Geoffroy der Jüngere zeigte endlich 1732, daß die Borarsäure im Borar mit Natron verbunden sey, und daß sie aus demselben mittelst zugesetzter Schwefelsäure durch Krystallisation gewonnen werden könne. Bucholz bestimmte 1804 durch Versuche die Menge der erforderlichen Schwefelsäure, nämlich 1 Th. auf 4 Th. Borar.

Die Borarsäure findet sich hauptsächlich im natürlichen Borar an Natron gebunden, sie kommt aber auch im freien Zustande vor in einigen warmen Quellen Toscana's (vergl. I. S. 182); später ist sie auch von Werner, Mascagni und Klapproth als Bestandtheil verschiedener Fossilien, als des Boracits, des Datoliths u. entdeckt worden.

Bei Befolgung der gegebenen Vorschrift zur Gewinnung der Borarsäure wird der Borar, aus Natron und Borarsäure bestehend, durch die Schwefelsäure zersetzt, welche sich des Natrons bemächtigt, und die Borarsäure wird ausgeschieden, bleibt aber, da sie in heißem Wasser um vieles auflöslicher ist als in kaltem, in der heißen Flüssigkeit noch aufgelöst, und nimmt beim langsamen Auscheiden während des Erhaltens der Lauge die regelmäßige ihr zukommende Krystallform an. Während des Zusetzens der Schwefelsäure wird die Flüssigkeit fortwährend mit einem Glasstäbchen umgerührt, damit die Schwefelsäure mit allen Theilchen der Borarauflösung in Verührung komme und eine vollständige Zersetzung des Borares erfolge. Durch Verdampfen der Lauge erhält man dann noch mehr krystallisirte Borarsäure, mehr oder weniger mit dem durch die Schwefelsäure gebildeten Glaubersalze verunreinigt. Die gesammelten Krystalle werden mit kaltem destillirten Wasser abgespült und, wenn die Flüssigkeit gut abgetropft ist, getrocknet, geglüht, hierauf in ihrem fünffachen Gewichte kochendem destillirten Wassers aufgelöst, und durch Krystallisation von dem dabei befindlichen schwefelsauren Natron gereinigt. Die durch bloße Krystallisation gewonnene Borarsäure enthält nämlich noch etwas Schwefelsäure, und zwar wahrscheinlich chemisch gebunden, von welcher sie nur dadurch befreit werden kann, daß man sie im vollkommen getrockneten Zustande in einem Platintiegel der Glühhitze aussetzt, bei welcher die Schwefelsäure verflüchtigt wird, die Borarsäure aber zurückbleibt, worauf sie wieder aufgelöst und krystallisirt wird.

Die Borarsäure schießt in glänzenden Schuppen an, ist fett im Anfühlen, hat keinen Geruch, und einen schwachen kaum säuerlichen Geschmack. Spec. Gew. = 1,480. Das Lackmuspapier wird schwach davon geröthet. Sie wird in 20 Th. Wasser von + 15° aufgelöst, ist aber in kochendem Wasser leichter, nämlich in 4 Th., auflöslich. In Verbindung mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und ein geringer Theil der Borarsäure kann damit sublimirt werden, daher auch ihre Entdeckung und frühere Gewinnung auf diesem Wege möglich war. In völlig trockenem Zustande aber ist sie feuerbeständig und schmilzt vor dem Glühen zu einem Glase, das wieder in Wasser auflöslich ist. Sie ist in 5 Th. Alkohol auflöslich und die Auflösung brennt mit einer schönen grünen Flamme. Diese Auflösung färbt das

Kurkumpapier braun, ganz wie ein Alkali, und die Farbe wird durch Verdunstung des Alkohols noch brauner. Auch mit den Dämpfen des Weingeistes wird sie versüchtigt. Sie ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft eine der schwächsten Säuren, vertreibt aber in der Glühitze vermöge ihrer Feuerbeständigkeit die meisten süchtigeren Säuren.

Die krystallisirte Borarsäure ist eine wasserhaltige Säure mit Krystallwasser. Bei einer gelinden Hitze verliert sie das letztere und verwittert, und bei nicht viel höherer Temperatur geht selbst das mit der Säure als Basis verbundene Wasser verloren. Geschmolzene Borarsäure nimmt Wasser aus der Luft auf, und zerfällt in offenen Gefäßen von selbst. 100 Th. krystallisirte Borarsäure enthalten 43,63 Wasser, wovon die Hälfte Krystallwasser ist. Mit den Salzbasen verbindet sie sich in so vielen Verhältnissen, und mit so geringen Affinitäten, daß ihre Sättigungscapacität schwer zu bestimmen ist. *Berzelius* nimmt den Borar als ihre neutrale Verbindung an, und bestimmt darnach ihre Sättigungscapacität auf 11,468 oder $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffgehalts. Nach Entdeckung der Zusammengesetztheit der Alkalien haben nämlich *Gay-Lussac* und *Thénard* im J. 1808 gezeigt, daß auch die Borarsäure aus einer eigenthümlichen Grundlage, dem Boron, Bor, und aus Sauerstoff zusammengesetzt sey, und zwar in dem Verhältnisse, daß 100 Th. Bor 220,62 Th. Sauerstoff aufnehmen, oder daß 100 Th. derselben bestehen aus 31,19 Bor und 68,81 Sauerstoff. *Berzelius* nennt sie Vorsäure. Sie ist hiernach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Bor und 6 At. Sauerstoff, d. h. $\ddot{B} = 871,966$. Die wasserhaltige Vorsäure ist $\ddot{B}\ddot{H} = 1209,403$, und enthält 27,90 Procent Wasser. Die krystallisirte Säure ist $\ddot{B}\ddot{H}^o = 1546,840$ und enthält 43,63 Procent Wasser.

Die Borarsäure war nur in früheren Zeiten als beruhigendes Mittel im Gebrauch, jetzt findet sie nur noch zu Löthrohrversuchen Anwendung.

* **Acidum hydrocyanicum seu borussicum.** Wasserstoffblausäure oder preussische Säure. Blausäure.

Nimm: Käufliches von Unreinigkeiten freies zerriebenes blaues saures Eisenkali eine Unze.

Schütte es in einen etwas hohen gläsernen Kolben, und setze hinzu: reine Phosphorsäure zwei Unzen, die mit drei Unzen alkoholisirtem Weingeiste gemischt worden. Nachdem die Mündung des Kolbens mit baumwollenem Gewebe (*Mouffelin*) bedeckt worden, werde ein Helm nebst Vorlage angefügt, in welche

alkoholisirter Weingeist eine Unze hineingegossen worden ist. Nach fester Verklebung der Fugen und nach Einsenkung der Vorlage in sehr kaltes Wasser, geschehe die

Destillation bei gelinder Wärme, so lange als etwas Flüssiges übergeht, so daß ein etwas feuchter nicht völlig trockener Rückstand zurückbleibe. Nach Beendigung der Destillation, und nachdem die Gefäße erkaltet sind, setze der erhaltenen Flüssigkeit

so viel alkoholisirten Weingeist hinzu, daß das Gewicht der ganzen Flüssigkeit sechs Unzen betrage. Dann gieße sie in kleine, eine halbe Unze fassende Fläschchen aus, welche gut verstopft an einem dunkeln Orte mit der größten Vorsicht aufbewahrt werden müssen.

Hundert Gran dieser Säure mit Alkaliflüssigkeit, dann mit salzsaurer Eisenoxydaufösung, endlich mit Salzsäure in hinreichender Menge vermischt, müssen vier Gran blausaures Eisen geben.

Diesbach und Dippel entdeckten im Jahr 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 Bergmann 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 sey. 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 seyen. Berthollet bestätigte 1787 diese 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 wasserfreie 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 sey.

Das Radical der Blausäure, der Blausstoff, wird nicht allein, wie oben erwähnt worden, bei dem Blühen thierischer stickstoffhaltiger Körper gebildet, sondern auch bei andern Operationen, als beim Durchtreiben des Ammoniakgases durch in einer Porcellanröhre stark glühende Kohlen, bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure. Die Blausäure 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*, *Padus*, *Amygdalus persica*, in den Kernen von *Amygdalus communis amara*, *persica*, *Prunus armeniaca*, *domestica*, *Cerasus*, in den Blüthen von *Prunus spinosa*, *Padus*, *Amygdalus persica*, in der Rinde von *Prunus Padus*, ja selbst in der Oberhaut der Aepfelkerne, nach *Gr a s m a n n* auch in der Wurzel von *Sorbus aucuparia*. Daher enthält auch das über jene Pflanzentheile abgezogene Wasser blausäurehaltiges flüchtiges Del.

Wenn getrocknete thierische Materie, z. B. getrocknetes Blut, Horn, Klauen u dergl. mit kohlen-saurem Kali vermengt und so lange zusammen geglüht werden, bis alle flüchtigen Theile ausgetrieben sind, so treten Kohlenstoff und Stickstoff in einem solchen Verhältnisse zusammen, daß sie das von *Gay-Lussac* entdeckte Eyan, den Blausstoff, bilden, indem zu gleicher Zeit das Kali von der Kohle zu Kalium reducirt wird, welches sich mit dem sich bildenden Eyan zu Eyankalium vereinigt. Die Blutlange, d. h. die durch Auslaugen des Gemenges erhaltene Flüssigkeit, enthält nun Eyankalium (oder cyanwasserstoffsaures Kali auf dieselbe Weise, wie man von dem Chlornatrium annehmen kann [vergl. *Acidum muriaticum*]), daß es bei der Berührung mit Wasser in chlorwasserstoffsaures Natron zerfalle), aus welchen Verbindungen das Eyan auf andere Metalle übertragen werden kann. Gewöhnlich überträgt man es auf das Eisen, wodurch Berlinerblau entsteht, es kann aber auch auf Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Palladium, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel übertragen werden.

Wird Berlinerblau mit rothem Quecksilberoxyde in Berührung gebracht, so erfolgt unter Mitwirkung des Wassers und der Wärme eine gegenseitige Zersetzung, das Eyan aus dem Berlinerblau vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer in Wasser auflösblichen Verbindung, zu Eyan- oder Blausstoffquecksilber, wogegen der Sauerstoff von dem Quecksilberoxyde an das metallische Eisen tritt, und dieses in unauflösbliches Eisenoryd umwandelt. Das in der Auflösung befindliche Eyanquecksilber kann durch Verdampfen in Krystallen dargestellt werden, kommt dann in seinen äußern Eigenschaften mit den Sauerstoffsalzen völlig überein (vergl. die Einleitung) und enthält dennoch nichts davon. Wird nämlich Eyanquecksilber in einer kleinen Glasretorte über einer Spirituslampe erhitzt, so werden Eyan 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 Eyan geht als Gas weg und kann aufgefangen werden. Das Eyan gas 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 coërcibeln Gasarten und wird bei einem Drucke von $3\frac{1}{2}$ — 4 Atmosphären zu einem farblosen Liquidum condensirt, welches sich noch bei -18° C. flüssig erhält. Wasser nimmt davon 42mal und Alkohol 23mal 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 Kohlenstoff und einem Volum Stickgas, zu einem Volum condensirt; erhält die stöchiometrische Zahl $NC = 329,911$, und besteht dem Gewichte nach aus 53,66 Stickstoff und 46,34 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 von Berzelius sogenannten Salzbilder, also an Chlor, Brom, Jod und Fluor, 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 in 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 (Cyanüre) verbinden sich meist mit einander zu Doppelsalzen (zu Doppelcyanüren), und vorzüglich hat das Eisencyanür die Eigenschaft, mit den Cyanüren der meisten bekannten Körper Verbindungen zu bilden, welche theils in Wasser auflöslich, theils in Wasser unauflöslich sind; dahin gehören das Kaliumeisencyanür (Cyaneisenkalium, blausaures Eisensali, Blutlaugensalz), das Natriumeisencyanür (Cyaneisenatrium, blausaures Eisennatron), das Ammoniumeisencyanür (Cyaneisenammonium, blausaures Eisenammoniat) u. s. w.

Das Cyan verbindet sich ferner (eben so wie das Chlor) mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, und beide Verbindungen sind Säuren, nämlich mit dem ersteren verbindet es sich zu der Cyansäure und mit dem letzteren zu Cyanwasserstoffsäure, Blausäure; mit keinem von beiden kann es aber unmittelbar verbunden werden. Die Cyansäure kann selbst nicht in Berührung mit Wasser bestehen, sondern nur an Basen gebunden. 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 Verhält-

nissen, und diese Verbindungen sind gleichfalls Salzbilder; die Verbindung des Schwefelcyans mit dem Wasserstoffe ist die Schwefelcyanwasserstoff- oder die Schwefelblausäure, welche auch schon gebildet nach Versuchen von Schuster in den Blüthen der *Spiraea ulmaria* (Berl. Jahrb. XXIX. 1827. S. 59.) vorzukommen scheint.

Die Blausäure ist also dem eben Vorgetragenen zufolge eine Cyanwasserstoffsäure, d. h. eine Verbindung des Cyan mit dem Wasserstoffe, welche sich wie eine Säure verhält. Die von Scheele befolgte Methode zur Darstellung derselben war nun folgende: 2 Th. recht fein zerriebenen Berlinerblaus werden mit 1 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 unlöslichen Cyanquecksilber, wogegen der Sauerstoff aus dem Quecksilber das Eisen in unlösliches Eisenoryd verwandelt. Die Auflösung, die einen metallischen Geschmack hat, wird abgeseiht, das Unaufgelöste mit 2 Th. kochendem Wasser ausgewaschen und ausgebrüht. Die erhaltene, das Cyanquecksilber aufgelöst enthaltende Flüssigkeit wird hierauf mit $1\frac{1}{2}$ Th. Eisenfeilspähne und $\frac{3}{4}$ Schwefelsäure gemengt, und das Gemenge so lange umgeschüttelt, bis das Quecksilber sich abscheidet. Damit hier die Schwefelsäure ihre Verwandtschaft zu dem Eisenorydul befriedigen könne, wird ein Theil Wasser zerlegt, dessen Sauerstoff die Eisenfeilspähne 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 abscheidet, 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 übergegangenem Schwefelsäure durch Rectification über kohlsauren Kalk befreit wird.

Wauquelin 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 Bleioryd weg, klärt ab und gießt die Säure in mehrere Fläschchen.

Da nach diesen Methoden immer eine sehr wasserhaltige Blausäure erhalten wird, so gab Gay-Lussac folgende Vorschrift zur Darstellung einer wasserfreien Blausäure: An eine tubulirte Retorte wird das eine Ende einer $\frac{3}{4}$ bis 1 Elle langen Glasröhre luftdicht angekittet, deren anderes Ende in einen kleinen Glaskolben eingekittet wird. Die Glasröhre füllt man erst zu einem Drittheil ihrer Länge mit grobgestoßenem Marmor, die zwei andern Drittheile aber füllt man mit grobgepulvertem geschmolzenem Chlorcalcium (salzsaurem Kalk). In die Retorte wird feingeriebenes Cyanquecksilber eingelegt, mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei man einen Ueberschuß an Cyanquecksilber anwenden muß, um zu vermeiden, daß

keine Salzsäure mit übergehe. Zum Auffangen der etwa dennoch mit übergehenden Salzsäure wird der Marmor in die Glasröhre eingelegt, welcher die Säure aufnimmt, wogegen kohlenfaures Gas ausgetrieben wird. Für diese muß man daher entweder an der Röhre oder noch besser an der Vorlage einen Ausgang haben, den man verschließen kann, wobei aber Cyanwasserstoffsäure verloren geht. Beim gelinden Erwärmen destillirt die Cyanwasserstoffsäure über, und condensirt sich zuerst um den Marmor herum in der Röhre, von wo aus man dieselbe dann durch gelinde Wärme zum Chlorcalcium, und von da in die Vorlage treibt, welche durch ein erkältendes Gemisch eiskalt erhalten werden muß.

Nach Bauquelin erhält man diese Säure leichter, wenn man eine Glasröhre mit trockenem Cyanquecksilber füllt, und an dem einen Ende Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, wobei Cyanwasserstoffsäure und Schwefelquecksilber gebildet werden. Wenn man die Röhre dabei mit warmem Wasser umgiebt, so destillirt die Cyanwasserstoffsäure an dem andern Ende ab, und kann hier in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen werden. Wenn man die Arbeit abbricht, ehe noch die Zerlegung des Cyanquecksilbers bis an das andere Ende der Röhre vorgerückt ist, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure rein von Schwefelwasserstoffgas, und das unzerlegte Cyanquecksilber kann durch Wasser ausgezogen werden.

Trautwein entzieht der wasserhaltigen Blausäure, die vermittelst Kältemischungen stets kalt erhalten wird, durch Chlorcalcium das Wasser, bis dieses Salz nicht mehr feucht wird.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige, tropfbare Flüssigkeit, von einem starken, dem der bitteren Mandeln ähnlichen Geruche, schmeckt anfangs kühlend, dann brennend, und erregt hinterher im Schlunde einen starken Geschmack nach bitteren Mandeln und ein unangenehmes Gefühl. Ihr spec. Gew. ist bei $+7^{\circ}$ C. Wärme 0,7053 und bei 18° = 0,6969. Bei $26,5^{\circ}$ kocht sie. Bei -15° wird sie fest und krystallinisch. An der Luft verdunstet sie mit solcher Schnelligkeit, daß sie selbst bei $+20^{\circ}$ C. eine Kälte hervorbringt, welche hinreichend ist, ihr feste Gestalt zu geben. Sie ist mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Sie röthet das Lackmuspapier schwach. Die wasserfreie Blausäure ist an der Luft entzündlich, sie verbrennt mit rothen und gelben Flammen zu Kohlenensäure, Wasser- und Stickgas. Dieselben Producte bilden sich mit Explosion, wenn man in ein Gemisch von Hydrocyandampf 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. Man erzählt, daß ein Chemiker (Prof. Scharingen in Wien), welcher diese Säure bereitete, und etwas auf den entblößten Arm brachte, binnen zwei Stunden durch die giftigen Wirkungen dieser Säure gestorben sey.

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 zersezt, 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 14 Tage lang ohne eine Spur von Zersezung 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 sezt 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, und in den erwähnten kohlenartigen Körper zerlegt. Das Licht befördert die Zersezung der Blausäure auf eine auffallende Weise.

Die Cyanwasserstoffsäure besteht nach Gay-Lussac's Analyse aus 51,85 Stickstoff, 44,45 Kohlenstoff und 3,70 Wasserstoff; sie ist demnach $\text{NCH} = 342,390$, und besteht nach der Rechnung aus 96,35 Cyan (51,70 Stickstoff und 44,65 Kohlenstoff) und 3,65 Wasserstoff. (Die Cyanwasserstoffsäure ist $\text{NCO} = 429,911$, und besteht hiernach aus 76,74 Cyan [41,18 Stickstoff, 35,56 Kohlenstoff] und 23,26 Sauerstoff.)

Die Alkalien werden von der Cyanwasserstoffsäure reducirt, und ihr metallisches Radical verbindet sich mit dem Cyan. Sie 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 zersezt, wenn sie der freien Luft ausgesetzt werden. Wenn die Cyanwasserstoffsäure sich mit Eisen vereinigt, und die sogenannte Eisenblausäure darstellt, die Porett als eine eigenthümliche Säure, fähig mit den Basen eigenthümliche Salze darzustellen, angesehen hat, so werden sie beständiger, wir müssen aber, wie bereits erwähnt, diese Verbindungen als Doppelcyanüre betrachten.

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 tauglich ist, und es wurde bald als das zweckmäßigste Mittel erkannt, die Blausäure aus dem Blutlaugensalze, dem blausauren Eisenkali, Cyaneisenkalium, Kali zooticum, zu gewinnen. Als

Auflösungsmittel wurde von Cingén, wie von Giese, das Wasser, von Andern, wie von v. Ittner, der Weingeist vorgeschlagen, weil man fand, daß die in Alkohol aufgelöste Blausäure nicht so leicht dem Verderben ausgesetzt sey. Aus dem Blutlaugensalze wurde die Blausäure durch Schwefelsäure entwickelt, da aber hierdurch gewöhnlich 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 denn auch von der Pharmacopöe vorgeschrieben ist. Da die der Destillation unterworfenen Mischung aber stark spritzt, und mechanisch übergeschleudert wird, so muß, wie auch die Vorschrift besagt, ein etwas hoher Kolben angewandt, die Mündung desselben mit Mouffelin bedeckt, und die Destillation über den Helm bewirkt werden, wo dann das Destillat völlig rein ausfällt, und der Vorschrift gemäß in kleinen Gläschen an einem dunkeln Orte aufbewahrt werden muß. Licht und Luft veranlassen nämlich, wie wir gesehen haben, bald eine Zersetzung der Blausäure, eine etwas große Flasche, die oft geöffnet werden müßte, würde bald das Verderben der ganzen Menge herbeiführen; um das Licht abzuhalten, pflegt man die die Blausäure enthaltenden Mischungen mit schwarzem Papier zu umwickeln.

Die Aetiologie des Processes ergibt sich nach dem Vorgetragenen beinahe von selbst. Das Blutlaugensalz sehen wir als bestehend an aus Cyankalium und aus Cyaneisen; kommt nun Schwefelsäure oder Phosphorsäure damit in Berührung, so haben diese Säuren ein großes Bestreben, mit dem Kali und Eisenorydul Verbindungen einzugehen. Damit nun das Kalium und das Eisen oxydirt werden können, wird Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff mit dem Cyan die Blausäure bildet, die in der Wärme überdestillirt. Sehen wir das Blutlaugensalz als ein blausaures Eisenkali an, so werden sich die Säuren geradezu mit den Basen verbinden, und die schon fertige Blausäure destillirt über.

Wenn die in der Pharmacopöe gegebene Vorschrift genau befolgt wird, so wird die Blausäure nicht nur jederzeit völlig rein, sondern auch von gleicher Stärke erhalten werden. Eine Verunreinigung mit Phosphorsäure ist kaum anzunehmen; sie würde sich entdecken durch den Niederschlag, welchen Kaltwasser in der Säure erzeugt, und dadurch, daß nach dem Verdunsten ein auch in strenger Hitze feuerbeständiger Rückstand bleiben würde, der zu einem Glase schmilzt. Sollte statt der Phosphorsäure Schwefelsäure angewendet worden, und etwas davon mit übergegangen seyn, so würde salzsaurer Baryt (Chlorbaryum) einen Niederschlag, wäre Salzsäure vorhanden, so würde salpetersaures Silberoryd einen Niederschlag erzeugen, welcher von Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Wenn aber eine nach Wauquelin's Methode aus dem Cyanquecksilber bereitete Blausäure vorrätzig wäre, so könnte sie noch Quecksilber enthalten, auch vielleicht Blei, von dem zur Abscheidung angewandten Bleioryd; beide Metalle würden durch Schwefelwasserstoffwasser, welches die Metalle mit blauschwarzer Farbe

abscheidet, angezeigt werden. Enthielte sie noch Schwefelwasserstoffgas, so würde essigsäures Bleioryd dieselbe Farbe hervorrufen. Die Stärke der Blausäure wird der Vorschrift der Pharmatopöde zufolge dadurch bestimmt, daß man zu der zu prüfenden Blausäure erst Aetzkali, dann salzsaures Eisenoryd und endlich Salzsäure in hinreichender Menge hinzusetzt. Das Aetzkali bindet zuerst die Blausäure, die aber durch das zugesetzte Eisen als Berlinerblau gefällt wird, indem nämlich das Aetzkali auf die Verbindung des Eisens mit dem Chlor (das salzsaure Eisenoryd) zerlegend einwirkt, und das Berlinerblau, zu gleicher Zeit aber auch das im Ueberschusse zugesetzte an Salzsäure gebundene Eisenoryd niederschlägt (zu gleicher Zeit das Chloreisen dadurch zerlegt, daß es seinen Sauerstoff an das Eisen abgibt, welches als Eisenoryd niedersinkt, und sich dagegen mit dem Chlor zu Chloralkium verbindet). Um nun dieses mit dem Berlinerblau zugleich niedergeschlagene Eisenoryd wieder aufzulösen, muß hinreichend, bis zur sauren Reaction, Salzsäure zugesetzt werden, welche das Berlinerblau nicht wieder auflöst. Die Menge derselben soll auf 100 Gran Blausäure nur 4 Gran betragen; in diesen 4 Granen sind ungefähr 2 Gran wasserfreie Blausäure enthalten.

Ure hat folgende einfache und leicht ausführbare Methode zur Prüfung der verdünnten Blausäure auf ihren wirklichen Gehalt an Blausäure anzuzeigen. Zu 100 Gran der in einem kleinen Glase eingeschlossenen Blausäure setzt man nach und nach kleine Portionen fein zerriebenes rothes Quecksilberoryd, so lange bis es aufhört, beim Umschütteln aufgelöst zu werden. Das übrig gebliebene Dryd wiegt man und erfährt so die Menge des verbrauchten. Der Gehalt an Blausäure ist nun dem Gewichte nach gleich dem vierten Theile des verbrauchten rothen Quecksilberoryds, denn das stöchiometrische Gewicht der Blausäure beträgt genau $\frac{1}{4}$ des Quecksilberoryds. Da nun das Blausäurequecksilber (Cyanquecksilber) ein Bicyanid ist, d. h. aus 1 Doppelat. = 2 At. Cyan und 1 At. Quecksilber besteht, so ist die Menge der Blausäure $\frac{1}{2}$ = 4mal weniger, als die des verbrauchten rothen Quecksilberoryds; man findet also die Menge der wasserfreien Blausäure, wenn man die Menge des verbrauchten Quecksilberoryds durch 4 dividirt. Waren also z. B. auf 100 Blausäure 8 Gran rothes Quecksilberoryd verbraucht, so enthielten die 100 Gran verdünnter Blausäure 2 Gran fester Säure (oder richtiger Cyan) u. s. w. Es muß aber sowohl die Blausäure als das Quecksilberoryd völlig rein seyn, wenn man ein richtiges Resultat erhalten will; auch muß die alkoholische Blausäure vorher mit Wasser verdünnt werden, damit sich das Quecksilber auflösen könne.

Duflös (Kastn. Archiv. XIV. S. 88.) hat darauf aufmerksam gemacht, daß weder die gewöhnliche Methode, die Menge der Blausäure nach der Menge des erzeugten Berlinerblaus zu bestimmen, noch die von Ure empfohlene Methode, hinreichend sichere Resultate gewähre, indem es noch ein basisches Berlinerblau, wie Berzelius es nennt, giebt, und bei Ure's Methode durch Einwirkung solcher Flüssigkeiten, wie die destillirten Bitter-

mandel-, Kirschlorbeerwasser und dergl., welche ätherisches Del enthalten, auf Quecksilberoxyd, außer dem Cyanquecksilber, auch noch andere auflöslische Quecksilbersalze gebildet werden, und zwar höchst wahrscheinlich benzoesäures Quecksilberoxydul (dasselbe ist aber schwer auflöslich. D.). Hier- von könne man sich leicht überzeugen, wenn man ein durch Silberoxyd von aller Blausäure befreites Mandelwasser mit Quecksilberoxyd längere Zeit schüttelt, und es alsdann nach vollständiger Ablagerung und Filtration mit Schwefelwasserstoff prüft. Das salpetersaure Silberoxyd, welches nach Schraders Versuchen (Berl. Jahrb. XXVII. 2. S. 60.) ebenfalls ungenügende Resultate gab, kann dazu fähig gemacht werden, wenn 1 Th. krystallisirter Silberalpeter in 9 Th. Wasser aufgelöst, und diese Flüssigkeit mit 5 Th. Ammoniak von 0,970 spec. Gewicht vermischt wird. Wird diese salpetersaure Silberoxydammoniakauflösung mit Bittermandelwasser gemischt, so entsteht anfänglich kein Niederschlag, weil das entstandene Silbercyanid in dem überschüssigen Ammoniak sich wieder auflöst. Man setzt nun stark verdünnte Salpetersäure hinzu, so lange als noch eine neue Trübung entsteht, und bis die Flüssigkeit eine schwache saure Reaction zeigt. Wenn die vom Niederschlage abgeforderte Flüssigkeit beim starken Schütteln wasserhell erscheint, und durch einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure Chlor Silber darin gefällt wird, so ist die Färbung vollständig geschehen, entgegen- gesetzten Falls muß noch mehr Silberalz zugesetzt werden. 100 Silbercyanid sind gleich zu setzen 19,42 Blausäure. Das salpetersaure Silberoxydammoniak scheidet aus Flüssigkeiten, welche die reine Blausäure, so wie aus solchen, welche blausäurehaltende ätherische Oele enthielten, welchen letzteren das salpetersaure Silberoxyd nicht alle Blausäure zu entziehen vermag, die Blausäure völlig aus, ist also nach Duflos ganz geeignet, stets sichere Resultate zu geben.

Die Blausäure wirkt auf die Nerventhätigkeit äußerst heftig deprimirend; sie muß daher immer nur in verdünntem Zustande und in den kleinsten Gaben angewendet werden. Gegen die dennoch etwa dadurch herbeigeführte Vergiftung hat man das flüchtige Laugenalz empfohlen. Dem Kranken wird ein Stück mit einer ammoniakalischen Auflösung getränktes wollenes Zeug auf die Stirne gebunden, und er muß zugleich Ammoniakdämpfe einathmen. In den von dem Thier- arzte Hrn. Braun (Brandes's Archiv. XXIV. S. 275.) angestellten Versuchen hat jedoch das Ammoniak nicht den Tod verhindert. Die Blausäure ist auch äußerlich gegen einen schmerzhaften juckenden Flech- tenauschlag mit günstigem Erfolge angewendet worden.

Die Ausmittelung der Blausäure kann Gegenstand einer medicinisch- gerichtlichen Untersuchung werden, und zu diesem Zwecke bleiben wohl die Eisenaufösungen, welche mit der Blausäure Berlinerblau erzeugen, die zweck- mäßigsten Mittel. Laffaigne hat zwar das schwefelsaure Kupferoxyd als ein sehr empfindliches Reagens für Blausäure empfohlen, welches damit einen Niederschlag in weißen Flocken erzeugt, indessen hat es vor den Eisen-

salzen nicht nur nicht Vorzüge, sondern steht diesen nach, da hier die Entstehung der blauen Farbe die Empfindlichkeit des Reagens erhöht.

Bei einem durch Blausäure vergifteten Körper zeigt das Blut eine auffallend dunkle Farbe, der Geruch nach Blausäure ist gewöhnlich bei der Section der Leiche deutlich zu erkennen, und am Körper erscheinen schon nach einigen Stunden blaurothe Flecke an dem Rücken, den Schenkeln und an verschiedenen Theilen des Körpers, die bald stärker und größer werden; die Nägel werden blau gefärbt, und der ganze Körper geht rasch in Fäulniß über. Um die Blausäure in solchen Fällen darzustellen, werden die Magencontenta, der Inhalt der dünnen Gedärme, und wo sonst der Geruch Blausäure ankündigt, gesammelt, und wenn es nöthig ist, mit einem Zusatz von Wasser, mit welchem der Magen ausgewaschen worden, und etwas Schwefelsäure (um die Blausäure aus den etwa eingegangenen salzigen Verbindungen zu trennen) einer gelinden und vorsichtigen Destillation unterworfen, wobei, um die dunstförmig übergehende Blausäure zu absorbiren, etwas Alkohol vorgeschlagen, und die Vorlage kühl erhalten werden muß. Weil das Destillat nur einen geringen Gehalt an Blausäure enthalten kann, wodurch die Einwirkung der Reagentien unsicher gemacht oder gar verhindert wird, so theile man es in zwei Theile A und B. A werde dadurch concentrirt, daß man es wieder in eine Retorte gießt, eine geringere Quantität abzieht, und mit dem jetzt erhaltenen Destillat, welches die etwa vorhandene Säure im concentrirteren Zustande enthält, die chemischen Prüfungen anstellt, dadurch nämlich, daß man es mit Alkali übersättigt, hierauf salzsaures Eisenoryd hinzusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, dann zu dem Niederschlage Salzsäure hinzusetzt, worauf ein schöner blauer Niederschlag zurückbleiben wird, wenn Blausäure vorhanden war, von welchem 4 Th. etwa 2 Th. wasserfreie Blausäure anzeigen werden. Ist Flüssigkeit genug vorhanden, so kann man auch das von Lassaigne empfohlene schwefelsaure Kupferoryd als Reagens anwenden. Der andere Theil der Flüssigkeit B werde gleich mit Alkalilösung übersättigt, um die Blausäure zu fixiren und vor Verflüchtigung zu bewahren, die Lauge bei sehr langsamem Feuer bis zu einer geringen Menge abgedampft, und diese wie oben mit Eisenoryd und Salzsäure behandelt, wo dann das entstandene Berlinerblau mit völliger Gewißheit die Gegenwart der Blausäure darthun wird. Doch war es in den von Leuret und Lassaigne (Brandes's Archiv. XXIV. S. 275.) angestellten Versuchen nur 2—3 Tage nach dem Tode möglich, die Blausäure aufzufinden; nach 8 Tagen fand sich keine Spur, was einer Zersetzung der Blausäure zuzuschreiben ist. (Literarische Nachweisungen: Schw. J. II. S. 204.; XVI. 1; XXV. 50; XVII. 258; XX. 225; XXIII. 15; N. R. I. 42; XI. 179; XI. 100 und 170; XIII. 42. Gilbert's Annalen XL. S. 229; LIII. 1 und 138; LIV. 385; LIII. 184; LXIX. 271 und 281; LXXI. 95; LXXIII. 157. Voggendorff's Ann. I. 117; V. 385; III. 177.; II. 334. Kastner's Arch. VI. 145; II. 58. Buchner's Repert. XIV. S. 227. Brandes's Archiv. II. S. 77.; V. S. 108.

Verl. Jahrb. XXII. und XXIII. S. 155.; XXVII. 2. S. 75. Trommsdorff's J. XX. 2. S. 284; Trommsd. N. J. I. 1. S. 530; III. 1. S. 171; 2. S. 423; IV. 1. S. 149. Das Geschichtliche und Medicinische betr. Krausfeld in Trommsd. N. J. XVI. 2. 1828. S. 65.)

Acidum muriaticum. Salzsäure.

(Spiritus Salis acidus. Acidum hydrochloricum. Chlorwasserstoffsäure.)

Nimm: salzsaures Natron sechs Pfund.

Auf die in eine geräumige gläserne Retorte geschütteten gieße rohe Schwefelsäure vier Pfund, die vorher vorsichtig verdünnt worden sind mit zwei Pfund gemeinem Wasser.

Nach Anfügung einer geräumigen Vorlage, welche enthält destillirtes Wasser vier Pfund,

und nach Verklebung der Fugen, geschehe die Destillation, bei anfangs gelinderem, gegen das Ende verstärktem Feuer, bis zur Trockne. Das abgezogene Liquidum rectificire über

ein halbes Pfund salzsaures Natron,

wobei das zuerst rauchend Uebergehende verworfen wird. Sie werde in mit einem Glasstöpsel versehenen Gefäßen aufbewahrt.

Es ist auch erlaubt, sie aus zwölf Theilen der farblosen und von schwefliger Säure freien rohen Salzsäure durch Rectification über einen Theil salzsauren Natrons zu bereiten, wobei auf ähnliche Weise der rauchend übergehende Theil verworfen wird.

Man sehe darauf, daß sie nicht durch Schwefelsäure und schweflige Säure, durch Eisen und Chlor verunreinigt sey, was durch salpetersaure Barytaufösung, durch blausaure Eisenkalilösung, durch die gelbe Farbe und den Geruch erkannt wird.
Spec. Gew. = 1,110 — 1,120.

Diejenigen, die mit schicklichen Geräthen versehen sind, können sie auf folgende Weise leichter und sicherer bereiten.

Nimm: vorher geglähtes salzsaures Natron zwei Pfund. Schütte sie in eine gläserne Tubulatreorte, mit welcher eine mit einem verlängerten Rohre versehene Vorlage gehörig verbunden ist. Dieses Rohr wird in eine bis auf zwei Drittel mit de-

stillirtem Wasser angefüllte Flasche gesenkt. Dann tröpfle in die Retorte allmählig hinein

rohe Schwefelsäure ein Pfund,
und dann geschehe die Destillation im Sandbade bei allmählig verstärkter Hitze, bis der Boden der Retorte glüht. Das übergehende Gas wird in dem destillirten Wasser aufgenommen, wobei die Flasche mit kaltem Wasser, welchem man, wenn es seyn kann, Eis beigemischt hat, umgeben ist. Wenn das Wasser nicht weiter das saure Gas aufnehmen mag, dann werde es entfernt, und anderes an dessen Stelle gesetzt. Wenn aber, nach beendigter Destillation, das Wasser noch nicht mit dem sauren Gase gesättigt ist, so ist die Operation zu wiederholen. Spec. Gew. = 1,196, was zum medicinischen Gebrauche verdünnt werden muß, daß es sey = 1,110 — 1,120.

Basilus Valentinus scheint der Erste gewesen zu seyn, der die Salzsäure im 15. Jahrh. aus dem Kochsalze 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. Basilus 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 formans Glauberi) genannt. Die gasförmige Salzsäure entdeckte Priestley 1774 mit seinem pneumatischen Quecksilberapparate. In demselben Jahre erhielt Scheele, als er Braunstein mit Salzsäure behandelte, das gasförmige Chlor, welches er der damaligen Stahl'schen 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 sey, welche Meinung bis zum Jahre 1809 allgemein als richtig angenommen wurde. In diesem Jahre machten jedoch Gay-Lussac und Thénard eine Reihe von Versuchen bekannt, aus denen hervorging, daß Stofe, durch ihre große Verwandtschaft zum Sauerstoffe ausgezeichnet, als Kohle, Phosphor u. s. w., in der wasserfreien 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 Wasserstoffes

oder irgend eines wasserstoffhaltigen 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. Humphry Davy, der schon im J. 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 seyen, setzte im J. 1810 seine wichtigen Arbeiten fort, und kann als der eigentliche Schöpfer der Chlortheorie angesehen werden. Mit entschiedener Gewisheit erklärte er die bisher sogenannte oxydirte Salzsäure für einen elementaren Stoff, den er nach der gelbgrünlichen Farbe desselben in Gasform Chlorine (von $\chi\lambda\omega\rho\sigma\epsilon$) nannte, und welcher mit dem Wasserstoffe die Salzsäure bildet, daher diese denn auch den Namen Hydrochlorsäure, Chlornwasserstoffsäure erhielt. Berzelius blieb beinahe am längsten Gegner dieser Ansicht, bis er durch seine eigenen Untersuchungen sich bewogen fand, die bisherige Meinung aufzugeben.

Die Salzsäure kommt vor in den vulcanischen Dämpfen, in dem Wasser vulcanischer Gegenden, so ist sie neben der Schwefelsäure in dem Essigflusse in Amerika enthalten; nach Prout ist sie auch diejenige Säure, welche gewöhnlich in dem Magen der Thiere vorkommt, und die Salze, welche man gewöhnlich zugleich mit ihr im Magen findet, sind salzsaure Alkalien; am häufigsten aber kommt sie an Salzbasen, und vorzüglich an Natron gebunden, in allen Naturreichen vor, wenn wir nicht alle diese salzartigen Verbindungen mit Berzelius für Chlormetalle halten wollen (siehe die Einleitung).

Man erhält Chlornwasserstoffsäure, wenn ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; es entsteht ein heftiger Knall, Licht wird (durch Vereinigung der entgegengesetzten Electricitäten) entwickelt, und Salzsäure ist das Product dieser Verbindung. Dasselbe wird durch elektrische Schläge bewirkt. Dies ist jedoch nicht die Weise, Chlornwasserstoffsäure zum Gebrauche zu bereiten, sondern hierzu bedient man sich des Kochsalzes, welches man mit Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die in der Vorschrift der Pharmakopöe angegebene Menge Schwefelsäure ist aber nicht hinreichend zur vollständigen Zersetzung der angewandten Menge Kochsalz, sondern es sind hierzu, wenn wir das von Berzelius angegebene Verhältniß 100 Kochsalz zu 84 Schwefelsäure als das richtige annehmen, 5 Pfund und 6 Quentchen erforderlich. Da nun aber die auf gewöhnliche Weise destillirte Salzsäure nicht chemisch rein ist, eine unreine Salzsäure aber zweckmäßig aus Fabriken bezogen wird, so befolge man die zweite angegebene Bereitungsweise, wozu man sich zweckmäßig der Woulfschen Flaschen bedient. Man füllt zu diesem Ende eine geräumige tubulirte Retorte oder einen Kolben bis zur Hälfte mit Kochsalz, welches, um das Gewicht

genauer bestimmen zu können, getrocknet, aber nicht decrepitiert wird, und verbindet diese durch Glasröhren mit den Woulfischen Flaschen. In die erste Flasche des Apparats wird ganz wenig Wasser gegeben, eben so auch, wenn die Salzsäure recht rein werden soll, wird in die zweite Flasche noch $\frac{1}{2}$ Zoll hoch Wasser gegeben, beide dienen als Reinigungsflaschen für das durchgehende salzsaure Gas, welches die mit hinübergenommenen Unreinigkeiten hier absetzt. Die dritte Flasche ist nun bis zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser gefüllt, sie dient als Hauptabsorptionsflasche für das Gas. Die vierte Flasche ist ebenfalls zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt, von welchem nun alles in den vorigen Flaschen noch nicht aufgenommene Gas absorbiert wird. Als Sicherheitsröhren wählt man die Welter'schen. Ist der Apparat gehörig aufgestellt, sind die Fugen mit einem Kitt (ein mit Wasser zum Teig gemachtes Gemenge aus gleichen Theilen Sand oder gestoßenen Schmelztiegelscherben und Bolus, oder Mehlkleister mit etwas Gyps, oder Leinölfirnis und Thon, oder auch ein ganzes Ei, das man mit Roggenmehl zur teigartigen Masse stößt) verstrichen und ist dieser trocken, so gießt man nun durch die Tubulirung der Retorte oder des Kolbens die Schwefelsäure allmählig, oder auch, wenn man dieselbe vorher mit etwas Wasser verdünnt hat, auf einmal. Auf 100 Th. Kochsalz nimmt man 80 (oder 81) Th. concentrirter Schwefelsäure mit 20 Th. Wasser verdünnt. In der Absorptionsflasche schlägt man so viel Wasser vor, als man Kochsalz genommen hat, in die zweite Absorptionsflasche kommt eben so viel. Die Destillation wird über freiem Feuer, das jedoch nur schwach zu seyn braucht, oder im Sandbade vorgenommen, und so lange fortgesetzt, als sich noch Gas entbindet. Sobald die Gasentwicklung aufhört, muß durch den geöffneten Tubulus der atmosphärischen Luft der Zutritt gestattet werden, weil sonst ein luftleerer Raum in der Retorte oder in dem Kolben entsteht, und die auf die Sicherheitsröhren drückende Luft die Flüssigkeit aus den Absorptionsflaschen in die Reinigungsflaschen und so weiter treibt, und die Arbeit verloren ist. Man erhält auf diese Weise gleich bei der ersten Destillation eine chemisch reine Salzsäure, weil alle Unreinigkeiten in der ersten und zweiten Reinigungsflasche aufgefangen sind.

Das Kochsalz wird im wasserfreien Zustande als eine Verbindung des Natriums (der metallischen Basis des Natrons) mit Chlor angesehen, welche aber, wie man gewöhnlich annimmt, mit Wasser in Berührung gebracht, in eine Verbindung des oxydirten Natriums (des Natrons) mit der Salzsäure umgewandelt wird, indem beide elementare Stoffe, Natrium und Chlor, in der Art auf einen Theil Wasser einwirken, daß es in seine beiden Bestandtheile zerlegt wird, von denen jeder zu seinem elektrischen Gegenseite, der Sauerstoff zu dem Natrium, der Wasserstoff zu dem Chlor hingezogen wird, und so Natron und Salzsäure entstehen. Aus dem auf diese Weise wirklich gebildeten salzsauren Natron wird nun die Salzsäure durch die zum Natron näher verwandte Schwefelsäure ausgetrieben, destillirt über, und die Schwefelsäure bildet mit dem Natron Glaubersalz, welches den Rück-

stand in der Retorte bildet. Nehmen wir aber an, daß das Chlornatrium als solches im Wasser auflöslich sey, ohne in salzsaures Natron umgewandelt zu werden, so wird auch hier ein Theil Wasser zersetzt werden müssen; damit nämlich die große Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Natron befriedigt werden könne, erfolgt hier dasselbe, was wir bei der Auflösung des Eisens, des Zinks in verdünnter Schwefelsäure gesehen haben, es wird nämlich die Zersetzung des Wassers hier um so leichter erfolgen, damit das Natrium von dem Sauerstoffe desselben oxydirt werden könne, als der zweite Bestandtheil, der Wasserstoff, in demselben Momente, wo der Sauerstoff von dem Natrium gebunden wird, das aus seiner bisherigen Verbindung frei werdende Chlor antrifft, mit welchem er sich zu Salzsäure verbindet. Ohne Wasser würde also keine Zersetzung erfolgen; trockne Schwefelsäure und trocknes Chlornatrium bleiben ohne Einwirkung auf einander.

Die gebildete Salzsäure, Chlornasserstoffsäure, bildet ein Gas, welches bei der gewöhnlichen Temperatur und bei dem gewöhnlichen Drucke der Luft beständig, bei einem Drucke von 40 Atmosphären aber und bei einer Temperatur von $+ 10^{\circ}$ C. in flüssige Form gebracht werden kann. Das Chlornasserstoffgas ist farblos; es hat einen scharfen und erstickend sauren Geruch, und sauren ähnelnden Geschmack, raucht stark an der Luft, was davon herrührt, daß es das in der Luft gasförmig vorhandene Wasser condensirt, und sich damit in eine fein zertheilte wäßrige Chlornasserstoffsäure verwandelt, welche dann den sichtbaren Rauch bildet. Eine angezündete Kerze wird von diesem Gase ausgelöscht, sie zeigt jedoch vor dem Verlöschen eine grüne Flamme. Es ist fast unmöglich, dieses Gas einzunehmen. Es besteht aus gleichen Raumtheilen Chlorgas und Wasserstoffgas, oder dem Gewichte nach aus 97,27 Chlor und 2,73 Wasserstoff. Ihre stöchiometrische Zahl ist $\text{HCl} = 455,1296$.

Das Chlornasserstoffgas wird durch Kohle, selbst in der strengsten Hitze, nicht zersetzt, dagegen wird es von denjenigen Metallen zersetzt, welche das Wasser zersetzen und diese verbinden sich mit dem Chlor, unter Ausschcheidung des Wasserstoffgases, welches die Hälfte vom Volum des salzsauren Gases beträgt. Die Metalloryde zersetzen es auf die Weise, daß sich das Chlor mit dem Metalle, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe zu Wasser verbindet, welches, wenn der Versuch bei erhöhter Temperatur vorgenommen wird, von dem Chlormetalle abdestillirt. Die am stärksten basischen Oryde bringen bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, durch die Zersetzung des Chlornasserstoffgases, einen hohen Grad von Hitze hervor. Bringt man z. B. wasserfreie reine Baryterde in Chlornasserstoffgas, so verwandelt sie sich unter Feuererscheinung in Chlorbaryum, und es condensirt sich Wasser auf der innern Fläche des Glasgefäßes.

Das Chlornasserstoffgas wird vom Wasser mit einer solchen Heftigkeit verschluckt, daß ein mit diesem Gase gefülltes Gefäß, welches unter Wasser geöffnet wird, mit derselben Heftigkeit sich mit Wasser füllt, als

wenn es luftleer gewesen wäre. Das mit diesem Gase gesättigte Wasser ist das, was wir concentrirte Salzsäure nennen. Bei Bereitung dieser Säure kann nun das in Wasser aufgelöste Gas tropfbar flüssig überdestillirt werden, wobei es jedoch, des noch gasförmig übergehenden Anthells wegen, nöthig ist, daß das vorgeschlagene Gefäß Wasser enthalte, welches das Gas absorbire, oder es kann, wie nach der zweiten Vorschrift, in Gasform entwickelt und durch Glasröhren fortgeleitet werden. Wenn ein Gas in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht, so giebt es den zu seinem Bestehen nöthigen Wärmestoff ab, es wird dieses also auch bei der Absorption des Chlornasserstoffgases der Fall seyn, daher sowohl im ersten Falle die Vorlage, als im zweiten die Flaschen hierdurch erhitzt werden, wenn nicht für gehörige Abkühlung derselben gesorgt wird, durch kaltes Wasser, Eis oder Schnee. Sowohl die gasförmige als die tropfbar flüssige Chlornasserstoffsäure nehmen eine leicht auflöslliche und schon bei nicht sehr hohen Wärmegraden flüchtige Verbindung des Chlors mit dem Eisen, von welcher das Kochsalz fast immer etwas enthält, mit hinüber, daher denn die auf die gewöhnliche Weise bereitete Chlornasserstoffsäure stets mehr oder weniger mit Eisen verunreinigt ist. Um diese Chloreisenverbindung von der Salzsäure entfernt zu halten, bedarf es daher der erwähnten Vorrichtung mit den Woulfschen Flaschen. Die erste der Flaschen, in welche das gebildete Chlornasserstoffgas geleitet ist, enthält nur wenig Wasser, bloß dazu bestimmt das Gas durch sich hindurchstreichen zu lassen, welches hierbei auf einen niedrigeren Temperaturgrad gebracht wird, und die Chloreisenverbindung größtentheils an das Wasser absetzt. Doch ist es noch nicht völlig davon befreit, daher wird es noch durch eine zweite, ebenfalls nur wenig Wasser enthaltende Reinigungsflasche durchgeleitet, und gelangt nun völlig rein in die erste Absorptionsflasche, aus welcher nur das hier nicht absorbirte Gas in die zweite Absorptionsflasche gelangt.

Die reine concentrirte Salzsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken weißen Rauch ausstößt, einen erstickenden sauren Geruch und einen fressend sauren Geschmack hat. Wird das Wasser in den Flaschen bei einer Temperatur von 0° oder nahe dabei erhalten, und bei dieser Temperatur mit dem sauren Gase gesättigt, so kann das spec. Gew. der Säure bis zu 1,21 gehen, und sie enthält dann bis zu 464 mal das Volum des Wassers an Gas. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft gesättigt wird ihr spec. Gew. 1,192. Die Flüssigkeit enthält dann 0,383 ihres Gewichtes absorbirtes Chlornasserstoffgas. Man hat den verschiedenen Gehalt an Säure in den vorkommenden Säuren von verschiedenen spec. Gewichten bestimmt und folgende Tabelle ist von Edmund Davy gegeben worden:

Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoffsäure in Procent.
1,21	42,13	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

Die dargestellte Säure muß durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das angegebene spec. Gew. von 1,110 — 1,120 zurückgebracht werden, wenn dasselbe größer seyn sollte. Gegen die Alkalien, Erden und Metalloryde verhält sich die flüssige Chlorwasserstoffsäure eben so, wie von der gasförmigen angegeben ist, sie verwandelt sie, wenigstens im trocknen Zustande, in wirkliche Chloride, welche sich im Allgemeinen dadurch zu erkennen geben, daß sie, wie die Chlorwasserstoffsäure, mit salpetersaurem Silberoryd einen weißen flockigen Niederschlag — Chlor Silber (sonst salzsaures Silberoryd), Hornsilber — geben, daß durch wasserhaltige Schwefelsäure die Salzsäure gasförmig aus ihnen ausgeschieden wird, welche mit dargebotenen Ammoniakdämpfen weiße Nebel — Chlorammonium (salzsaures Ammoniak), Salmiak — bilden.

Nach der ältern Ansicht betrachtete man die Salzsäure als bestehend aus einem eigenthümlichen Radical, und zwar in 100 Theilen, aus 41,098 Radical und 58,902 Sauerstoff. Die concentrirte Chlorwasserstoffsäure verhält sich zu organischen Materien gerade so, wie die Schwefelsäure; sie schwärzt dieselben und zerstört ihre Zusammensetzung, sie übt aber diese zerstörende Wirkung weniger auf thierische als auf vegetabilische Materien aus. In verdünntem Zustande ist sie unwirksam, tropft man aber einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure auf Leinen und Baumwolle, und läßt die Säure durch Verdampfen sich concentriren, so wird die angefeuchtete Stelle mürbe und zerfällt.

Eine gewöhnliche unreine Salzsäure, wie sie im Handel vorkommt, giebt sich schon durch eine mehr oder weniger gelbe Farbe zu erkennen. Diese kann zwar auch bei einer reinen Säure von verbrennlichen Theilen des Lutums, als Kork, Papier u. s. w. herrühren, dann ist aber die Farbe gewöhnlich dunkler, und Reagentien zeigen die Abwesenheit des Eisens an, von welchem die gelbe Farbe in den meisten Fällen herrührt, und eine solche eisenhaltige Säure zeigt dann eine safrangelbe Farbe und einen safranartigen Geruch. In der eisenhaltigen Salzsäure bringt blausaures

Eisenkali einen blauen Niederschlag, Gallustinctur eine dunkle Färbung hervor, mit Ammoniak neutralisirt fallen braunrothe Flocken von Eisenoryd zu Boden. Eine gelbliche Farbe der Säure kann aber noch von Chlor herrühren, dann zeigt sie den eigenthümlichen Geruch des Chlors, und verliert diese Farbe durch Erhitzen, durch Aussetzen an das Licht und durch Neutralisation mit Ammoniak, wobei nichts niedergeschlagen wird. Berzelius hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Chlorwasserstoffsäure auch Selen enthalten könne, wenn nämlich zur Bereitung derselben eine selenhaltige Schwefelsäure verwendet worden ist. Dieses setzt sich, wenn die Säure einige Tage gestanden hat, als ein rothes Pulver ab. Die Chlorwasserstoffsäure kann auch Schwefelsäure enthalten, welche bei einer starken Hitze mit überdestillirte. Die Verunreinigung wird durch salzsauren oder salpetersauren Baryt angezeigt, deren Auflösung zwar auch von der concentrirten reinen Säure gefällt wird, aber nur durch Entziehung des Auflösungsmittels, des Wassers, daher bei einem Zufaze von Wasser der Niederschlag wieder verschwindet, oder gar nicht erscheint, wenn man die concentrirte Säure vorher mit 6mal so viel Wasser verdünnt; entsteht aber ein unauslösllicher Niederschlag, so war Schwefelsäure vorhanden. Diese Reaction auf Baryt kann aber auch von beigemengtem salzsauren Natron herrühren, was dann an dem Rückstande erkannt wird, der nach dem Verdunsten der Säure bleibt. Schweflige Säure läßt sich, außer durch den Geruch, auch daran erkennen, daß der durch salzsauren Baryt hervorgebrachte Niederschlag in der mit Ammoniak neutralisirten Säure in Salpetersäure wieder auslösllich ist.

Die Chlorwasserstoffsäure wird in der Medicin sowohl innerlich als äußerlich angewendet, wobei basische Zusätze vermieden werden müssen. Sie findet häufig als Reagens und in der analytischen Chemie, so wie auch in Künsten und Gewerben eine ausgedehnte Anwendung. Vermöge der großen Verwandtschaft des Chlors zum Eisen, wodurch eine auslöslliche Verbindung entsteht, ist die Salzsäure sehr geeignet, Tintenflecke in Holz, Leinen 2c. zu vertilgen.

Acidum nitricum. Salpetersäure.

(Spiritus Nitri acidus.)

Nimm: gereinigtes pulverisirtes salpetersaures Kali
acht Pfund.

Auf die in eine hinreichend geräumige gläserne Retorte geschützeten gieße

rohe concentrirte Schwefelsäure vier und
ein halbes Pfund, die mit
drei Pfunden gemeinen Wassers

vorsichtig verdünnt worden. Es werde eine weite Vorlage angefügt, in welche

destillirtes Wasser vier Pfund vorher hineingegeben worden sind. Die Destillation geschehe aus dem Sandbade bei im Anfange gelinderem, gegen das Ende allmählig verstärktem Feuer, bis zur Trockne.

In die übergegangene Säure tröpfe hinein:

salpetersaure Silberauflösung,

so lange sie davon trübe wird, mit der Vorsicht, daß nicht eine zu große Menge salpetersaure Silberauflösung zugesetzt werde. Sie bleibe einige Tage hindurch zum Absetzen stehn. Dann gieße die klare Flüssigkeit ab, und rectificire sie aus einer Retorte bis beinahe zur Trockne destillirend. Bewahre sie in mit einem Glasstöpsel verschlossenen Gefäßen auf.

Es ist auch erlaubt, sie aus der rohen, nicht mit Schwefelsäure verunreinigten Salpetersäure durch Rectification zu bereiten, nachdem die zuerst übergehende Menge, welche sehr viel Salzsäure enthält, besonders abgenommen worden.

Sie sey von Salzsäure und Schwefelsäure frei, was durch salpetersaure Silber- und durch salpetersaure Barytauflösung zu erforschen ist. Spec. Gew. 1,195 — 1,205.

Aus den schon lange bekannten salpetersauren Salzen, besonders dem Salpeter, scheinen bereits die Araber, wie Geber, die wäfrige 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 Vitriol 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 Wauquelin, Lichtenberg (Berl. Jahrb. 1800. S. 50. und 1805. S. 404.), Suersen (Bucholz's Almanach. 1806. S. 80.). Im J. 1812 machte Bucholz (dessen Almanach. 1815. S. 141.) die Bemerkung, daß sich bei Ausscheidung der Salpetersäure durch Nordhäuser Schwefelsäure eine große Menge Sauerstoffgas entwickle, worüber auch Döbereiner (Schw. J. VIII. S. 259. 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 Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas durch Elektrifiziren abnehme und Säure erzeuge, jedoch lehrte erst Cavendish 1785 die Bestandtheile und die synthetische Bereitung der Salpetersäure kennen, indem er zeigte, daß Sauerstoffgas und Stickstoffgas vollständig zu Salpetersäure vereinigt werden könnten. Diese Säure ist in neuern 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 (vgl. Kali nitricum crudum im 1sten Th.). 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 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 Electricitäten des Sauerstoffs und Stickstoffs durch das in dem Funken schon zur Ausgleichung gelangte Electricum gleichfalls zur Ausgleichung disponirt werden. Da aber der Stickstoff eben so wie der Sauerstoff nur in einem geringeren Grade zu den negativ-elektrischen Stoffen gehört, mithin nur durch die überwiegende negative Electricität 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 Gas Mischung 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 nahe gelegene Theile des Gasgemenges 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 sey, wogegen das aus Sauerstoff und Wasserstoff gebildete Wasser ein indifferenter Körper ist. Wenn dagegen Chlor und Wasserstoff in gleichen Raumtheilen sich zu der mächtigen Salzsäure vereinigen, so scheint der Grund hievon nicht allein darin zu liegen, daß dort 2 Raumtheile Wasserstoff sich mit 1 Raumtheil 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. Chlorkwasserstoffsäure nur 2,86 Wasserstoff gegen 97,14 Chlor; selbst das Wasserstoffhyperoxyd enthält noch in 100 Th. 5,875 Wasserstoff.

Daß die Salpetersäure aus den erwähnten beiden Gasarten bestehe, geht auch daraus hervor, daß sie, durch eine rothglühende Porcellanröhre getrieben, in Sauerstoffgas und Stickstoffgas zerlegt 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, so wie 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. Soll die Salpetersäure im höchstmöglichen Grade der Concentration (*Acidum nitricum fumans*) dargestellt werden, so werden auf 100 Th. Salpeter 48,5 Th. concentrirter englischer Schwefelsäure ohne vorherige Verdünnung mit Wasser der Destillation unterworfen. An den Hals der tubulirten Retorte wird ein sehr geräumiger Ballon angefüllt, welcher aber durch ein dünnes, in ein mit Wasser gefülltes Glas ausmündendes Glasröhrchen den nicht verdichteten Gasarten, welche sonst den Apparat zersprengen würden, einen Ausgang gestattet. Ist der Kitt, aus gebranntem Gyps und Mehlkleister oder aus Leinölfirnis und weißem Bolus, 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 zerlegt, Sauerstoffgas entwickelt, und eine rothgefärbte Gasart, salpetrige Säure, gebildet wird, die aus weniger Sauerstoff und mehr Stickstoff, als die Salpetersäure, besteht. 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 wird die Säure zerlegt, so daß gegen den Schluß der Arbeit hin, wo man zum Austreiben der letzten Portionen einen höheren Hitzegrad anwenden muß, das Gefäß inwendig ganz undurchsichtig wird. Je vorsichtiger dabei verfahren, und je weniger Hitze dabei angewendet wird, desto weniger wird die Säure zerlegt und desto reiner fällt sie aus. Das Wasser, in welches die Glasröhre ausmündet, nimmt eine blaue, grüne und endlich eine gelbe Farbe an.

Die in die Vorlage übergegangene Säure ist nicht wasserhell, sondern mehr oder weniger gefärbt. Wird sie bei dem möglichst geringen Grade von Hitze überdestillirt, so ist sie gelblich, bei höherer Temperatur wird sie roth, bis dunkelbraun und undurchsichtig. Der Raum über der Säure ist stets mit einem rothen oder gelben Dampfe angefüllt, und in der Luft stößt sie einen pomeranzengelben Rauch aus. Ihr spec. Gem. ist 1,50 bis 1,55. Diese rothe rauchende Säure ist nicht reine Salpetersäure, sondern mehr oder weniger mit salpetriger Säure vermischt; auch enthält sie noch Wasser, da die Salpetersäure überhaupt nicht im isolirten Zustande wasserfrei dargestellt werden kann, welches ihr daher von der Schwefelsäure abgetreten wird. Soll die concentrirte Salpetersäure von der rauchenden salpetrigen Säure befreit werden, so geschieht dies am besten in einer kleinen Glasretorte mit einer lose angelegten Vorlage, worin die Säure so schnell als möglich aufgekocht wird. Die salpetrige Säure geht dabei in die Vorlage über, und die reine concentrirteste Salpetersäure bleibt in der Retorte farblos zurück.

Die rauchende, aus Salpetersäure und salpetriger Säure gemischte Doppelsäure hat die Eigenschaft, bei der Verdünnung mit Wasser ihre Farbe zu verändern, so daß sie, je mehr nach und nach Wasser zugesetzt wird, aus dem Rothen ins Gelbe, aus diesem ins Grüne, dann ins Blaue übergeht, endlich aber farblos wird. Hiemit ist aber jedesmal eine Zersetzung verknüpft; bei jedem neuen Zusatz von Wasser entwickelt sich Stickstoffoxydgas (eine noch niedrigere Oxydationsstufe als die salpetrige Säure), und indem sich der dadurch aus der salpetrigen Säure ausgeschiedene Sauerstoff mit einem andern Antheile der salpetrigen Säure verbindet, wird Salpetersäure gebildet, so daß die bis zur Farblosigkeit verdünnte Säure nur noch sehr wenig salpetrige Säure enthält, doch völlig wird sie nicht zerlegt, und das gemeine Scheidewasser hat hiervon seinen eigenthümlichen Geruch.

Die concentrirteste rauchende Salpetersäure kommt indessen nur selten in den Gebrauch, es wird daher zur Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure die Schwefelsäure vorher mit Wasser verdünnt. Steht keine Tubulaturretorte zu Gebote, so muß man die Verunreinigung des Retor-

tenhalses dadurch zu verhüten suchen, daß man die verdünnte Schwefelsäure durch einen gebogenen Trichter, dessen Hals bis in den Bauch der Retorte reicht, eingießt, oder wenigstens den Retortenhals sorgfältig abspült. Die in der Pharmacopöe angegebene Menge Schwefelsäure ist zwar etwas größer, als die stöchiometrische Rechnung erfordert, doch erleichtert ein Ueberschuß die Destillation, und der Rückstand in der Retorte ist leichter aufzösllich. Auch hier erfolgt Zersetzung der Salpetersäure bei der Wärme, das vorgeschlagene Wasser dient nur dazu, die getrennten Bestandtheile zur Wiedervereinigung zu veranlassen, daher es zwar auch zweckdienlich, jedoch bei gehöriger Vorsicht weniger erforderlich ist, den nicht vereinigten Gasarten durch eine Glasröhre einen Ausgang zu verstatten, nur muß der vorgelegte geräumige Ballon stets kühl erhalten werden. Von dieser Zersetzung der Salpetersäure rührt auch die bisweilen sich zeigende Lichterscheinung her, die blizähnlich den obern Theil der Retorte durchzuckt — wahrscheinlich eine elektrische Wiedervereinigung des Sauerstoffgases mit der salpetrigen Säure zu Salpetersäure.

Um eine zum pharmaceutischen Gebrauche geeignete, von Salzsäure freie, chemisch reine Salpetersäure gleich bei der ersten Destillation zu erhalten, thut man am besten, chemisch reinen Salpeter dazu zu verwenden, um so mehr, als ein solcher auf dem Wege des Handels aus den Fabriken zu mäßigen Preisen zu beziehen ist. Hat man aber ein mit salzsaurem Kali (Chloralium) verunreinigtes salpetersaures Kali angewandt, so wird auch die gewonnene Salpetersäure Salzsäure enthalten, von der sie dadurch befreit werden muß, daß man in einem kleinen Theile Säure Silber auflöst, und von dieser Silberauflösung so lange vorsichtig zusetzt, als noch eine Trübung entsteht. Die Chlorwasserstoffsäure wird hiedurch zersetzt, indem ihr Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe des Silberoxyds zu Wasser verbindet, Chlor und Silber aber zu dem unaufzösllichen Chlorsilber, Hornsilber, zusammentreten. Sollte auch Schwefelsäure das Destillat verunreinigen, so wird diese Säure durch salpetersauren Baryt ausgefällt, nachdem man den ersteren Niederschlag für sich abgefordert hat. Durch Rectification wird man dann eine chemisch reine Salpetersäure erhalten, welche, wie leicht einzusehen ist, auch aus dem käuflichen Scheidewasser gewonnen werden kann, wobei man darauf zu achten hat, daß sie das gehörige specifische Gewicht habe.

Die Prüfung der Salpetersäure auf Salzsäure und Schwefelsäure ergibt sich aus dem Obigen. Eine selten vorkommende Verunreinigung durch Eisen wird in der beinahe neutralisirten Säure durch blausaures Eisenkali und Gallustinctur, andere metallische Beimischungen durch Schwefelwasserstoffwasser entdeckt. Die reine Salpetersäure muß in einem Uhrglase ohne Rückstand verdampfen.

Der Gehalt an wasserfreier Säure in der gewöhnlichen Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewichte ist in folgender von Ure gelieferten Tabelle angegeben.

Spec. Gew.	Proc. an Säure.						
1,5000	79,700	1,4189	59,775	1,2947	59,850	1,1403	19,925
1,4980	78,903	1,4147	58,978	1,2887	59,053	1,1545	19,123
1,4960	78,106	1,4107	58,181	1,2862	58,256	1,1286	18,331
1,4940	77,309	1,4065	57,384	1,2765	57,459	1,1227	17,534
1,4910	76,512	1,4023	56,587	1,2705	56,662	1,1168	16,737
1,4880	75,715	1,3978	55,790	1,2644	55,865	1,1109	15,940
1,4850	74,918	1,3945	54,993	1,2583	55,068	1,1051	15,143
1,4820	74,121	1,3882	54,196	1,2523	54,271	1,0993	14,346
1,4790	73,324	1,3833	53,399	1,2462	53,474	1,0935	13,549
1,4760	72,527	1,3783	52,602	1,2402	52,677	1,0878	12,752
1,4730	71,730	1,3732	51,805	1,2341	51,880	1,0821	11,955
1,4700	70,933	1,3681	51,008	1,2277	51,083	1,0764	11,158
1,4670	70,136	1,3630	50,211	1,2212	50,286	1,0708	10,361
1,4640	69,339	1,3579	49,414	1,2148	49,488	1,0651	9,564
1,4600	68,542	1,3529	48,618	1,2084	48,692	1,0595	8,767
1,4570	67,745	1,3477	47,820	1,2019	47,895	1,0540	7,970
1,4530	66,948	1,3427	47,023	1,1958	47,098	1,0485	7,173
1,4500	66,151	1,3376	46,226	1,1895	46,301	1,0430	6,376
1,4460	65,354	1,3323	45,429	1,1833	45,504	1,0375	5,579
1,4424	64,557	1,3270	44,632	1,1770	44,707	1,0320	4,782
1,4385	63,760	1,3216	43,835	1,1709	43,910	1,0267	3,985
1,4346	62,963	1,3163	43,038	1,1648	43,113	1,0212	3,188
1,4306	62,166	1,3110	42,241	1,1587	42,316	1,0159	2,391
1,4269	61,369	1,3056	41,444	1,1526	41,519	1,0106	1,594
1,4228	60,572	1,3001	40,647	1,1465	40,722	1,0053	0,797

Die Salpetersäure wird durch das Licht, welches Sauerstoffgas aus ihr entwickelt, und durch alle brennbare Körper zerlegt; durch Kohle und Schwefel aber nur bei einer erhöhten Temperatur. Von Phosphor und von den meisten Metallen, besonders von den Feilspähen des Zinks, Eisens, Zinns, Kupfers u. m. a. wird die concentrirte Säure sehr schnell, bisweilen selbst mit Erscheinung von Feuer, die verdünnte Salpetersäure langsamer zerlegt. Organische Stoffe werden aber sowohl von der verdünnten, als von der concentrirten Säure angegriffen. Von der letztern werden sie größtentheils in Kohlen säure und Wasser umgewandelt, und verschiedene andere erhizen sich damit bis zur Entzündung, z. B. 1 Loth Terpenthinöl mit $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter Schwefelsäure und dann mit 1 Loth rauchender concentrirter Salpetersäure vermischt, entzündet sich in dem Augenblicke, wo die Salpetersäure zugegossen wird. Wirft man eine glühende Kohle auf recht concentrirte Salpetersäure, so brennt sie mit vieler Heftigkeit unter Entwicklung rother Dämpfe fort. — Verdünnte Salpetersäure verwandelt die meisten Pflanzen- und Thierstoffe in Dralsäure, Aepfelsäure und Kohlen säure, in eine gelbe, bittere Substanz, sogenanntes *W e l t h e r s c h e s* Bitter, und biswei-

len zugleich in eine Art Fett und in Blausäure. Die meisten thierischen Körper werden gelb davon gefärbt. Man benützt diese Eigenschaft der Säure, um auf gefärbte Wollenzeuche gelbe Figuren zu drucken. Mit den Alkalien und Erden bildet sie eigenthümliche Salze, die alle im Wasser auflöslich sind, sich durch die Eigenschaft zu verpuffen auszeichnen, und aus denen durch Schwefelsäure die Salpetersäure ausgetrieben wird. Beim Glühen geben sie im Anfange Sauerstoffgas aus. *Liebig* hat folgende Prüfungsmethode auf Salpetersäure angegeben: Man löst das fragliche Salz in wenig Wasser auf, fügt einige Tropfen einer Auflösung des Indigs in Schwefelsäure hinzu, so daß die Flüssigkeit blau gefärbt wird, gießt noch einige Tropfen von Schwefelsäure hinein, und erhitzt bis zum Sieden. Entzieht die zu untersuchende Substanz nur $\frac{2}{3}$ freier oder an Basen gebundener Salpetersäure, so verliert die Flüssigkeit beim Sieden ihre blaue Farbe, und wird gelb. Löst man in der Flüssigkeit, die man prüfen will, vor dem Zusätze der Schwefelsäure Kochsalz auf, so wird $\frac{3}{5}$ Salpetersäure noch angezeigt (die hierbei frei werdende Salzsäure ist beim Sieden ohne alle Einwirkung auf den Indigo, wenn keine Salpetersäure zugleich vorhanden war). Ein anderes sehr empfindliches Reagens zur Entdeckung der Salpetersäure ist das aus einer Goldauflösung durch schwefel-saures Eisen niedergeschlagene braune Gold. Dieses wird mit einem Zusätze von Salzsäure in die zu prüfende Flüssigkeit, oder in die Auflösung des Salzes, welches durch etwas Schwefelsäure zersezt wird, gebracht, und zeigt durch einen weißlichen Mand an, daß es durch das entstandene Königswasser angegriffen worden. Dasselbe Mittel kann zur Entdeckung der Salzsäure benützt werden, wo dann Salpetersäure zugesetzt werden muß.

Die Salpetersäure besteht, wie wir gesehen haben, aus Sauerstoff und Stickstoff. Diese beiden Stoffe bilden, außer der atmosphärischen Luft, welche wir nur als ein Gemenge ansehen können, 4 Verbindungsstufen, in welchen sich ein Doppelatom Stickstoff (N) verbindet mit 1, 2, 3 und 5 Atomen Sauerstoff zu Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Das Stickstoffoxydul (1 At. N = 177,036 + 1 At. O. = 100. NO = 277,036) besteht in 100 Th. aus 65,93 Stickstoff und 36,07 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 56,414 Sauerstoff auf. Die 2te Drydationsstufe des Stickstoffs ist das Stickstoffoxyd (1 At. N = 177,036 + 2 At. O. = 200. NO² = 377,036), es besteht in 100 Th. aus 46,99 Stickstoff und 55,01 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff verbinden sich mit 112,828 Sauerstoff. Die 3te Drydationsstufe, die salpetrige Säure (1 At. N = 177,036 + 3 At. O. = 300. NO³ = 477,036) besteht in 100 Th. aus 37,14 Stickstoff und 62,86 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 169,242 Sauerstoff auf. Die 4te Drydationsstufe ist die Salpetersäure (1 At. N = 177,036 + 5 At. Sauerstoff = 500. NO⁵ = 677,036), sie besteht in 100 Th. aus 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff, oder 100 Stickstoff nehmen 282,071 Sauerstoff auf. Die Sättigungscapacität derselben ist 14,75 d. h. $\frac{1}{4}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Nach einer andern aus stöchiometrischen Gründen von Berzelius aufgestellten (Gilbert's Annalen. Februar. 1814.) Ansicht wird das Nitricum noch als ein Zusammengesetztes betrachtet, und zwar bestehend aus 1 Atom eines unbekanntes Radicals und 1 At. Sauerstoff, wonach 1 At. dieses unbekanntes Radicals sich verbindet mit 1, 2, 3, 4 und 6 Atomen Sauerstoff, zu Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure, und nach welcher

100 Th. Radical (Nitricum) Sauerstoff Nitricum				
Stickstoff	bestehen aus	45,536	und 56,464	oder 100 nehmen auf 129,694
Stickstoffoxydul	—	27,87	— 72,13	— 100 — 258,809
Stickstoffoxyd	—	20,48	— 79,52	— 100 — 388,281
salpetrige Säure	—	16,19	— 83,81	— 100 — 517,665
Salpetersäure	—	11,41	— 88,59	— 100 — 776,424

Die Salpetersäure ist wegen ihrer oben erwähnten leichten Zersetzbarkeit zu vielen pharmaceutischen und chemischen Arbeiten, zur Oxydation und Auflösung der Metalle u. s. w. vorzüglich geeignet, indem der nur leicht gebundene Sauerstoff ihr bald entzogen werden kann, wobei, je nachdem die Zersetzung mehr oder weniger vollständig ist, Stickstoff, Stickstoffoxyd, oxydirtes Stickgas oder salpetrige Säure entweicht. Sie ist eins der unentbehrlichsten Reagentien. Sie ist aber auch zum innerlichen Gebrauche gegen Syphilis empfohlen und angewandt worden, eben so mit Salzsäure gemischt zu Bädern. Ferner dient sie bisweilen als Räucherungsmittel gegen ansteckende Krankheiten, besonders in Zimmern, in welchen sich Brustkranke oder solche Kranke befinden, welche Chlor nicht vertragen, zu welchem Zwecke feingeriebener Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure in einer Thetasse übergossen und diese erhitzt wird.

** Acidum nitrico-muriaticum. Salpetersalzsäure.

(Aqua regia. Königswasser. Goldscheidewasser.)

Dieses Fluidum erhält den Namen Königswasser, weil es die Eigenschaft besitzt, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen. Man stellt die Salpetersalzsäure am besten durch Vermischen von 2 Th. starker rauchender Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure dar, sonst pflegte man sie auch wohl aus $\frac{1}{3}$ Salmiak oder Kochsalz in 1 Th. Salpetersäure aufgelöst, wodurch das Chlorsalz zersetzt wird, zu bereiten, welche aber nicht zu pharmaceutischen, sondern nur zu technischen Zwecken brauchbar ist.

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 salpetriger Säure an. Die gelbe Farbe rührt sowohl von dem Chlor als von der salpetrigen Säure her, welche beide eine gelbe Farbe haben. 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 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 dann darauf, daß sich die Flüssigkeit nie mit freiem Chlor sättigen kann, weil dieses von dem Metalle weggenommen wird. In der Wärme geht diese Auflösung schneller vor sich, als in der Kälte.

Die Eigenschaft, das Gold aufzulösen, kommt allein dem Chlor zu, und das Königswasser äußert diese Wirkung auch nur vermöge seines Chlorgehalts, welcher dadurch entsteht, daß die Salpetersäure eines Theils ihres Sauerstoffs beraubt und dadurch in salpetrige Säure umgewandelt wird, welche bei gleichzeitiger Einwirkung der Wärme in Dämpfen entweicht, der Sauerstoff dagegen vereinigt sich mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Wasser, und das dadurch frei gewordene Chlor löst nun das Gold auf. Bei einem zu geringen Zusatze von Salpetersäure wird die Salzsäure, bei einem zu großen dagegen die erstere unzersezt bleiben.

Acidum phosphoricum depuratum. Gereinigte Phosphorsäure.

Nimm: außs feinste gepulvertes weißgebranntes Hirschhorn fünf Pfund.

Setze hinzu:

rohe Schwefelsäure drei Pfund,

die mit

dreißig Pfund gemeinen Wassers

verdünnt worden sind. Man lasse es eine Stunde hindurch in einem zinnernen Kessel unter fortwährendem Umrühren sieden. Die mit Hülfe der Presse abgefonderte, colirte und durch Abdampfen zur Syrupsdicke gebrachte Flüssigkeit mische

mit der doppelten Menge höchstrectificirten Weingeistes

und filtrire. Dann bringe die durchs Verdampfen vom Weingeiste befreite Flüssigkeit durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf das specifische Gewicht von 1,125 — 1,135 zurück. Sie werde in mit einem Glasstöpsel verstopften Gefäßen aufbewahrt.

Man sehe darauf, daß nicht eine zu große Menge Schwefelsäure beigemischt sey, welche durch salpetersaure Barytaauflösung zu erforschen ist.

Acidum phosphoricum purum. Reine Phosphorsäure.

Nimm: Salpetersäure so viel als beliebt.

In die in einem gläsernen Kolben bis zum gelinden Sieden erwärmte Säure wirf allmählig und vorsichtig hinein

Phosphor

in kleineren, ein oder zwei Gran nicht überschreitenden Stückchen, so lange als rothe Dämpfe entweichen. Die rückständige Flüssigkeit laß bis zur öligen Dicke verdampfen. Dann verdünne mit einer solchen Menge destillirten Wassers, daß das spezifische Gewicht 1,125—1,135 sey. Bewahre sie in mit einem gläsernen Stöpsel versehenen Gefäßen auf.

Man sehe darauf, daß nicht Salpetersäure beigemischt sey, die durch die Auflösung des Quecksilbers unter Entwicklung des salpetrigen Gases erkannt wird.

Die Entdeckung und Darstellung des Phosphors im J. 1669 aus den im Harn 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 auflösenden Eigenschaften auf andere Körper 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 seyn, 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 bestand 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 Worschlag bloß 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 auflölichen, von Fourcroy und Wauquelin 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; eben so kommen sie auch im Mineralreiche vor; so giebt es z. B. in der spanischen Provinz Estremadura ganze Berge, welche aus phosphorsaurem Kalk bestehen. Auch der Ruß und die Kohle enthalten Phosphorsäure, und durch diesen Umstand erklärt Prof. Bertholdi die freiwilligen Pulverexplosionen, die sich einigemal in Frankreich ereignet haben. Im Thierreiche findet sich indeß die Phosphorsäure am verbreitetsten, und man trifft sie fast in allen Bestandtheilen des thierischen Körpers, die nicht äußerst 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 Harn findet man sie nicht allein frei, sondern auch an Ammoniak, Natron und Kalk gebunden; in vorzüglich reichlicher Menge ist sie aber in den Knochen, an Kalkerde gebunden, vorhanden.

Um die Knochen zur Gewinnung der Phosphorsäure vorzubereiten, müssen sie bis zur Weiße calcinirt, und hierdurch alle verbrennlichen Stoffe zerstört werden, wodurch die Knochen ihren festen Zusammenhang einbüßen, so daß sie die Substanzen, welche auf sie einwirken sollen, jetzt in ihre Zwischenräume aufnehmen können. Die durchs Zerstoßen gewonnene Knochenerde besteht zu $\frac{2}{3}$ aus phosphorsaurem Kalk und $\frac{1}{3}$ kohlensaurem Kalk. Durch die angewandte Schwefelsäure wird nicht nur die kohlen-saure, sondern auch die phosphorsaure Kalkerde zerlegt; die Kohlen-säure entweicht gasartig, die Phosphorsäure bleibt in der Auflösung. Um die Einwirkung der Schwefelsäure zu befördern, werden die Knochen mit der verdünnten Schwefelsäure in einem zinnernen Kessel eine Stunde lang gekocht. Nach Trommsdorff geht die Zersetzung leichter vor sich, wenn die Schwefelsäure, von der ein geringer Ueberschuß zur bessern Ausscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen sehr förderlich ist, nicht zu sehr verdünnt, und nur soviel Wasser zugesetzt wird, daß das Ganze einen dicken Brei bildet, und nach dem Aufquellen wieder verdünnt, und nachher dreimal ausgewaschen und in einen Spitzbeutel gebracht wird. Die gewonnene Flüssigkeit enthält aber nicht reine Phosphorsäure, sondern außer der etwa überschüssigen Schwefelsäure enthält sie die bereits erwähnte Verbindung aus Phosphorsäure und Kalk, den leicht auflöslchen sauren phosphorsauren Kalk und Gyps. Dieser letztere wird beinahe vollständig schon dadurch abgeschieden, daß man die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdampft. Wenn man nun diese dickliche Flüssigkeit mit der doppelten Menge des stärksten Alkohols mischt, so nimmt dieser nur die in Alkohol auflöslche Phosphorsäure auf, und nicht allein der schwefelsaure Kalk, sondern auch die phosphorsaure Kalkverbindung wird, wie Döbereiner, Trommsdorff und Funke (Trommsd. N. J. I. S. 51.; II. 1. S. 354; VIII. 2. S. 3.) bestätigt gefunden haben, bis auf ein Minimum ausgeschieden. Die klar

Du R^os preuss. Pharmak. II.

filtrirte geistige Auflösung enthält also beinahe reine Phosphorsäure und vielleicht etwas im Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure, deren Menge aber bei Beobachtung des in der Pharmacopöe angegebenen Verhältnisses nicht bedeutend seyn wird. Den Alkohol gewinnt man durch Destillation aus einer gläsernen Retorte, und verdünnt dann die rüeständige Säure mit destillirtem Wasser so weit, daß sie das verlangte specifische Gewicht zeigt. Durch diese verbesserte Verfahrungsweise ist man der Neutralisation mit Ammoniak überhoben, wozu, wenn sie gewählt werden sollte, Ammoniac dem kohlen-sauren Ammoniac vorzuziehen ist, weil durch ersteres die auflösliche Verbindung des Kalts mit der Phosphorsäure in ein basisches, durch letzteres nur in ein neutrales Salz verwandelt, mithin im ersteren Falle mehr Phosphorsäure ausgeschieden wird. Die das phosphorsaure Ammoniac in Auflösung haltende Flüssigkeit wird dann abgedampft, am besten in Gefäßen von Platin oder Silber, da die heiße Säure auch auf das Glas wirkt, und durch Filtriren von dem Gypse, der sich von Zeit zu Zeit niederschlägt, gereinigt; hierauf wird das Salz eingetrocknet, und in einem Platintiegel vorsichtig in glühenden Fluß gebracht, wobei man darauf zu sehen hat, daß nicht Kohlenstückchen in den Tiegel fallen, welche eine Reduction der Phosphorsäure herbeiführen, und nichts leichter mit Platin zusammenschmilzt, als Phosphor. Während des Schmelzens wird das Ammoniac unter Aufschäumen der Masse ausgetrieben, die Säure bleibt aber zurück. Die wasserhaltige Phosphorsäure ist feuerbeständig, und verflüchtigt sich sehr unbedeutend selbst beim Weißglühen. Sie kann durch Schmelzen nicht vom Wasser befreit werden. Sie bildet dann ein festes durchsichtiges Glas; gewöhnlich hat jedoch die trockne Phosphorsäure ein milchiges dunkles Aussehen, weil sie noch schwefelsauren und phosphorsauren Kalk enthält. Die reine Säure löst sich allmählig in Wasser auf, und dieses Auflösen ist oft von einem fortwährenden Prasseln des ungelösten Theiles begleitet, welches wahrscheinlich vom Zerspringen des Glases herrührt. Enthält die Säure eine geringe Menge Kalk oder andere fremde Stoffe, so löst sie sich nach der Verglasung entweder gar nicht mehr oder doch nur sehr langsam in Wasser auf; ist die Säure aber nicht bis zum Weißglühen erhitzt worden, so ist die gläserne Phosphorsäure leicht auflöslich, ja sie zieht die Feuchtigkeit der Luft an, und zerfließt zu einer sprupähnlichen Flüssigkeit.

Wenzelius hat vorgeschrieben, die Knochenerde in Salpetersäure aufzulösen, und die filtrirte Auflösung mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleiorxyde zu präcipitiren. Trommsdorff hat diese kostspielige Methode dahin verbessert, daß die mittelst Schwefelsäure aus den Knochen abgesehene unreine Phosphorsäure mit essigsaurem Bleiorxyd niedergeschlagen wird. Hiedurch wird bloß die Phosphorsäure in Verbindung mit dem Bleiorxyde niedergeschlagen, und alle Kalkerde mit der Essigsäure bleibt in der Auflösung. Diese von dem niedergefallenen phosphorsauren Bleiorxyde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas von dem überschüssigen Blei befreit, und enthält nun freie Essigsäure, durch deren Neutralisation mit

Kali ein unreines bleihaltiges Kali erhalten werden kann, welches zur Bereitung der concentrirten Essigsäure gut anzuwenden ist, und welches die Kosten des verbrauchten Bleizuckers deckt.

Der Niederschlag wird mit siedend heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gegläht, um ihn von etwa anhängenden brennbaren Stoffen zu befreien. Das phosphorsaure Bleiorpd wird sodann durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wobei sich das Bleiorpd mit der letzteren zu unauflöslchem schwefelsauren Bleiorpd verbindet, und die Phosphorsäure frei wird, die sich in dem Wasser auflöst, mit welchem die Schwefelsäure verdünnt war. 100 Th. geglähtes phosphorsaures Bleiorpd erfordern 55,25 Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew., die mit 12—16 Theilen Wasser verdünnt werden. Die erhaltene Säure wird, wie vorhin, zur Syrupdicke abgedunstet, und durch Glühen im Platintiegel vom Wasser und von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Sollte sie bleihaltig seyn, so kann man vor der Abdunstung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchgehen lassen, oder auch die zur Syrupdicke abgedunstete Säure in Alkohol auflösen, wodurch das Bleisalz gefällt wird.

Die gereinigte Phosphorsäure wird zur Bereitung des phosphorsauren Natrons gebraucht, und man hat hierbei darauf zu sehen, daß sie nicht nur möglichst von Schwefelsäure, sondern durchaus von metallischen Beimischungen völlig frei sey.

Die reine Phosphorsäure wird durch Verbrennen des Phosphors erhalten, wobei es gleichgültig ist, ob das Verbrennen durch den Sauerstoff der Atmosphäre, oder im reinen Sauerstoffgase, oder durch den Sauerstoff irgend eines andern Stoffes, als der Salpetersäure bewirkt wird. Wenn nämlich Phosphor in trockenem Sauerstoffgase oder in atmosphärischer Luft angezündet wird, und mit einer hellen Flamme brennt, so entsteht ein dicker Rauch, der in verschlossenen Gefäßen aufgesammelt werden kann. 100 Th. Phosphor nehmen hiebei ungefähr 128 Th. Sauerstoff auf. Dieser Rauch setzt sich in Gestalt eines weißen lockern Schnees an, der, wenn er ins Wasser kommt, sich erhigt, und dabei ein Fischen verursacht, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Diese Flocken sind wasserfreie Phosphorsäure, die auf keine andere Weise erhalten werden kann. Gleiches erfolgt in der atmosphärischen Luft, wenn man trockne, einige Gran schwere Stücke Phosphor in eine kleine auf einer porcellanenen Schüssel stehende Porcellan-tasse legt, den Phosphor entzündet, und hierauf eine Glocke von 2—500 Kubitzoll Inhalt darüber stülpt, welches Verfahren nach Belieben wiederholt werden kann. Wird die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure mit Wasser übergossen und in wasserhaltige verwandelt, so löst sie sich nicht sogleich in Wasser auf, sondern schwimmt darin in Form durchsichtiger Flocken, deren Menge nach und nach abnimmt, und welche in weniger als einer Stunde vollkommen aufgelöst sind.

Am besten und leichtesten aber erhält man diese Säure, wenn man Phosphor mit reiner Salpetersäure gelind kocht. 12 Th. Salpetersäure sind

in der Regel hinreichend, um 1 Th. Phosphor zu oxydiren. Während hiers bei sich der Phosphor auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, wird Stickstoffoxydgas in Menge entwickelt, welches aber beim Entweichen in Berührung mit der atmosphärischen Luft durch den Sauerstoff derselben größtentheils wieder in salpetrige Säure umgewandelt wird und in rothen Dämpfen davon geht. Der Phosphor muß aber in kleinen Stücken der kochenden Salpetersäure zugesetzt werden, so daß ein neuer Zusatz von Phosphor nur erst erfolgt, wenn das Vorige aufgelöst worden. Will man etwa die entweichende Salpetersäure nicht verlieren, so muß man eine Tubulatreorte anwenden, durch deren Tubulus die Phosphorstückchen in die siedende Salpetersäure hineingebracht werden. Neben der Vorlage muß jedoch auch ein Gasleitungsrohr, welches in eine Wasser enthaltende Flasche ausmündet, eingefittet werden, um den Gasarten den Ausgang zu gestatten. Wenn es nicht bedeutende Quantitäten reiner Phosphorsäure sind, die bereitet werden sollen, so kann man die entweichende Salpetersäure unbeachtet lassen, und zu dieser Operation einen gewöhnlichen Glaskolben wählen, der aber ins Freie oder unter einen gut ziehenden Schornstein gestellt werden muß, damit die schädlichen Dämpfe keine Belästigung und keinen Nachtheil hervorbringen. Mit dem Zusetzen der Phosphorstückchen wird so lange fortgefahren, als diese noch von der Salpetersäure aufgelöst werden. Weniger Vorsicht erfordert die Bereitung dieser Säure, wenn man die Salpetersäure vorher mit destillirtem Wasser verdünnt, die Phosphorstückchen in dieselbe schüttet, und dann das Ganze allmählig bis zum gelinden Kochen erhitzt, in welchem es so lange erhalten wird, bis aller Phosphor aufgelöst ist.

Die fertige Säure werde in demselben Kolben bis zur Syrupdicke verdampft, um alle unzersehte Salpetersäure und sonstige gasartige Stoffe zu entfernen; etwanige salpetrige Säure kann durch Kochen der noch verdünnten Säure mit ein wenig Kohlenpulver weggeschafft werden. Das Abbrauchen bis zur Trockne und Schmelzen in einem Platintiegel ist bei dieser reinen Säure unnöthig. Die dickflüssige, ganz klare Säure wird nun mit destillirtem Wasser so weit verdünnt, daß sie das vorgeschriebene specifische Gewicht von 1,125 — 1,135 habe.

Beide Arten von Phosphorsäure müssen in Flaschen mit Glasstöpseln aufbewahrt werden, weil Korkstöpsel von der Säure angegriffen und diese dadurch verunreinigt wird.

Eine reine Phosphorsäure ist klar, ungefärbt, völlig geruchlos, von starkem, angenehmem saurem Geschmack. 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 Phosphorsäure, als feuerbeständig, unaufhörlich durch ihre Masse fortwirken kann, wogegen die von ihr ausgetriebenen Theile der übrigen Säuren sich sogleich verflüchtigen, oder vielmehr deswegen von ihr ausgetrieben werden, weil sie flüchtig sind. Die Phosphorsäure wird nicht bloß vom Wasser, sondern auch vom Alkohol aufgelöst. Von der Kohle und den Metallen wird sie bei höhe-

rer Temperatur zerlegt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, sie weicht aber in dieser Hinsicht von dem Verhalten anderer Säuren darin ab, daß sie mit Alkalien keine neutralen krystallisirenden Salze giebt, sondern daß die anschließenden Salze immer einen Ueberschuß, entweder von Säure oder von Alkali, enthalten. Im ersteren Falle enthält die Säure 5, im zweiten 2½ mal den Sauerstoff des Alkali's, welches letztere ihr gewöhnliches Verhältnis ist. Die neutrale Verbindung der Phosphorsäure mit der Kalkerde ist in Wasser unauflöslich, daher werden die Auflösungen von phosphorsauren Salzen durch Kalkwasser präcipitirt.

Die Phosphorsäure besteht in 100 aus 44 Phosphor und 56 Sauerstoff, oder 100 Phosphor vereinigen sich mit 127,15 Sauerstoff. Ihre stöchiometrische Zahl ist $\text{P}^{\text{O}} = 892,310$.

Die Phosphorsäure kann verunreinigt seyn durch salpetrige Säure, welche sich durch den Geruch und durch die beim Erhitzen sich entwickelnden rothen Dämpfe zu erkennen giebt, und auch durch phosphorige Säure, wenn die Salpetersäure nicht hinreichte, allen Phosphor vollkommen zu oxydiren, und das Verdampfen nicht lange genug fortgesetzt worden war. Die phosphorige Säure zeigt nicht nur den ihr eigenthümlichen Geruch, sondern auch beim Erhitzen bis zum Rothglühen ein anhaltendes phosphorisches Funkenprühen und einen Phosphorgeruch. Die sicherste Prüfung hierauf ist aber folgende: man schüttelt die Säure mit rothem Quecksilberoxyd, und läßt das Ganze einige Zeit stehen. Wird das rothe Oxyd erst in ein weißes Salz umgeändert, welches dann grau und zuletzt als laufendes regulinisches Quecksilber erscheint, so ist dies der sicherste Beweis für die Gegenwart der phosphorischen Säure, welche dem Quecksilberoxyde den Sauerstoff entzogen, es in metallisches Quecksilber, sich selbst aber in vollkommene Säure umgewandelt hat. Sollte noch unzersetzte Salpetersäure beigemischt seyn, so würde dies der Geruch der erhitzten Säure verrathen; der Destillation unterworfen würde die übergegangene Säure mit Kali gesättigt eine Flüssigkeit geben, die dem damit getränkten Papier die Fähigkeit ertheilt, mit knisterndem Geräusch zu brennen. Federn, in eine solche Säure hineingetaucht, werden an der Luft gelb; Quecksilber wird gelb gefärbt (siehe Acidum nitricum purum). Schwefelsäure wird durch salpeter- oder salzsauren Baryt, auch durch essigsaures Bleioxyd angezeigt, wenn die entstandenen Niederschläge nicht durch einige Tropfen Salpetersäure wieder aufgelöst werden. Die gereinigte Phosphorsäure darf eine geringe Reaction zeigen, die reine nicht; doch kann auch in diese etwas Schwefelsäure möglicherweise dadurch hineingekommen seyn, daß der verbrauchte Phosphor etwas Schwefel enthielt. Salzsäuregehalt, wenn eine salzsäurehaltige Salpetersäure angewandt wurde, wird durch Silberauflösung entdeckt.

Eine nicht nach der Vorschrift, sondern durch Niederschlagen mit Ammoniak gereinigte Säure kann noch Ammoniak enthalten. Mit Aekkali überfättigt wird eine solche Säure ammoniakalische Dämpfe entweichen las-

fen, die auch weiße Nebel erzeugen, wenn ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen darüber gehalten wird. Eine gar nicht gereinigte, Kalkerde enthaltende Phosphorsäure wird durch Zusatz von Alkohol sogleich getrübt, was auch geschieht, wenn man die Säure mit Ammoniak, Kali oder Natron sättigt. Ist der Niederschlag in Salpeter- oder Salzsäure wieder auflöslich, so bestand er aus saurem phosphorsaurer Kalkerde; wird er nicht völlig durch die Säure, wohl aber durch überschüssiges Alkali aufgelöst, so war es Thon- oder Kiesel-erde (aus den Geschirren) oder beides. Die Kiesel-erde giebt sich dadurch zu erkennen, daß, wenn die kalische Auflösung in einer Porcellanschale bis zur Trockne verdunstet und die trockne Masse wieder in Wasser aufgelöst wird, ein körniger, sandiger, trockner Rückstand bleibt.

Metallische Beimischungen werden durch hindurchstreichendes Schwefelwasserstoffgas gefällt. Wird der Niederschlag mit Salpeter- und Salzsäure in einem Gläschen gekocht, so wird das Blei als Chlorblei, Hornblei, einen weißen Rückstand bilden; Kupfer (von den Gefäßen, worin die Säure bereitet worden) wird durch eine polirte Eisenklinge metallisch ausgeschieden, auch die grüne Farbe der Auflösung durch blausaures Eisenoxi- in die rothbraune umgeändert; enthält die Auflösung Zinn, so erzeugt Goldauflösung Cassius's Purpurfarbe.

Die reine Phosphorsäure wird mit Syrup verflücht und mit Wasser verdünnt innerlich gegeben, wobei man am besten alle Salze, als Kali tartaricum, Kali aceticum, Tartarus natronatus u. s. w., und durch- aus alle Alkalien und Erden zu vermeiden t.

Acidum pyro-lignosum rectificatum. Rectifizierte brenzliche Holzsäure.

Die rohe brenzliche Holzsäure werde in eine gläserne Retorte gegeben, und bei gelindem Feuer destillirt, bis drei Viertel übergegangen seyn werden. Bewahre sie in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Durch diese Destillation werden dem Holzessig nur die größeren brenzlichen Theile entzogen, und es ist auch nicht die Absicht, ihm dieselben völlig zu entziehen. Er enthält, wenn der Holzgeist (Spiritus pyro-lignosus), auf den wir weiter unten zurückkommen werden, zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden ist, außer der Essigsäure eine geringe Menge saures Brandharz (1. Th. S. 12.), sehr viel Brandöl, und gewöhnlich zugleich eine geringe Portion Ammoniak. Die Flüssigkeit hat daher einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig, und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydierenden Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxi- d, Chloralk u. s. w., so wird sie geschwärzt; durch das Eisensalz

erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie geschwärzt. 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. Mit Platinchlorid giebt sie nicht die Reductiionserscheinungen, welche die Lampensäure auszeichnen. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und verdunstet man diese Lösung, 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 Del sich durch Oxydation in ein schwarzes, pechähnliches Harz verwandelt, welches nicht in demselben Grade, wie das Del, in der Flüssigkeit löslich ist, und deshalb niedersinkt. Sättigt man die Säure mit einer Basis, 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 Verdampfen durch den Zutritt der Luft verharzt, und darauf abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit dem essigsauren Salze in Verbindung bleibt.

Da die Holzsäure in bedeutenden Quantitäten als Nebenproduct gewonnen wird, so hat man gesucht, die darin enthaltene Essigsäure rein darzustellen, sowohl für die Bereitung technisch anwendbarer Salze, als auch zum Erfas für Wein- und Bieressig. Der erstere Zweck wird mit Vortheil erreicht, indem die Holzsäure mit Kalihydrat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, gesättigt wird; der Kalk vereinigt sich mit viel Brandharz zu einer braunen, schwerlöslichen Verbindung. Die klare, von dem überflüssig zugesetzten Kalk abgelaufene Flüssigkeit wird mit einer gesättigten Auflösung des schwefelsauren Natrons versetzt, so lange sich noch schwefelsaurer Kalk bildet. Die von dem Gyps absondernde essigsäure Natronauflösung setzt während des Abdampfens beständig Brandharz auf der Oberfläche ab, welches abgeschäumt wird. Das durch Krystallisation gewonnene und nochmals umkrystallisirte Salz wird in eisernen Kesseln in seinem Krystallwasser geschmolzen, wodurch bei einer gewissen Temperatur, ohne Zerlegung des Salzes, das in diesem noch vorhandene brenzliche Del verflüchtigt wird, doch wird immer hierbei auch etwas Essigsäure zerstört. Das flüchtige Salz wird nun aufgelöst, krystallisirt, und kann jetzt auch zur Gewinnung der Essigsäure mittelst Schwefelsäure benutzt werden. Diese so gewonnene Essigsäure hat doch noch einen Nachgeschmack, und einen unbedeutenden, aber doch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich aber durch eine geringe Menge von Blutlaugensoble, welche nach Auslaugung der geglähten Masse bei der Berlinerblaubereitung als Rückstand bleibt, wegnehmen läßt. Die so gereinigte Säure ist zu allem Gebrauche, wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, wenn sie in gehörigem Grade mit Wasser verdünnt wird. Gewöhnlich schmeckt sie etwas schärfer sauer, als der durch Gährung gewonnene Essig, wenn sie auch beide gleich viel Säure enthalten, was davon herrührt, daß in dem durch Gährung erhaltenen Essig verschiedene, mit der Säure verbundene organische Stoffe enthalten sind, die zwar

ihre Eigenschaft als Säure nicht aufheben, ihr aber doch einen milderen Geschmack ertheilen. Zu der verdünnten Säure setzt man gewöhnlich ein wenig Essigäther und braungebrannten Zucker, oder selbst auch Wein, um solchen Essig dem durch Gährung gebildeten ähnlich zu machen. Ist aber nur noch ein geringer Nüchhalt an brenzlichem Oele vorhanden, so zeigt sich dieses dadurch, daß Fleisch durch diesen Essig hart und ungenießbar wird.

Stoltze hatte vorgeschrieben, die Holzsäure durch feingepulverten Braunstein und gut ausgebrannte Holzkohle, oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure zu reinigen. Diese Säure wirkt jedoch zerstörend auf die kupfernen Destillirgeräthe, und auch bei dem ersten Verfahren geht viel Essigsäure verloren, indem sich viel essigsäures Manganoxydul bildet.

Der oben erwähnte Holzspiritus (Spiritus oder Aether pyrolignicus) bildet sich neben der Holzsäure, jedoch nur in geringer Menge, daher er auch nur bei der Bereitung der Holzsäure im Großen erhalten werden kann. Er geht bei der Destillation zuerst über, und wurde von Ph. Taylor zuerst beobachtet, welcher zeigte, daß es eine eigenthümliche, dem Alkohol analoge, aber nicht identische Flüssigkeit sey. Das gewonnene Destillat, welches sowohl etwas freie Säure als auch Brandöl enthält, wird über kohlensaures Kali oder Magnesia, nebst gut ausgebrannter Holzkohle, wie Alkohol, und zuletzt, um es wasserfrei zu erhalten, über Chlorcalcium destillirt. Der Holzspiritus ist farblos, dünnflüssig wie Alkohol, von starkem ätherischen, etwas ameisenartigem Geruch, und läßt, wenn er von brenzlichem Oele nicht gänzlich befreit war, beim Verdunsten auf dem Gefäße einen Geruch nach Terpentindöl zurück. Sein Geschmack ist brennend, und dem vom Pfefferminzöl etwas ähnlich. Spec. Gen. 9, 828. Er kocht bei $+ 65,5^{\circ} \text{C}$. Er läßt sich leicht entzünden, und verbrennt, mit blauer nicht ruhender Flamme, ohne Rückstand. Mit Alkohol und Aether läßt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Er besteht nach einer Analyse von Macaire und Marcet, aus Kohlenstoff 44,53; Wasserstoff 9,16; Sauerstoff 46,31; ist also zusammengesetzt aus 4 Mt. Sauerstoff (= 400,000), 5 Mt. Kohlenstoff (= 382,185) und 13 Mt. Wasserstoff (= 81,217), erhält demnach die Zahl $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4 = 863,402$, woraus durch Rechnung gefunden werden: 44,27 Kohlenstoff, 9,40 Wasserstoff und 46,33 Sauerstoff.

Die durch bloße Rectification gereinigte Holzsäure findet als äußerliches Heilmittel und auch zur Bereitung mehrerer chemischer Präparate zum Bedarf der Färber und Cattundrucker Anwendung (vergl. 1. Th. S. 41.)

Acidum succinicum depuratum. Gereinigtes Bernsteinsäure.

(Sal Succini depuratum. Gereinigtes Bernsteinsalz.)

Rohe Bernsteinsäure werde in heißem destillirtem

Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit werde durch Lösspapier filtrirt, und nach hinlänglicher Verdunstung zur Krystallisation bei Seite gestellt, was so lange wiederholt werden kann, als dadurch nicht gar zu gelbliche Krystalle entstehen.

Es müssen tafelförmige zusammengehäufte Krystalle seyn, in höchst rectificirtem Weingeiste auflöslich, im Feuer sich völlig verflüchtigend.

Wenn die im Handel vorkommende gereinigte Bernstein säure einer nochmaligen Reinigung bedarf, so wird durch Auflösen, Filtriren und Umkrystallisiren derselben allerdings ein Theil des verunreinigten Oeles 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 seyn. 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 Fourcroy 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, auf die bei der Benzoesäure angegebene Weise. Will man aber die Säure vollkommen rein haben, so wird diese mit kohlen saurem Kali gesättigt, welches jedoch nicht überschüssig zugesetzt werden darf, die Lauge mit dem obenerwähnten Kohlenpulver gekocht, filtrirt und mit Bleizucker so lange verfestet, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte bernsteinsäure Bleioryd wird hierauf mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet. 10 Th. bernsteinsäures Bleioryd erfordern 3 Th. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, die vorher mit 20 bis 30 mal so viel Wasser verdünnt worden ist. Hierdurch entstehen unauflösliches schwefelsäures Bleioryd und auflösliche Bernstein säure, welche nach der Auflösung durch Krystallisation gewonnen wird. Bei dieser Reinigungsart geht zwar ein Theil der Säure mit verloren, weil das bernsteinsäure Bleioryd nicht völlig unauflöslich ist, allein die gewonnene Säure ist völlig rein.

Die Bernstein säure krystallisirt in ungefärbten durchscheinenden prismatischen Krystallen. Diese Krystalle sind wasserhaltige Bernstein säure, 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 tohliger Rückstand. Die Dämpfe sind brennbar und

reizen sehr zum Husten und Niesen. 25 Th. kaltes und 3 Th. kochend heißes Wasser lösen 1 Th. Bernsteinäure auf. Von kaltem Alkohol wird sie langsam, aber von 1½ Th. kochendem aufgelöst. Von Schwefel- und Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Spec. Gem. = 1,55. Sie besteht aus 48,18 Kohlenstoff, 3,96 Wasserstoff und 47,56 Sauerstoff, und erhält die Zahl $C+H+O^3 = 630,700$. Mit den Basen bildet sie die bernsteinfauren Salze, welche die neutralen Eisenoxydsalze mit einer eigenen blaßrothen Farbe fällen, und durch trockne Destillation zerlegt werden, indem die Säure in brenzliches Del, Wasser, Eßig, kohlenfaures Gas und Kohlenwasserstoffgas verwandelt wird.

Die Bernsteinäure 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 Mißthatsung 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 Kalk, mit Gyps untermischt, ferner Weinstein, Weinsteinäure, Sauerfleesalz, Salmiak, Zucker, Salpeter und Kochsalz beigemischt vorkommen.

Die meisten dieser Verfälschungsmittel bleiben im Rückstande, wenn man die Säure mit 2 Th. Alkohol digerirt, in welchem sich die reine Bernsteinäure vollständig auflöst, oder auch, wenn man etwas von der Säure im Platindöfel erhitzt, wo sie leicht zum Fluß kommen, ruhig wie Del stehen, 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 eßigsaurem Bleioryd einen in Salpetersäure unauflöselichen Niederschlag (schwefels. Bleioryd), mit salz. 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 Bernstein etwas Schwefelsäure zugesetzt, und etwas davon mit in die Höhe gerissen worden ist. Zeigte sich der durch eßigs. Bleioryd hervorgebrachte Niederschlag in Salpetersäure auflöselich, so war weinsteinsaures Bleioryd erzeugt worden, in welchem Falle der in Alkohol unauflöselige Rückstand beim Verbrennen den Geruch nach brenzlicher Weinsteinäure erzeugen, auch eine kalkhaltige Kohle (vom Weinstein) zurücklassen wird.

Beigemischte Weinsteinäure wird dadurch nachgewiesen, daß eine mit kaltem Wasser gemachte Auflösung der Säure, beim allmäligen Zusetzen von concentrirter Kalilösung Weinstein (bisweilen jedoch erst nach einigen Stunden) in spießigen Krystallen entstehen läßt; oder man setzt der Säure ein Kalksalz zu, wo dann bei der mit Ammoniak bewirkten Neutralisation der Säure weinsteinsaure Kalk präcipitirt werden wird. Der Niederschlag kann aber auch citronensaure Kalk seyn. Die Citronensäure wird daran erkannt.

daß der durch essigf. Bleiorpd in der Auflösung erzeugte Niederschlag (citronensaures Bleiorpd) in kauftischem Ammoniak auflöslich ist.

Eine nach dem Verbrennen des Rückstandes zurückbleibende kalkhaltige Kohle kann aber auch von Sauerleesalz herrühren. Dann wird, gleicherweise auch bei einer Verfälschung mit reiner Kleesäure, eine Auflösung der zu prüfenden Säure mit schwefels. Kalle den unauf löslichen Klee. Kalk erzeugen.

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

Salmiak ist in Alkohol unlöslich und entwickelt beim Zusammenreiben mit Nefkali oder Nefkalk 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 Bernstein säure 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 rectificatum seu depuratum.

Rectificirte oder gereinigte Schwefelsäure.

(Acidum s. Oleum Vitrioli rectificatum s. depuratum.) Rectificirte oder gereinigte Vitriol säure oder Vitriolöl.

Die rohe Schwefelsäure rectificire mit Geschick aus einer ins Sandbad gelegten gläsernen Retorte, mit Verwerfung des zuerst übergehenden sechzehnten Theiles. Die erhaltene Säure bewahre in mit einem Glasstöpsel versehenen Gefäßen.

Sie sey farblos. Spec. Gew. = 1,840 — 1,850.

Die Schwefelsäure, welche im gemeinen Leben vorkommt, wird, wie wir im 1sten Theile S. 14 gesehen haben, künstlich erzeugt. Sie kommt indessen auch im freien Zustande in vulcanischen Quellen vor. So fand Humboldt in dem Pusambio (Essigfluß), welcher in einer Höhe von 1700 Toisen (40,200 Fuß) bei den Vulcanen Purace und Satara (in der mittleren Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, viel Schwefelsäure mit etwas Salzsäure. Herr Divero, der das Wasser untersuchte,

fiand in einem Litre: Schwefelsäure 16,68 Gran, Salzsäure 2,84 Gran, Thonerde 3,7 Gran, Kalk 2,47 Gran und einige Spuren Eisen. Es ist so sauer, daß die Fische darin sterben, und daß von dem in der Luft befindlichen feinen Wasserstaube die Augen schmerzen. Die Deffnung des Vulcans ist mit einer 18 Zoll dicken Schwefelkruste überwölbt, und eben so die Spalten des Berges überzogen. Freie Schwefelsäure ist ferner auch in Java gefunden worden. An Basen gebunden kommt diese Säure in allen Naturreichen, am häufigsten aber im Mineralreiche, im Gyps, Vitriol, Alaun u. s. w. vor.

Von den beiden vorkommenden Sorten Vitriolöl hat die eine, die sächsische oder nordhäuser Schwefelsäure, die Eigenschaft, in Berührung mit der Luft einen weißen Rauch auszustößen. 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 Wasserdünsten 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 seyn 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 nur $+ 18^{\circ}$ C. erhalten wird, zu einem Haufwerk von kleinen farblosen Krystallen bestehen. 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 $+ 25^{\circ}$ warmen Ort. Ein gutes nordhäuser Vitriolöl kann nahe $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an wasserfreier Schwefelsäure geben.

Fourcroy hielt das nordhäuser Vitriol für eine Verbindung von Schwefelsäure und schwefliger Säure. Bucholz, Vogel und Döbereiner aber haben die Unrichtigkeit dieser Angabe und zugleich nachgewiesen, daß der rauchende Theil dieser Säure wasserfreie Schwefelsäure sey, welcher sie auch die Eigenschaft verdankt, schon beim Schmelzpunkte des Eises zu einer weißen 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 1 Lb. Schnee mit 4 Lb. concentrirter Schwefelsäure von 0°, so wird die Temperatur der Mischung + 100° C.; läßt man diese bis 0° erkalten, und mengt sie dann mit zmal so viel Schnee, so entstehen 20 bis 25° Kälte. Die Ursache hiervon ist, daß die Säure zuerst Wasser chemisch als Krystallwasser (Krystalleis) bindet, und daß dabei, wie bei allen Verbindungen dieser Art, eine Quantität Wärmestoff 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. Diese Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser ist auch die Ursache, daß diese Säure in schlecht verschlossnen Gefäßen aufbewahrt, die Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, an Gewicht und Umfang zunimmt, zugleich aber auch verdünnt wird, und ein geringeres specifisches 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 zuzusehen, und das Gemenge jedesmal eine Weile umzuschütteln. Man kann auch auf die Schwefelsäure an den Wänden des geeigneten 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 zusammen genommen vorher war. Gleiche Theile Säure und Wasser gemischt und

auf die vorige Temperatur abgekühlt verlieren $\frac{7}{100}$, oder ziemlich 5 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 100 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 Erdenmetallen, wie *Berzelius*, und dem Sublimat, wie *Wogel* gezeigt haben, nicht bloß Schwefel und Selen, zu deren Oxyden sie keine Verwandtschaft hat, sondern auch Tellur und Silber (*Wogel* in *Rastin. Archiv* XVI, S. 108.), mit deren Oxyden sie krystallisirbare Verbindungen eingeht. Schwefel wird von wasserfreier Schwefelsäure aufgelöst, wodurch eine blaue, grüne und braune Verbindung entsteht, und *Wach* (*Schw. N. J.* XX, 1827, 5. S. 1.) 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 1 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 sey; und diese 3 Verbindungen wären dann $S + 2S$, $S + 3S$ und $S + 4S$). *Selen* löst sich nach *Magnus* (*Poggend. Ann.* X, S. 491.) in Schwefelsäure mit schön grüner Farbe auf; Wasserzusatz scheidet unverändertes Selen ab. *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. Sie 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 Kohlenäure oxydirt, die Säure aber in schweflige Säure verwandelt wird, welche mit der Kohlenäure 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 Natur besteht, der Wasserstoff und der Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und die Säure verdünnen, ein anderer Theil davon aber sich theils in eine Art Zuder, theils in Essigsäure verwandelt, und der Rückstand, welcher nun kohlenhaltiger 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 eingeschliffenen gläsernen Pfropfen aufbewahrt werden.

Da die im Handel vorkommenden Arten gewöhnlicher Schwefelsäure nicht allein stets mehr oder weniger gefärbt sind, sondern auch mit den bereits im ersten Theile 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 stoßweises Kochen entsteht, das entweder die Retorte mechanisch zertrümmert, oder ihren Hals und die Vorlage zerprengt, 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 Zerprengens dadurch abwenden, daß man gewundenen Platindrath in die Schwefelsäure bringt, und diesen so viel als möglich gleichförmig darin vertheilt. Der Platindrath wird nicht von der Schwefelsäure angegriffen, dient aber als ein guter Wärmeleiter, die von unten zufließende Hitze gleichmäßig durch die ganze Menge der Schwefelsäure zu vertheilen, daher diese dann ohne Stoßen überdestillirt. Die Fugen der vorgelegten geräumigen Vorlage werden bloß 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 nachlassen, 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 blartige Flüssigkeit. Sie ist eine der stärksten Säuren, die sehr ätzend ist, und die auf alle organische Stoffe zerstörend einwirkt. Sie gehört zu

den am wenigsten flüchtigen Flüssigkeiten, und siedet erst bei + 326°; das beim Kochen gebildete Gas verdichtet sich leicht zu einem dicken, weißen und schweren Rauche, welcher sauer riecht und leicht zum Husten reizt. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze, welche, mit einem Barytsalze in Berührung gebracht, unauslöbliche schwefelsaure Baryterde — Schwerspath — erzeugen. In Wasser unauslöbliche schwefelsaure Salze werden in Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) aufgelöst, und dann mit aufgelöstem Chlorbarium (salzsaurem Baryt) gefällt. Mit Kohlenpulver erhitzt erzeugen die schwefelsauren Salze Schwefelmetalle (sogenannte Schwefellebern bei den schwefelsauren Neutralsalzen). Das spec. Gew. ist = 1,840 — 1,850.

Folgende von Dalton gelieferte Tabelle zeigt, wie viel trockne Schwefelsäure in wasserhaltiger Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewichte enthalten ist. Die dritte Colonne giebt den Siedepunkt des Gemenges in Fahrenheit'schen Graden an.

Spec. Gew.	Procent an trockner Siedepunkt		Spec. Gew.	Procent an trockner Siedepunkt	
	Säure.	Fahrenheit.		Säure.	Fahrenheit.
1,850	81	620°	1,769	67	422°
1,849	80	605	1,757	66	410
1,848	79	590	1,744	65	400
1,847	78	575	1,730	64	391
1,845	77	560	1,715	63	382
1,842	76	545	1,699	62	374
1,838	75	530	1,684	61	367
1,833	74	515	1,670	60	360
1,827	73	501	1,650	58,6	350
1,819	72	487	1,520	50	290
1,810	71	473	1,408	40	260
1,801	70	460	1,300	30	240
1,791	69	447	1,200	20	224
1,780	68	435	1,100	10	218

Die Schwefelsäure von 1,850 spec. Gewicht enthält also nach dieser Tabelle von Dalton in 100 Th. 81 wasserfreie Säure und 19 Wasser. Nach der stöchiometrischen Formel $\ddot{S}H = 613,644$ enthält die wasserhaltige Schwefelsäure 81,67 trockne Säure und 18,33 Wasser. Die trockne Schwefelsäure ist $\ddot{S} = 501,165$, und besteht aus 40,14 Schwefel und 59,86 Sauerstoff, oder aus 100 Schwefel und 149,13 Sauerstoff. Wenn sie sich mit andern oxydirten Körpern zu völlig gesättigten Verbindungen verbindet, so enthält die Menge der letztern, die zur Sättigung erforderlich ist, genau $\frac{1}{2}$ so viel Sauerstoff, als die gesättigte Menge Säure, so daß diejenige Quantität Alkali, Erde oder Metalloryd, welche 100 Th. Schwefelsäure sättiget, 49,96 Sauerstoff enthält, welche Zahl demnach die Sät-

tigungscapacität der Schwefelsäure, oder in runder Zahl 20 ist, indem Einige annehmen, daß die Schwefelsäure gerade 60 Sauerstoff enthalte.

Da einer gewöhnlichen Schwefelsäure die Farblosigkeit auch durch Kochen mit Salpetersäure ertheilt worden seyn könnte, in welchem Falle dieselbe noch alle die in jener vorkommenden Beimischungen enthalten würde, so muß man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine unreine Säure wird gewöhnlich schon beim Verdünnen mit Wasser trübe, welches noch mehr hervortritt, wenn die Säure mit reinem Kali neutralisirt wird. Scheidet ein Niederschlag aus, so wird dieser, wenn es Blei ist, durch Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze, wenn es Eisen ist, durch blausaures Eisenkali eine blaue Farbe erhalten oder hervorbringen, wenn man ihn zuvor in Salpetersäure wieder aufgelöst hat. Auch ist die fast neutralisirte Säure mit Schwefelwasserstoffwasser, Galläpfelinctur und blausaurem Eisenkali zu prüfen. Eine reine Säure muß sich in einem Platintöfel vollkommen verflüchtigen; sicherer wird das Resultat, wenn man eine Unze der zu prüfenden Säure in einem Platintiegel verflüchtigt; in Ermangelung eines Platintiegels kann man auch ein kleines Kölbchen von Glas nehmen, es in einen mit Sand gefüllten Ziegel setzen, und die Säure darin verflüchtigen. Arsenige Säure würde schon durch Schwefelwasserstoff angezeigt und als Schwefelarsen ausgeschieden worden seyn, Arseniksäure aber würde im Rückstande bleiben, und ihre Gegenwart durch die knoblauchartigen Dämpfe nur erst dann verrathen, wenn der Rückstand auf glühende Kohlen gestreut wird, oder man müßte den Rückstand mit Wasser ausziehen, die Lösung mit Natron beinahe sättigen, und einen Strom Schwefelwasserstoffgas lange durchstreichen lassen, wo dann Schwefelarsen als gelber Niederschlag sich zeigen wird. (Ein Beispiel von arsenikhaltiger Schwefelsäure, durch deren Anwendung zur Niederschlagung der Schwefelmilch das ganze Präparat unbrauchbar wurde, erzählt Bilz in Trommsd. Taschenbuch 1828. S. 17.) Wäre der Rückstand stark salzig und gelblich gefärbt, so zieht man mit siedendem Wasser die auflöselichen Salze aus, und filtrirt heiß. Der schwefelsaure Kalk wird sich beim Erkalten größtentheils ausscheiden, auch durch die Trübung mit oralsaurem Ammoniak oder Kali sich zu erkennen geben. Enthält die Auflösung schwefelsaures Kali, so wird letzteres mit zugesetzter Weinsäure nach einiger Zeit spießige Krystalle von Weinstein erzeugen. Löste sich der Rückstand nicht in Wasser völlig auf, so wird die Auflösung durch einen Zusatz von Salzsäure befördert; aus dieser Auflösung wird Neganmoniak die Thonerde (aus den steinernen Kruten, in welchen sie verschickt wird) fällen, zugleich auch das Eisenoryd, dessen Daseyn noch durch blausaures Eisenkali und Gallustinctur nachgewiesen wird. Bringt blaus. Eisenkali einen gelbbraunen, Gallustinctur einen rothbraunen Niederschlag hervor, so enthielt die untersuchte Säure Titan. Bisweilen zeigt eine solche concentrirte Schwefelsäure einen stinkenden rettigartigen Geruch, u. wenn man eine solche Säure mit Alkohol verdünnt, so läßt sie ein rothes Pulver fallen; dieses ist Selen.

194 Acidum sulphuricum dilutum — tartaricum

Die Schwefelsäure wird sowohl mit Wasser als mit Alkohol verdünnt innerlich gegeben. Bei Vergiftungen mit Vitriolöl sind zwar Ausföngungen von Alkalien die ersten chemischen Gegenmittel, und bei äußerlichen Uebergießungen hat man den Verbrannten mit Nutzen in eine Wanne mit Pottaschlinge gesetzt, und nachher Umschläge davon angewandt, doch da die Alkalien auf die zerfressenen inneren Theile selbst Schärfe äußern, so würden vielleicht Kreide und kohlensaure Magnesia bessere Absorbentia seyn; aber auch reichliche Gaben von Del neutralisiren die Schwefelsäure und lindern den Schmerz.

Acidum sulphuricum dilutum. Verdünnte Schwefelsäure.

(Spiritus Vitrioli. Vitriolspiritus.)

Nimm: Rectificirte Schwefelsäure einen Theil,
mische ihn durch Eintröpfeln mit
fünf Theilen destillirten Wassers.

Zu den Präparaten ist es erlaubt (wenn nicht mit ausdrücklichen Worten rectificirte angegeben seyn wird) die rohe Schwefelsäure anzuwenden, die aber von Blei und andern schädlichen Metallen durchaus frei seyn muß.

Die zum innerlichen Gebrauche bestimmte verdünnte Schwefelsäure darf nur mit der rectificirten concentrirten Schwefelsäure bereitet werden, und muß sich also gegen die dort angegebenen Reagentien als eine reine Säure bewähren. Auch hat man bei dem Mischen stets das angegebene Verhältniß genau zu beobachten, damit sie stets von gleicher Stärke sey.

Acidum tartaricum. Weinsteinensäure. Weinsäure.

Nimm: präparirte durchs Kochen gut gereinigte Auster schalen einen Theil,
gemeines Wasser zwanzig Theile,
lasse sie in einem zinnernen Kessel kochen. Allmählig trage hinein pulverisirten gereinigten Weinstein,
so lange als ein Aufbrausen dadurch entsteht. Das vom Feuer entfernte Gefäß werde bei Seite gesetzt, damit sich die weinsteinsaure Kalkerde zu Boden setze. Der abgegossenen Flüssigkeit, die weinsteinsaures Kali enthält, mische hinzu
salzsaure Kalkerde
in einer hinreichenden Menge destillirten Wassers aufgelöst,
so lange als ein Niederschlag erzeugt wird. Die dadurch noch

erhaltene weinsteinsäure Kalkerde füge der frühern hinzu, wasche sie mit kaltem Wasser ab und trockne sie. Sechzehn Theilen derselben, mit dem Fünffachen heißen destillirten Wassers verdünnt, setze hinzu

rohe Schwefelsäure sieben Theile, die mit dem Doppelten destillirten Wassers

vorher verdünnt worden sind. Unter öfterm Umrühren mit einem Glasstäbchen werden sie vier und zwanzig Stunden hindurch digerirt. Die saure Flüssigkeit gieße klar ab, presse den Rückstand aus und wasche ihn mit destillirtem Wasser ab, bis es völlig geschmacklos abläuft. Die zusammengemischten und colirten sauren Flüssigkeiten werden, nachdem sie einige Stunden ruhig hingestellt worden sind, bei gelindem Feuer, in einem gläsernen oder porcellanenen Gefäße zur Dicke eines dünnen Syrups abgedampft, dann, wenn sie sich vier und zwanzig Stunden hindurch abgesetzt haben, von neuem colirt, und durch langsames Verdampfen in Krystalle gebracht, welche Operation so lange wiederholt werden kann, als hinlänglich weiße Krystalle erscheinen. Alle Krystalle werden gesammelt und wohl getrocknet aufbewahrt.

Die Weinsteinsäure ist vorzüglich in dem aus den Weinen an den Fäsern sich absetzenden Weinstein enthalten, daher sie auch von mehreren Chemikern Weinsäure genannt wird; man hat diese Säure aber auch in andern Pflanzensäften, z. B. in den Tamarinden, Maulbeeren, Himbeeren, in mehreren Wurzeln und Blättern gefunden. Zu ihrer Bereitung ist immer der Weinstein benützt worden, nur kann das Verfahren hiebei etwas verschieden seyn. Wenn man den gereinigten Weinstein mit kohlen-saurer Kalkerde in Berührung bringt, so wird die im Weinstein vorhandene überflüssige Säure leicht die schwächere Kohlen-säure aus der Kreide austreiben, und mit dem Kalk verbunden als unauflöslicher weinsteinsaurer Kalk zu Boden fallen. Die überstehende Flüssigkeit enthält nun neutrales weinsteinsaures Kali, welches zwar ein officinelles Präparat ist, dessen geringer Verbrauch aber mit dem Verbräuche der Weinsteinsäure in keinem Verhältnisse steht, man muß also, da der kohlen-saurer Kalk das neutrale weinsteinsäure Kali nicht zu zersetzen vermag, andere Mittel anwenden, um diesen Zweck zu erreichen. Ein solches ist nun der von unserer Pharmacopöe vorgeschriebene salzsaure Kalk (Chlorcalcium); durch doppelte Wahlverwandschaft entstehen nämlich, wenn diese beiden Salze in der Auflösung zusammengebracht werden, auflösliches salzsaures Kali (Chlorkalium) und unauflöslicher weinsteinsaurer Kalk. In einigen Fabriken soll man folgendes Verfahren anwenden:

Man sättigt den gereinigten Weinstein wie gewöhnlich mit Kreide, scheidet die neutrale weinsteinsaure Kalk enthaltende Lauge ab, concentrirt sie bedeutend, und versetzt sie dann mit Schwefelsäure, wodurch nun wiedererzeugter Weinstein gefällt wird, den man bei einer neuen Bereitung anwendet. Die Schwefelsäure kann nämlich, so mächtig sie auch sonst ist, das weinsteinsaure Kali nicht völlig zerlegen, weil die Weinsteinsäure ein sehr großes Bestreben hat, sich mit dem Kali zu dem schwer auflöselichen Weinstein zu verbinden, und welches so groß ist, daß sie sogar, der schwefelsauren Kalklösung zugesetzt, dieser mächtigen Säure das Kali entzieht, um Weinstein bilden zu können, der dann wieder in weinsteinsauren Kalk verwandelt werden kann.

Um den weinsteinsauren Kalk zu zerlegen, bedient man sich, wie gewöhnlich, der wohlfeilen Schwefelsäure, wodurch nämlich der schwer auflöseliche schwefelsaure Kalk (Gyps) als Niederschlag gebildet wird, dagegen die ausgeschiedene Weinsteinsäure in der Auflösung bleibt. Unsere Vorschrift schreibt auf 16 Th. weinsteinsaure Kalkerde, 7 Th. concentrirte Schwefelsäure vor; diese sind aber zur völligen Zerlegung des Salzes mehr als hinreichend. 100 Th. neutraler weinsteinsaurer Kalk bestehen nämlich aus 21,67 Kalk, 50,94 Weinsteinsäure und 27,39 Wasser. 100 Th. schwefelsaurer Kalk bestehen aus 41,6 Kalk und 58,4 wasserfreier Schwefelsäure. Wenn also 41,6 Kalk 58,4 wasserfreier Schwefelsäure zu ihrer Sättigung erfordern, so verlangen die 21,67 Kalk, welche sich in 100 weinsteinsaurem Kalk befinden, 30,48 trockene Schwefelsäure. Diese Menge wird also nöthig seyn, um 100 Th. weinsteinsauren Kalk zu zerlegen. Wenn aber 100 Th. weinsteins. Kalk 30,48 trockne Schwefelsäure erfordern, so erheischen 16 Th. weinsteins. Kalk 4,98 trockene Schwefelsäure. 81 trockne Schwefelsäure sind aber in 100 Th. wasserhaltiger Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. enthalten; es sind demnach die verlangten 4,98 trockner Schwefelsäure enthalten in 6,15 roher Schwefelsäure, d. h. um 16 Pfund weinsteins. Kalk zu zerlegen, werden 6,15 Pfund roher Schwefelsäure erfordert.

Es ist aber nicht nur eine vollständige Zerlegung des weinsteinsauren Kalkes nöthig, weil, wenn die Flüssigkeit noch unzerlegten weinsteinsauren Kalk enthält, diese nach dem Abrauchen einen dicken Syrup bildet, aus welchem nichts anschießt, da der Weinsteinsäure durch den unzerlegten weinsteinsauren Kalk ihre Krystallisirbarkeit genommen wird, welchem Uebelstande, wenn er sich zeigt, durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure abgeholfen werden kann; sondern es ist auch, um die Weinsteinsäure zum Krystallisiren zu bringen, ein geringer Ueberschuß von Schwefelsäure zweckdienlich und nützlich. Wäre jedoch die Schwefelsäure in einem zu großen Ueberschusse vorhanden, so wird die Flüssigkeit während des Abdampfens leicht braun, welchem man wieder durch einige Tropfen aufgelösten chlorsauren Kalis (*Kali oxymuriaticum*) oder durch Kochen mit durchgebrannter Holzfohle abhelfen kann. Es bedarf kaum noch erwähnt zu werden, daß der während des Abdampfens und ruhigen Hinstellens der Flüssigkeit sich aus-

scheidende Gyps sorgfältig abgetrennt werden müsse, damit nicht die später erscheinenden Weinsteinäurekrystalle mit Gyps verunreinigt werden.

Dsann hat folgendes Verfahren empfohlen: es werden 1 Th. Weinstein und 8 Th. gebrannter Kalk abgewogen, hierauf der Weinstein mit Wasser übergossen und mittelst kohlenfauren Kalis neutralisirt. Die Auflösung wird jetzt zum Kochen gebracht, unter stetem Umrühren der Kalk theilweise zugefetzt, und ungefähr eine Stunde lang im Kochen erhalten. Ist dies geschehen, so gießt man die Flüssigkeit in ein Gefäß, und läßt das Unauflöbliche absetzen. Die überstehende Flüssigkeit ist Kalilauge, welche durch Filtration (durch einen leinenen Spitzbeutel) von dem weinsteinsauren Kalk getrennt wird. Durch Reaction mit Klee säure erzeugt man sich, daß diese Lauge keinen Kalk enthalte. Man kann diese jetzt im flüssigen Zustande aufheben, oder geschmolzen und auf Platten gegossen als Aetzkali darstellen. Aus dem auf dem Filtrum Zurückgebliebenen kann mittelst Salzsäure oder Essigsäure der überschüssige Kalk weggenommen, und der zurückbleibende weinsteinsaure Kali mittelst Schwefelsäure nach dem angegebenen Verhältnisse in Weinsteinäure und Gyps zerlegt werden. Oder man kann auch durch kleine Proben die nöthige Menge Schwefelsäure auszumitteln suchen, um sowohl den freien als den an Weinsteinäure gebundenen Kalk in Gyps zu verwandeln.

Die das ätzende Kali enthaltende Lauge enthält aber gewöhnlich noch einen Antheil weinsteinsauren Kalk, und erhält dadurch die Eigenschaft, daß sie bis zu einem gewissen Grade eingekocht, in der Wärme zu einer undurchsichtigen Gallerte gerinnt, welche beim Erkalten wieder klar und flüssig wird. Diese scheinbare Anomalie findet darin ihre Erklärung, daß das Kali, durch die Mitwirkung der Wärme in seiner Verwandtschaft zu der Weinsteinäure unterstützt, jetzt den weinsteinsauren Kalk zu zerlegen vermag, wodurch Kalkerde, die Gallerte bildend, ausgeschieden wird; beim Erkalten der Lauge gelangt wieder die Verwandtschaft der Weinsteinäure zur Kalkerde zur Wirksamkeit, die vorige Verbindung, ein Tripelsalz aus Kali, Kalk und Weinsteinäure, wird wieder hergestellt und die Lauge wieder klar.

Die Weinsteinäure krystallisirt in weißen vier- und sechsseitigen Säulen. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersehen erhitzt werden. Die Weinsteinäure ist daher in wasserfreiem Zustande noch unkenntlich; die krystallisirte enthält 11,85 Procent Wasser. Sie ist in Wasser leicht löslich; 1 Th. kochend heißes Wasser löst 2 Th. krystallisirte Säure auf. Eine verdünnte Auflösung davon wird in der Luft nach und nach zerlegt, schimmelt und verwandelt sich zum Theil in Essig. Auch in Alkohol ist sie auflöslich; sie scheint aber sich mit einem Theil Alkohol chemisch zu verbinden, und in eine besondere Säure umzuwandeln; denn die Weinsteinäure verliert dadurch ihre Krystallisirbarkeit, die sie durch öfteres Wiederauflösen in Wasser und Verdunsten wieder erhält. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure, und

durch Schwefelsäure in Essigsäure umgewandelt; mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, wird sie in Ameisensäure verwandelt. In der Hitze schmilzt sie; bei größerer Hitze wird sie zersezt, und giebt bei der trocknen Destillation eine eigenthümliche krystallisirbare Säure, die brenzliche Weinsteinensäure (*Acidum pyro-tartaricum*), die sich in ihrem Verhalten von der Weinsteinensäure deutlich unterscheidet, sublimirbar, scharf sauer ist, weder die Blei- noch die Silbersalze, wohl aber die Quecksilbersalze fällt, mit Kali ein neutrales aber kein saures Salz giebt, leicht in heißem Wasser sich auflöst, beim Erkalten aber krystallisirt (Göbel in Trommsd. N. J. X. 1. S. 26.). Außer dieser brenzlichen Weinsteinensäure werden brenzliches Del, kohlenfaures Gas, gekohltes Wasserstoffgas, Wasser, Essigsäure erzeugt; in der Retorte bleibt eine voluminöse Kohle. Walcker (Voggenborff's Annalen. V. S. 556.) hat beobachtet, daß, wenn man krystallisirte Weinsteinensäure mit braunem Bleioryd bei einer Temperatur von $12 - 15^{\circ}$ R. zusammenreißt, sich das Gemisch nach wenigen Augenblicken entzündet, und unter Entwicklung von Kohlenäure und unter Ausstoßen eines Geruchs nach Ameisensäure völlig verglimmet. Das schicklichste Verhältniß dazu ist ein Mischungsgewicht Weinsteinensäure (= 836,947) gegen 2 Mischungsgewichte braunes Bleioryd (= 1494,493). Mit den Basen bildet die Weinsteinensäure eigenthümliche Salze, in den sauren Salzen, wie der Weinstein ist, verdoppelt sich die Säure. Die neutralen auflöslichen Salze lassen, wenn sie mit saurem schwefelsaurem Kali vermischt werden, Weinsteinkrystalle nach einiger Zeit absetzen. Alle weinsteinsäuren Salze werden im Feuer zerstört.

Die Weinsteinensäure hat ein spec. Gew. von 1,75. Sie besteht aus 36,19 Kohlenstoff, 3,74 Wasserstoff und 60,07 Sauerstoff. Ihre specifische Zahl ist $H^2C^4O^8 = 836,947$. Ihre Sättigungscapacität beträgt $\frac{1}{2}$ ihres Sauerstoffs, d. h. 12,01.

Da die Weinsteinensäure in der Medicin innerlich angewendet wird, so muß man sich von ihrer Reinheit überzeugen. Eine reine Weinsteinensäure muß trocken seyn, weder aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, noch effloresciren. Zieht sie Feuchtigkeit an, so enthält sie Schwefelsäure, deren Daseyn durch salpetersauren oder salzsauren Baryt, wodurch Schwerspath präcipitirt wird, oder auch durch essigsaures Bleioryd, wenn der entstandene Niederschlag (weinsteinsaures Bleioryd) durch zugesetzte Salpetersäure nicht völlig wieder aufgelöst wird, sic zu erkennen giebt. Leichtere Trübungen sind zu verzeihen). Wäre saures schwefelsaures Kali vorhanden, so verräth sich dieses, wenn man eine kleine Portion der Weinsteinensäure verbrennt und glüheth, sogleich durch den schwefelleberartigen Geschmack des Rückstandes. Das Feuchtwerden an der Luft kann aber auch daher rühren, daß Aepfelsäure dadurch gebildet worden ist, daß man die gefärbte Lauge durch Salpetersäure entfärbt hat, und dann kann eine solche Säure auch noch unzersezte Salpetersäure enthalten, welche beim Erhitzen durch den Geruch erkannt wird. Enthält die Weinsteinensäure Aepfelsäure, so geben

die Krystalle beim Zerreiben kein trocknes Pulver. Enthält die Weinsäure Schwefel, und weinstein. Kalk, so werden diese Salze beim Auflösen in Alkohol zurückbleiben; wird dieser Rückstand in der Hitze verkohlt, so war es weinsteinsaurer, entgegengesetzten Falls, schwefelsaurer Kalk. Auch ist eine solche Säure in einer großen Menge Wasser nicht völlig löslich, und Dralsäure bringt darin einen Niederschlag hervor; ein Gleiches erfolgt mit orassäurem 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 eine Drachme Weinsäure, sieben 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.

Aether aceticus. Essigäther.

(Naphtha Aceti. Essignaphtha.)

Nimm: bei gelinder Wärme ausgetrocknetes essigsäures Natron zwölf Unzen.

Zu den in eine gläserne Retorte geschütteten gieße hinzu rohe Schwefelsäure sechs Unzen, die vorher vorsichtig mit

zehn Unzen alkoholisirtem Weingeist gemischt worden sind. Nachdem die Fugen der Gefäße gut verklebt worden, geschehe die Destillation bei gelindem Feuer. Die übergezogene Flüssigkeit gieße auf den Rückstand wieder auf, und unterwirf ihn einer nochmaligen Destillation, so lange als Aether übergeht. Der Flüssigkeit setze hinzu

gemeines Wasser und essigsäure Kaliflüssigkeit gleiche Theile, so viel als von beiden erfordert wird, um die Trennung des Aethers zu bewirken; diesen rektificire bei gelinder Wärme über gebrannte Talkerde und Kohlenpulver, und bewahre ihn in aufs beste verschlossenen Gefäßen auf.

200 Aether phosphoratus — sulphuricus

Er sey von aller Säure frei, und werde in einer geringeren Quantität als in sieben Theilen destillirten Wassers nicht aufgelöst. Spec. Gew. = 0,885 bis 0,895.

Aether phosphoratus. Gephosphorter Aether.

Nimm: getrockneten in sehr dünne Blättchen zerschnittenen Phosphor sechs Gran;

gieße darauf

frisch bereiteten Schwefeläther eine Unze.

Sie werden in einem verschlossenen Gefäße vier Tage hindurch hingestellt und oft durchgeschüttelt. Dann werde die Flüssigkeit von dem rückständigen Phosphor klar abgegossen, und in zwei Drachmen fassenden, wohl verstopften Gefäßen an einem dunkeln, der Kälte nicht zu sehr ausgesetzten Orte aufbewahrt, so lange, als der Phosphor nicht ausgeschieden wird.

Er sey klar, nach Phosphor riechend.

Aether sulphuricus. Schwefeläther.

(Naphtha Vitrioli. Vitriolnaphtha.)

Nimm: rohe Schwefelsäure,

alkoholisirten Weingeist, von jedem drei Pfund.

Dem Weingeiste mische in einer Retorte nach und nach und mit Vorsicht die Schwefelsäure hinzu. Nach Anfügung einer hinlänglich geräumigen Vorlage und nach guter Verklebung der Fugen, werde die Destillation aus dem Sandbade mit Aufstochen des Liquidums angesetzt, und anderthalb bis zwei Pfund überdestillirt. Auf den Rückstand werden, nachdem vier bis sechs Unzen davon abgenommen worden, aufgegoßen

alkoholisirter Weingeist anderthalb Pfund, welchen vorher

rohe Schwefelsäure vier bis sechs Unzen zugesetzt worden sind.

Die Destillation geschehe von neuem, bis das Destillat der Menge des aufgegoßenen Weingeistes gleichkommt, welche Operation mit einer ähnlichen Menge Weingeist und Schwefelsäure zwei- bis dreimal wiederholt werden kann. Auf zwölf Theile

von den durch diese Destillationen erhaltenen ätherischen Flüssigkeiten werden

gemeines Wasser drei Theile,

Aetzkaliflüssigkeit ein Theil,

hinzugesetzt und in einem verschlossenen Gefäße durchgeschüttelt. Der obenauf schwimmende Aether werde von der übrigen Flüssigkeit abgeschieden, und über Kohlenpulver und gebrannte Talkerde, bei sehr gelinder Wärme, rectificirt, so daß der vierte oder dritte Theil zurückbleibe. Bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen auf.

Es ist auch erlaubt, ihn aus dem rohen Schwefeläther zu bereiten, durch eine auf die oben angegebene Weise bewirkte Rectification, wenn der rohe nicht mit der folgenden Beschreibung übereinkommen sollte.

Er sey farblos, von schwefeliger Säure oder Schwefelsäure und Weiniöl völlig, von Weingeist und auch von Wasser so viel als möglich, frei. Die erstere wird durch den Geruch, durch salpetersaure Barytaauflösung und Schwefelwasserstoffwasser erforscht; das Weiniöl bleibt, nachdem sich der Aether verflüchtigt hat, in dem Gefäße zurück; Weingeist ist zugegen, wenn der Aether in einer geringeren Quantität als in zehn Theilen destillirten Wassers aufgelöst wird, das Wasser wird durch kohlensaures Kali, welches in dem davon freien Aether trocken zurückbleibt, ermittelt.
Spec. Gew. = 0,730 — 0,740.

Schon im 13. und 15. Jahrhunderte scheint man den ätherhaltigen Weingeist gekannt zu haben, wenigstens finden sich in den Schriften von Lull und Basilus Valentinus Spuren, welche dieses vermuthen lassen; mit Gewisheit 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 Jahr 1544 Basilius Cordus, 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 seyn, und noch im Jahre 1716 war Stahl der Meinung, daß noch Niemand sich werde rühmen können, ein süßes Del 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 1741 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 Proceß 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*) genannt wurde.

Lomish gab 1796 das Chlorcalcium als das zweckdienlichste Mittel an, den Aether wasserfrei darzustellen.

Zur Gewinnung des Aethers werden gleiche Theile Weingeist und Schwefelsäure mit einander der Destillation unterworfen. Die Mischung beider Flüssigkeiten erfolgt unter starker Erhitzung, man muß daher die Schwefelsäure unter langen Pausen dem Weingeiste zusetzen, damit nicht die Erhitzung zu weit gehe, und ein Reissen des Glases veranlasse. Man thut daher wohl, das Gefäß, in welchem die Mischung vorgenommen wird, in recht kaltes Wasser zu stellen, und da die Aetherbereitung überhaupt im Winter am zweckmäßigsten vorgenommen wird, so kann man sich des Eiswassers mit Schnee bedienen. Nach *Geiger* lassen sich große Mengen Schwefelsäure und Weingeist schnell mischen, wenn man die Säure in einen Kessel von Gusseisen, der in kaltem Wasser steht, bringt, darüber vorsichtig den Weingeist lagert, indem man diesen langsam an der Wand des Kessels herablaufen läßt; nach einigen Minuten rührt man die Flüssigkeit schnell mit einem eisernen Spatel durch einander, und bedeckt den Kessel; die Flüssigkeit erwärmt sich kaum, und kann sogleich zur Aetherbereitung benutzt werden. Daß man in etwas längerer Zeit auf eine gleiche Weise Schwefelsäure und Alkohol auch in Glasgefäßen mischen, oder vielmehr der allmäligen Vermischung überlassen könne, ist bei *Acidum sulphuricum rectificato* erwähnt worden. Nach *Trommsdorff* nimmt man einen Glastrichter, steckt denselben in eine gläserne Röhre, die durch den Weingeist hindurch auf den Boden des Kolbens hinabreicht, und gießt durch dieselbe die Schwefelsäure auf einmal ein; sie wird sich unter dem Alkohol sammeln, und letzterer darüber schwimmen. Man lutirt nun einen Helm auf und läßt das Gemisch, ohne es zu schütteln, einige Tage stehen. Alkohol und Schwefelsäure müssen im möglichst concentrirten Zustande angewandt werden; am besten also nordhäuser Vitriolöl und absoluter Al-

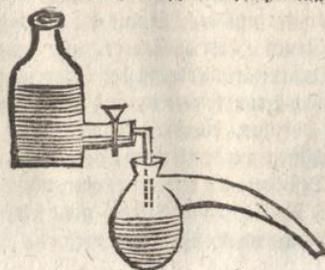
Kohol, wenn letzterer nicht zu hoch zu stehen käme; doch ist Alkohol von 90 Procent Nichter hinreichend. Die Retorte, welche diese geistige Mischung enthält, bringe man in eine Sandcapelle, deren Boden $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hoch mit Sand bedeckt seyn muß. Statt des Sandes kann man sich auch bei allen Aetherdestillationen der gesiebten Asche bedienen. An die Retorte wird eine geräumige Vorlage angefügt, und die Fugen werden mit eingeweichter Schweinsblase unwickelt, welche noch mit Bindfaden fest umschnürt wird. Einer Sicherheitsröhre bedarf es hier nicht, wohl aber der Fürsorge, daß die Vorlage durch Schnee oder durch mit eiskaltem Wasser angefeuchtete Tücher während der Destillation stets kühl erhalten werde. Die Destillation wird mit schwachem Feuer begonnen, welches jedoch bald zu schwachem Kochen der Flüssigkeit erhöht wird. Das mäßige Kochen der Flüssigkeit im Anfange trägt nämlich zur schnellern Bildung des Aethers bei, und es geht nicht so viel unveränderter Weingeist über. Der übergelohende Aether erscheint in ölähnlichen Striemen, welche im Halfe der Retorte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar sind. Sobald diese erscheinen, kann die Feuerung gemäßigt und die Destillation gelind betrieben werden. Mit dem Aether zugleich geht eine wäßrige Flüssigkeit über, auf welcher der Aether in der Vorlage, seiner Leichtigkeit wegen, schwimmt. Wenn der Inhalt der Retorte sich schwarz färbt, Blasen zu entstehen anfangen, und sich etwa schon ein schwefeliger Geruch wahrnehmen läßt, dann ist es die höchste Zeit, die Destillation sogleich zu beendigen.

Wenn der Apparat erkaltet ist, leert man das Destillat aus der Vorlage aus, und gießt halb so viel Alkohol als das erstemal in die Retorte, wobei es zweckmäßig ist, diesem wieder einen kleinen Theil frischer Schwefelsäure zuzusetzen. Sollte durch solche Zusätze die Retorte zu sehr angefüllt werden, so gieße man etwas von dem Inhalte der Retorte aus, wodurch zugleich das Verhältniß zwischen Schwefelsäure und Alkohol ein bleibendes wird, wie es in der Pharmakopöe bestimmt worden ist. Auf dieselbe Weise wird nun von neuem destillirt, und diese Operation noch einige Mal wiederholt. Da es zweckmäßig ist, im Winter den Bedarf an Aether für das ganze Jahr zu bereiten, so wird man wohl thun, die einmal begonnene Arbeit auch ohne Unterbrechung zu beendigen, und in dieser Absicht ist es vortheilhaft, wenn nicht die von Geiger angegebene Vorrichtung gewählt wird, wenigstens eine tubulirte Retorte und tubulirte Vorlage anzuwenden. Nach jedesmaliger beendigter Destillation wird nämlich nur der Tubulus der Vorlage geöffnet, ihr Gehalt durch einen gläsernen Heber ausgeleert, und durch den Tubulus der Retorte eine neue Quantität Alkohol zu der Schwefelsäure gegossen. Der Apparat darf gar nicht gerührt werden, und die Destillation beginnt von neuem, sobald beide Tubulus, die ohne besondere Mühe in jede Retorte, in jede Vorlage eingeschliffen werden können, gehörig verschlossen sind. Bei diesen wiederholten Destillationen erfordert es aber, wie Büchner in Mainz richtig bemerkt, die Vorsicht, den Alkohol nicht bloß auf den Rückstand heraufzugießen, sondern auch die Mischung vorsichtig mit einem Glasstabe

Glasstabe umzurühren, weil sonst die die untere Schicht bildende Schwefelsäure eine sehr hohe Temperatur annimmt, die dann auf einmal den Weingeist ins heftigste Sieden und Uebersteigen bringt, starke Entwicklung der Aetherdämpfe und Zersprengen der Geräthe 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 wäsrigen 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 Gasleitungsrohr versehen seyn muß, so geht neben dem Weinöl eine saure, Essigsäure enthaltende, Flüssigkeit über, wobei sich zugleich viel schweflige Säure entwickelt, und die kohlig harzige Masse sich aufbläht; ölbildendes und kohlenf. Gas werden gebildet, zuletzt sublimirt sich etwas Schwefel, und im Rückstande bleibt eine lockere Kohle.

Schon Fourcroy und Bauquelin 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. Gay-Lussac führte dieses aus, und in Deutschland hat Seiger zuerst diese verbesserte Methode zur Aetherbereitung eingeführt, welcher im Taschenbuch 1811 den hierzu dienenden Apparat beschrieben und abgebildet hat. (Vergl. auch Buchner's Repert. VII. und Brandes's Archiv III. S. 118. und XI. S. 58.). Eine zweiscentkligte rechtwinklig gebogene, mit einem Hahn versehene Glasröhre, deren kürzeres Ende in eine Spitze ausgezogen ist, wird mit diesem Ende durch den Tubulus der Retorte, in welche man eine Mischung von 4 Th. englischer Schwefelsäure und 3 Th. Alkohol von 0,842 spec. Gew. gegossen hat, so gestellt, daß das Ende der Röhre ungefähr 1 Zoll von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. Das andere weite Ende der Glasröhre mündet in eine mit Alkohol gefüllte Flasche, die leicht bedeckt wird. Nach Trommsdorff durchbohrt man die Flasche an der

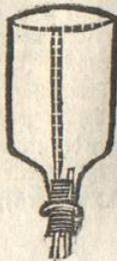


Setze etwa 1 Zoll über dem Boden, und befestigt mittelst eines durchbohrten Korkes eine 6 bis 8 Zoll lange, an beiden Seiten offene, gerade messingene Röhre, in der sich ein Hahn befindet. In das außerhalb der Flasche befindliche Ende der Röhre befestigt man mittelst eines durchbohrten Korkes eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren herabhängender längerer Schenkel in eine feine Spitze ausgezogen, und wie vorhin durch den Tubulus der Retorte mittelst eines durchbohrten Korkes gesteckt ist. Der Hahn wird geschlossen, und die Flasche mit Alkohol gefüllt.

Wenn 1 Th. Weingeist von 0,842 spec. Gew. mit 2 Th. engl. Schwefelsäure unter bleibendem Mengenverhältnisse kochend erhalten wird, so bilden sich nur Aether und Wasser. Wenn daher die Mischung in der Retorte ins Kochen gebracht worden und so viel übergegangen ist, daß das angegebene Verhältniß ungefähr stattfindet, dann wird der Hahn geöffnet, und zwar nur so weit, daß die zutröpfelnde Menge Alkohol gerade zureicht, um den durch die Destillation in Aether und Wasser verwandelten Weingeist zu ersetzen, was sich bei einiger Aufmerksamkeit mittelst des mehr oder weniger zu öffnenden Hahns in der Röhre leicht reguliren läßt. Es erzeugt sich bei gut geregelter Arbeit immerfort nur Aether und Wasser, und die Schwefelsäure läßt sich, so lange man will, auf Aether benutzen, ohne merklichen Verlust zu erleiden. Die Vorlage wird durch laufendes kaltes Wasser oder Schnee möglichst kalt erhalten. Anstatt eines gläsernen Apparats kann auch eine mit Blei ausgelegte Blase mit Helm und Kühlröhre zur Aetherbereitung benutzt werden.

Ein behufs der Destillation zweckmäßig abgeänderter Woulf'scher Apparat, der gleichfalls ein stetes gleichförmiges Zufließen des Alkohols zur kochenden Schwefelsäure bezweckt, findet sich angegeben von *Planîà vâ* und abgebildet in *Kastn. Arch. X. 1. 1827. S. 48.*

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Destillate, Aether, Wasser und unzersehten Weingeist enthaltend, werden nun mit dem vierten Theile Wasser, dem man etwas Nephelilauge zugesetzt hat, in einer Flasche geschüttelt, bis der etwanige schweflige Geruch verschwunden ist, worauf man den Aether durch einen Scheidetrichter absondert, und aus einer Retorte über Kohlenpulver und gebrannte Magnesia bei sehr gelinder Wärme rectificirt, wobei die noch etwa anhängende Säure und die weniger flüchtigen wäsrigen Theile größtentheils zurückbleiben. Zur Abscheidung des Aethers wird auch folgende vom *Hrn. Apotheker Lange* mir mitgetheilte Vorrichtung mit gutem Erfolge benutzt werden. Zu der Flasche, welche die zu scheidenden



Flüssigkeiten enthält, wird ein gut passender Korkstöpsel gesucht, durch welchen man mittelst einer runden Feile zwei Löcher macht zur Aufnahme von zwei dünnen Glasröhren, von denen die eine bis auf den Boden der Flasche, die andere aber nur gerade bis an das Ende des Korkes reicht. Die lange Röhre wird oben mit Lack zugeschmolzen, um das Eintreten der Flüssigkeit in dieselbe zu verhindern, und der so vorgerichtete Korkstöpsel in die nicht völlig angefüllte Flasche gesteckt. Jetzt verschließt man auch die kleine Glasröhre mit dem Finger und kehrt die Flasche um, so daß das offene Ende der langen Glasröhre sich außerhalb der Flüssigkeit befindet. Die wässrige Flüssigkeit mit der Lauge lagert sich unten, der Aether bildet die obere Schicht; sobald nun die Trennung vollständig geschehen ist, öffnet man die kleine Röhre durch Hinzunahme des Fingers, bricht zu gleicher Zeit den Lack von dem obern Ende der langen Röhre ab, so daß nun der Druck der äußern Luft auf die kurze Röhre durch den Gegenruck der mittelst der langen Röhre in die Flasche gelangten Luft aufgehoben wird, und die untere Lauge abfließt, welches man unterbricht, sobald der Aether, dessen Verflüchtigung hier verhütet wird, an die kleine Röhre gelangt. Die Rectification kann auch wohl über etwas Braunstein und kohlen-saures Kali vorgenommen werden, wobei es zweckmäßig ist, die Mischung einige Tage hindurch stehen zu lassen, bis aller schweflige Geruch verschwunden ist. Durch den Braunstein wird nämlich die etwa noch gegenwärtige schweflige Säure in Schwefelsäure oder in Unterschwefelsäure verwandelt, welche nun von dem Kali zurückgehalten wird. Das Kali hat aber außerdem noch den Zweck, den Aether möglichst zu entwässern, es ist daher gut, demselben durch Glühen vorher die wässrigen Theile zu entziehen. Ein solcher Aether ist nun zu pharmaceutischen Zwecken völlig brauchbar; soll jedoch ein ganz wasserfreier Aether dargestellt werden, so trägt man geglühtes Chlorcalcium in kleinen Portionen in den Aether, so lange, bis das Kalksalz nicht mehr zerfließt, sondern trocken bleibt. Der überstehende Aether wird ausgegossen, und zeigt nach *L o w i z* ein spec. Gewicht von 0,632 bei 15° C. Destillation erhöht nach *L h.* von *S a u s s u r e* seine Dichtigkeit wieder bis auf 0,7155 bei 22° C.

Sämmtliche Abwaschwasser von dem Aether werden gesammelt, und für sich einer Destillation unterworfen, durch welche man, bei gelinder Wärme angestellt, noch eine nicht unbedeutende Quantität Aether erhält.

Der gewonnene Aether wird in wohl verstopften und mit Blase verbundenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Eine Erklärung des Processes der Aetherbildung ist zuerst von *F o u r c r o y* und *V a u q u e l i n* (*Trommsd. J. VI. S. 139.*) versucht worden. Sie hatten beobachtet, daß die Schwefelsäure unzersezt bleibe, so lange als Aether und Wasser bei der Destillation gebildet werden; die Verwandlung des Alkohols erfolge demnach wegen der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, welche die Bestandtheile des Alkohols dahin disponire, daß aus denselben Sauerstoff und Wasserstoff in solchen Verhältnissen, daß

daraus Wasser hervorgehe, abgescieden werden, und die übrigen Bestandtheile des Alkohols sich zu Aether verbinden, wobei ein Theil Kohlenstoff abgesezt werde. Man fand jedoch, daß bei vorsichtiger Destillation sich Aether bilde, ohne daß sich eine kohlige oder harzige Substanz ausscheide, und Gay-Lussac erklärte den Proceß der Aetherbildung dadurch, daß der Alkohol als zusammengesetzt angesehen werden müsse aus 1 Antheilen ölbildendes Gas und 2 Antheilen Wasserdunst; bei dem gehörigen Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäure und Alkohol, und bei der erforderlichen Temperatur ziehe die Schwefelsäure 1 Antheil Wasserdunst an sich, worauf die 4 Antheile ölbildendes Gas mit 1 Anth. Wasserdunst zusammentreten und den Aether constituiren. Döberiner (Zur pneumatischen Chemie III.) sieht den Aether als das Product von gleichen Raumtheilen Alkoholdampf und ölbildendem Gas an. Dabit (Trommsdorff's J. XI. 2. S. 157.) sucht nachzuweisen, daß zur Bildung des Aethers eine Zersetzung der Schwefelsäure nothwendig sey, daß die Schwefelsäure hierdurch auf eine neue Stufe der Säuerung gebracht werde, und daß diese neue Säure ein mittlerer Zustand zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure sey. Gay-Lussac zeigte darauf, daß bei der Aetherbildung die Schwefelsäure nicht zersetzt werde, wenn man einen Zusatz von Braunstein anwendet. Der zur Zersetzung des Alkohols erforderliche Sauerstoff werde, wie Gay-Lussac angab, in diesem Falle von dem Braunstein geliefert; indeß sey die Gegenwart der Schwefelsäure nothwendig, um die Einwirkung des Braunsteins auf den Alkohol durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem eines Theils feines Sauerstoffs beraubten Braunstein zu bestimmen.

Im Jahre 1818 trat Sertürner (Gilbert's Ann. 1818. IX.) mit einer neuen Ansicht auf, und erwarb sich das doppelte Verdienst, sowohl durch eigene ausführliche Arbeiten zur Aufklärung unserer Kenntnisse über Aetherbildung beizutragen, als auch andere Chemiker zur Verfolgung seiner Erfahrungen zu veranlassen. Nach der von Sertürner angestellten Ansicht wird bei dem durch die Wärme vermittelten Aufeinanderwirken der Schwefelsäure und des Weingeistes eine neue Säure gebildet, die den Namen Schwefelweinsäure erhielt, und durch welche die Aethererzeugung bedingt sey; bei fortdauernder Einwirkung der Wärme auf die weingeistige Mischung werde eine zweite und eine dritte Schwefelweinsäure gebildet, die bloß in ihren Verhältnissen der Bestandtheile abweichend seyen. Die Annahme, daß die Schwefelsäure durch den Alkohol bei der Aetherbereitung gar nicht verändert werde, sey 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 des Aethers auszumitteln. Anders falle das Resultat aus, wenn man die Sättigungsfähigkeit der Schwefelsäure, während sie noch mit dem Alkohol sich in Mischung befinde, ausmittele; sie erfordere dann eine bedeutend geringere Menge Base zur Neutralisation, eben weil eine neue Säure, die Schwefelweinsäure, gebildet worden sey. Diese Angaben Sertürner's

fanden bald in den mit Umsicht und großer Ausführlichkeit von Dr. Wittig angestellten Versuchen (dessen Beiträge) ihre Bestätigung, und auch von mir (Berl. Jahrb. XXI. S. 382.) wurden Versuche bekannt gemacht. Auch Vogel (Gilb. Ann. LXIII. S. 81.) unterwarf die Sertürnerschen Versuche einer Prüfung, stimmte zwar in der Hauptsache bei, bemerkte jedoch, daß die Schwefelweinsteinsäure die größte Aehnlichkeit mit der im J. 1819 von Welcher und Gay-Lussac entdeckten Unterschwefelsäure habe, und sich von dieser nur dadurch unterscheide, daß sie mit etwas schwerem ätherischen Oele verbunden sey. Sertürner (Gilb. Ann. LXIV. S. 67.) erklärte sich dagegen und vertheidigte seine frühere Ansicht, worin auch Wittig beistimmte. Beide behaupteten, daß die Schwefelweinsteinsäure, keinesweges der Hyposchwefelsäure analog, als eine wenig fixirte und sauerstoffarme Verbindung von Schwefel und Sauerstoff anzusehen sey, die mit der Hyposchwefelsäure auf einer gleichen Drydationsstufe stehe, sondern die Schwefelsäure sey in der Schwefelweinsteinsäure unverändert enthalten, welche letztere sich von der Hypo- (Unter-) schwefelsäure vorzüglich dadurch unterscheide, daß sie bei einer Temperatur von 60° R., auch selbst bei niedrigeren Wärmegraden, mit Alkohol vermischt, Aether liefere, und daß sie mit Basen Verbindungen gebe, die mit der Flamme eines Lichts in Berührung gebracht, sich entzünden lassen und brennen, welche Eigenschaft auch die Säure für sich zeigt. Auch Hensmans (Preissschrift über den Alkohol S. 45.) führt an, daß, wenn die Schwefelweinsteinsäure Hyposchwefelsäure wäre, jedes Sättigungsgewicht Alkohol bei seiner Zersetzung vier Sättigungsgewichte dieser Säure hervorbringen, und ein gleiches Sättigungsgewicht Essigsäure gebildet werden müßte, oder Kohlenoxyd oder Kohlensäure entweichen müßten, welches entweder nicht statt hat, oder nicht statt haben kann bei dem Verhältnisse, bei welchem Hyposchwefelsäure gebildet wird. Auch müßte die Hyposchwefelsäure mit Alkohol behandelt Aether geben können.

(Eine Uebersicht findet man Berl. Jahrb. XXIV. 2. S. 205.)

Nicht übergehen können wir hier, was Gay-Lussac (Gilbert's Ann. 1823. 4. S. 410.) über die Aetherbildung sagte: „Die ältere Theorie von Fourcroy und Wauquelin ist nicht mehr statthaft. Die Schwefelsäure tritt in der That dem Alkohol Sauerstoff ab, und es entsteht Aether, Unterschwefelsäure, und eine Pflanzenmaterie, welche dem süßen Weinoel ähnlich ist. Das letztere entsteht erst mit der schwefligen Säure. Beide sind vielleicht das Resultat der Zersetzung von Schwefelweinsteinsäure. Damit der Alkohol sich in Aether verwandele, braucht ihm nur Sauer- und Wasserstoff in Verhältniß der Wasserbildung entzogen zu werden; da aber die Schwefelsäure wirklich Sauerstoff abtritt, so muß sich auch Kohlenstoff aus dem Alkohol abscheiden, welchen man in dem süßen Weinoel wiederfindet.“

Van Mons äußert in einem Briefe an Kastner, daß seine Beobachtungen über die Natur der officinellen Gemische aus Schwefelsäure und Alkohol ihn lehrten, wie sehr diese Gemische hinsichtlich ihrer chemischen Be-

schaffenheit von ihrer Bereitung abhängig sind, indem Alkohol zur Säure gefest eine sauer Salzige Verbindung erzeuge, in welcher Aether die Salzgrundlage bilde, während nach dem gewöhnlichen Verfahren Säure zum Alkohol gemischt kaum mehr als eine mit ährigem Alkohol verdünnte Säure erzeuge. Reinen schwefelsauren Aether erhalte man, wenn man das nach der ersteren Vermischungsweise erzeugte Aethersalz mit Kali neutralisire und hierauf durch Weinstein säure zersehe. In Trommsdorff's Taschenbuch auf 1822 sagte derselbe Chemiker: Der Alkohol tritt in seiner Wechselwirkung mit der Schwefelsäure den Aether und nicht das Wasser an die Säure ab; es entsteht schwefelsaurer Aether, welcher in der Hitze zum Theil zerseht wird, so daß Aether entweicht, und überschwefelsaurer Aether im Rückstande bleibt, durch neue Wärmeeinwirkungen zerstört wird, und daher in neuen Producten, als Weindöl, Wasser u. s. w. sich ausscheidet.

Seiger (Handb. der Pharm. 2te Aufl. 1827. S. 342.) denkt sich die Aetherbildung folgendermaßen: Kommen Weingeist und Schwefelsäure in angemessenen Verhältnissen, nämlich 1 Mt. Weingeist mit 2 Mt. Schwefelsäure, mit der gehörigen Menge Wasser verbunden, zusammen, so entsteht Schwefelweinsäure, indem 1 Mt. Sauerstoff der Schwefelsäure an den Weingeist tritt, ihn oxydirt, welcher mit der neu entstandenen Unterschwefelsäure Schwefelweinsäure bildet. Wird diese Säure, in Verbindung mit ungefähr 4 Mt. Wasser, zum Sieden erhitzt, so zerfällt sie; der Sauerstoff, der von der Schwefelsäure an den Weingeist trat, geht wieder an jene, und stellt vollkommene Schwefelsäure her. Der Weingeist kann aber als solcher nicht entweichen, theils wegen der durch die Schwefelsäure bereits erlittenen Veränderung, und der zum Kochen der Mischung nothwendigen hohen Temperatur, die den Siedepunkt des Wassers weit übertrifft, theils auch wegen der starken Affinität der Schwefelsäure zum Wasser entzieht diese ihm Sauerstoff und Wasserstoff, und er muß in Aether und Wasser zerfallen.

L. Gmelin hat nicht ohne Grund dagegen erinnert, daß man unter diesen Umständen die Erzeugung der Schwefelweinsäure gar nicht anzunehmen brauche; es findet aber, wie Seiger bemerkt, die Bildung dieser Säure wirklich statt, auch entwickelt dieselbe beim Erhitzen anfangs nur Aether, und erst später erzeugen sich andere Producte. Es scheint Seiger'n daher naturgemäßer, der Aetherbildung die Erzeugung von Schwefelweinsäure vorhergehen zu lassen, und erstere auf letztere zu bedingen.

Fechner (Schw. Jahrb. XIX. S. 75.) betrachtet den Alkohol als eine Verbindung von 2 Mt. ülbildendem Gas und 1 Mt. Wasser, den Aether als eine Verbindung nur mit halb so viel Wasser. Die Aetherbildung erklärt er als alleinige Folge der überwiegenden Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, von welchem die Hälfte dem Alkohol entzogen worden, so daß der Aether nur halb so viel Wasser enthält, als der Alkohol, und er zieht diese Ansicht der älteren vor, nach welcher der Aether sich dadurch bildet, daß dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte seiner Wasserbestand-

theile entzogen werden. Zuletzt wird eine gute Uebersicht der bisherigen Theorien über Aetherbildung gegeben.

Duflos (Kastn. Arch. XII. S. 153. und XIV. S. 291.) hat durch seine Untersuchungen über die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zu zeigen gesucht, daß die Bildung der Schwefelweinsäure in keinem nothwendigen Zusammenhange mit der Aetherbildung stehe, und daß beide, obgleich sie in einem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol stattfinden, von einander unabhängig seyn können. Das Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol, wovon gewöhnlich der Aether destillirt wird, giebt, wenn es nicht erwärmt wird, nur Weinschwefelsäure und keinen Aether. Die Weinschwefelsäure entsteht nach Duflos durch Wasserbildung, indem sich 1 Theil Schwefelsäure in SH^2 , und ein anderer Theil in Weinschwefelsäure umwandelt, dadurch, daß sie, nach dem Verlust von Sauerstoff, aufnimmt, was nach der Wasserbildung vom Alkohol übrig bleibt. Als er 4 Theile Schwefelsäure von 1,763 spec. Gew. (d. h. SH^2) und 1 Th. wasserfreien Alkohol anwandte, erhielt er $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure wieder, $2\frac{1}{2}$ Th. hatte sich in Weinschwefelsäure umgewandelt. In dem Weindöle fand Duflos keine Schwefelsäure.

Von besonderer Wichtigkeit sind die von Dumas und Boullay d. J. (Poggend. Ann. 1828. I. S. 93.; Schw. Jahrb. f. Ch. u. Ph. 1828. 5. S. 337. und in allen pharmaceutischen Zeitschriften) über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen. Sie analysirten den Alkohol, den Aether und das Weindöle. Den Alkohol fanden sie zusammengesetzt aus:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff . . .	52,37	2 oder 4	52,66
Wasserstoff . . .	13,31	6 — 12	12,90
Sauerstoff . . .	34,71	1 — 2	34,44

Der Alkohol ist hiernach $\text{C}^2\text{H}^6\text{O} = 290,312$ oder $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2 = 580,625$, und die Verfasser sehen ihn an als gebildet aus 1 oder 2 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 oder 2 Vol. Wasserdunst. Saussure hatte gefunden: Kohlenstoff 51,98; Wasserstoff 13,70; Sauerstoff 34,32. Die Analyse des Aethers gab folgendes Resultat:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff . . .	65,05 . . .	4	65,32
Wasserstoff . . .	13,85 . . .	10	13,31
Sauerstoff . . .	21,24 . . .	1	21,37

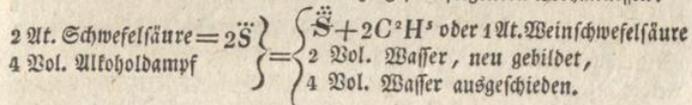
Der Aether ist hiernach $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} = 468,146$, und kann auch als gebildet angesehen werden aus 2 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 Vol. Wasserdunst. Saussure hatte gefunden: Kohlenstoff 67,98; Wasserstoff 14,40; Sauerstoff 17,62.

Das Weindöle fanden sie zusammengesetzt aus:

	Versuch	Atome	Berechnung
Kohlenstoff : . . .	88,80	2	89,09
Wasserstoff	11,20	3	10,91

Das Weινόil wäre hiernach $C^2H^3 = 171,593$. Das Weινόil war aber über Chlorcalcium und ein wenig Aeskali rectificirt, und ist dann dieser Analyse zufolge nichts anderes, als ein Kohlenwasserstoff, der aber durch das Verhältniß seiner Bestandtheile von allem bis jetzt untersuchten abweicht.

Die in der Weinschwefelsäure enthaltene Substanz ist nach den Verf. Weινόil. Sie analysirten die weinschwefelsauren Salze von Baryt, Kupferoxyd und Bleioxyd; letzteres war jedoch ein saures Salz. Es ergab sich aus dieser Analyse, daß die Weinschwefelsäure bestehe aus $\ddot{S} + 2C^2H^3$, oder aus 1 At. Unterschweifelsäure und 2 At. Weινόil, und in allen diesen Salzen waren 5 At. Krystallwasser enthalten. Hinsichts der Zusammensetzung der Weinschwefelsäure nehmen sie an, daß 2 Atome Schwefelsäure, indem sie 1 At. Sauerstoff verlieren, um in Unterschweifelsäure überzugehen, 4 Vol. Doppelt-Kohlenwasserstoff auf den Zustand von Weινόil zurückzuführen, und die Bildung des Weινόils bei der Aetherbereitung rührt von der Zersetzung der Weinschwefelsäure in Schwefelsäure, schweflige Säure und Weινόil her. Die Aetherbildung erfolge dadurch, daß Säure und Alkohol in zwei Theile zerfallen, wovon der eine, unter Bildung einer gewissen Menge Wasser, Weινόil und Unterschweifelsäure erzeugt, in folgenden Verhältnissen:



Der andere Theil der Säure und des Alkohols bilden durch ihre Reaction verdünnte Säure und Aether. Die Bildung der Unterschweifelsäure scheint bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Stoffe sehr häufig, wenn nicht gar überall, stattzufinden.

Die Verf. bemerken noch, daß diese ihre mit Gay-Lussac übereinstimmende Ansicht mit manchen Erfahrungen anderer Chemiker sich nicht vereinigen lasse, so mit der Entdeckung der Naphthalinschwefelsäure durch Faraday (Poggend. Ann. 85. S. 104.), die eine Verbindung der Schwefelsäure mit der Naphthaline ist, worin die Schwefelsäure durch die Naphthaline die Hälfte ihrer Sättigungskraft verloren hat; auch mit den Erfahrungen Hennell's (weiter unten). Wenn man also auch die Weinschwefelsäure als $\ddot{S} + 2C^2H^3$ betrachten könne, so entstehe doch die Frage, ob sie nicht als aus 2 At. Schwefelsäure und 2 At. ölbildendem Gas, d. h. $2\ddot{S} + 2C^2H^3$, betrachtet werden müsse, wenn man nämlich die Bestandtheile von 1 At. Wasser, d. h. OH^2 , zur ersten Formel hinzurechnet; denn die Weinschwefelsäure könne nicht wasserfrei erhalten werden, und auch aus ihren Salzen lasse sich das Wasser nicht, ohne anfangendes Erscheinen von Weινόil, austreiben. Wenn nun auch die Verf. weder für die eine noch für

die andere Ansicht sich entschieden erklären, so sind sie doch geneigt, die letztere als die wahrscheinlichere zu betrachten.

Die Verfasser haben auch ihre Untersuchungen auf die zusammengesetzten Aetherarten ausgedehnt. Die Sauerstoffsäuren: salpetrige Säure, Essigsäure, Ameisensäure, Benzoesäure, Dralsäure, Weinsäure, Citronensäure und Apfelsäure, können eigenthümliche Aetherarten bilden. Von diesen Säuren bewirkt Salpetersäure die Aetherbildung ohne weitere Beihülfe; mit Essigsäure, Ameisensäure und Dralsäure geschieht dies nur sehr schwierig, dagegen aber leicht, wenn Schwefelsäure zugesetzt wird, und bei den übrigen Säuren geschieht es nur unter Mitwirkung der Schwefelsäure oder Salzsäure. Es läßt sich hieraus schließen, daß die Schwefelsäure den Aether bilde, welcher nun in dem Augenblicke seiner Bildung sich mit der Pflanzensäure verbindet, so daß die verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten Verbindungen des Aethers mit den verschiedenen Säuren sind. Nach Versuchen von Thénard werden sie durch längere Einwirkung von ätzendem Kali zerstört; das Kali verbindet sich mit der Säure und Alkohol wird ausgeschieden. Thénard betrachtete demzufolge diese Aetherarten als Verbindungen von Alkohol mit wasserfreier Säure; es ist aber dabei nicht einzusehen, warum solche Verbindungen von Alkohol mit Säure Eigenschaften von Aether haben sollten, oder auf welche Weise die Schwefelsäure ihre Bildung begünstige. Berzelius (Lehrb. der Chem. III S. 1035.) hielt es für richtiger, diese Verbindungen als aus Aether und wasserhaltiger Säure gebildet zu betrachten, welche Ansicht von derjenigen Thénard's sich hauptsächlich darin unterscheidet, daß nach Thénard's Ansicht 1 At. Wasser zum Aether gelegt, und dieser dadurch in Alkohol verwandelt wird, wogegen nach Berzelius dies Atom Wasser zu der Säure tritt, diese in wasserhaltige verwandelt, welche sich als solche mit dem Aether verbindet, und den zusammengesetzten Aether bildet. Dumas und Boullay haben jetzt aber gezeigt, daß dieses Atom Wasser gar nicht in den Aetherarten enthalten ist, sondern daß, wenn eine solche zusammengesetzte Aetherart mittelst einer alkalischen Auflösung in Alkohol und Säure zerlegt wird, der darin enthaltene Aether durch Aufnahme von 1 At. Wasser aus der Auflösung des Kalihydrats in Alkohol verwandelt wird. Sie haben 4 solcher Aetherarten mittelst Kupferoxyds zerlegt, und ihre elementare Zusammensetzung bestimmt, wobei das Resultat vollkommen die angegebene Ansicht bestätigte. Der Salpeteräther gab folgendes Resultat:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff	31,46 . .	2 oder 4 . .	32,33
Stickstoff	49,00 . .	1 — 2 . .	18,74
Wasserstoff	6,85 . .	5 — 10 . .	6,59
Sauerstoff	41,46 . .	2 — 4 . .	42,32

Der Salpeteräther ist hiernach $C^2N^2H^{10}O^4 = 945,182$, oder $C^2H^{10}O^4 + N^2$, d. h., er ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At.

salpetriger Säure. Das specifische Gewicht seines Gases fanden sie bei $\text{Om},76 = 2,627$, was mit dem spec. Gew. übereinstimmt, welches er haben muß, wenn sich 1 Vol. Aether und 1 Vol. salpetrige Säure ohne Condensation verbunden haben.

Der Essigäther war zusammengesetzt aus:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	54,820 . . .	2 oder 8 . . .	55,02
Wasserstoff . . .	8,755 . . .	4 — 16 . . .	8,98
Sauerstoff . . .	36,426 . . .	1 — 4 . . .	36,00

Hiernach ist der Essigäther $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^2\text{H}^6\text{O}^3 = 1111,332$ oder $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \bar{\text{A}}$, d. h., er ist analog dem Salpeteräther, zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At. Essigsäure.

Benzoeäther bestand aus:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	73,32 . . .	19 . . .	73,00
Wasserstoff . . .	7,87 . . .	22 . . .	6,90
Sauerstoff . . .	19,10 . . .	4 . . .	20,10

d. h. er ist zusammengesetzt aus 1 At. Aether und 1 At. Benzoesäure, oder $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}^3 (\text{B}\bar{\text{e}}) = 1989,578$.

Der Draläther wurde durch folgendes Verfahren erhalten: sie vermischten 2 Th. Kleesalz mit 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol, destillirten davon alle Flüssigkeit ab, gossen den Alkohol von dem zugleich übergegangenen Aether ab, cohobirten ihn noch einmal über die Masse in der Retorte, setzten hierauf noch eine Portion Alkohol zu, und erhielten so bei der dritten Destillation eine neue Portion Aether. Der Alkohol wurde davon abgegossen, der Aether zuerst mit Wasser geschüttelt und darauf über Bleioryd gekocht, bis der Siedepunkt unveränderlich blieb, was zwischen $+183^\circ$ und 184° C. eintraf, worauf der Aether abgegossen und für sich destillirt wurde. Seine Zusammensetzung war:

	Analysirt	Atomenzahl	Berechnet
Kohlenstoff . . .	49,61 . . .	3 oder 6 . . .	49,80
Wasserstoff . . .	6,62 . . .	5 — 10 . . .	6,77
Sauerstoff . . .	43,77 . . .	2 — 4 . . .	43,43

was mit $\text{C}^2\text{H}^1\text{O} + \text{C}^2\text{O}^2 = 921,021$ übereinstimmt, so daß auch dieser Aether aus 1 At. Aether und 1 At. Dralsäure zusammengesetzt ist. Bei ihren Versuchen über die Zersetzung des Draläthers fanden sie, daß 100 Th. Aether 48,98 Th. Dralsäure und 62,18 Th. Alkohol geben, was 11,16 mehr beträgt, als der Aether wog. Diese Gewichtsvermehrung kommt natürlicherweise von dem Wasser her, welches der Aether bei seiner Umwandlung in Alkohol aufnahm, dessen Menge nach der Rechnung 12,24 beträgt. Da bei einem solchen Versuche unmöglich ein Verlust vermieden werden kann, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten. Bei dem Versuche, in Draläther Ammoniakgas zu condensiren, erhielt

ten sie nur halb so viel Alkohol, und ein eigenes Salz, welches Ammoniak enthielt, in Verbindung mit einer eigenen Säure, die der Weinschwefelsäure analog, aus 2 At. Drallsäure und 4 At. ölbildendem Gas besteht, und eben so viel Basis sättigt, wie 1 At. reine Drallsäure. Sie nennen dieselbe Weinoralsäure, und sie entsteht dadurch, daß bei der Vereinigung des Ammoniaks mit dem Draläther dieser die Hälfte des Kohlenwasserstoffs in Verbindung mit allem Wasser, als Alkohol fahren läßt, und die andere Hälfte in Verbindung mit der Säure zurückbehält, deren Zusammensetzung dann durch $\ddot{E} + CH^2$ dargestellt werden kann. Das Ammoniaksalz wäre dann als ein Doppelsalz zu betrachten, als aus oralsäurem Ammoniak und der salzartigen Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Drallsäure, also $NH^3\ddot{E} + CH^2\ddot{E}$.

Die Verf. stellen dann noch die Ansicht auf, daß das ölbildende Gas eine dem Ammoniak analoge Salzbasis sey, gerade so aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, wie es das Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist, welche in allen Verbindungen dieselbe Sättigungscapacität besitzt wie das Ammoniak, die sie auch zeigen würde, wenn sie, wie jenes, in Wasser auflöslich wäre. Der Aether ist ein Hydrat dieser Basis, der Alkohol ein zweites Hydrat davon. Die säurehaltigen Aetherarten sind Salze von dieser Basis mit den darin enthaltenen Säuren, und so wie das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren immer Salze giebt, die Krystallwasser enthalten, wovon man sie nur sehr schwer befreien kann, so zeigen die Verbindungen des ölbildenden Gases mit den Säuren dieselben Eigenschaften, d. h. die säurehaltigen Aetherarten sind Verbindungen von ölbildendem Gas, Säure und Wasser. Verbindet sich das Ammoniak mit den Wasserstoffsäuren, so giebt es immer wasserfreie Salze; eben so bilde das ölbildende Gas mit den Wasserstoffsäuren wasserfreie Aetherarten, d. h. Verbindungen von reinen Säuren und ölbildendem Gas, als Chlornwasserstoffäther, Jodwasserstoffäther. Im Verfolg dieser Betrachtungen sehen sie die Fette, Oele, Zucker u. s. w. als den Aetherarten und Salzen analoge Verbindungen an, indessen erinnert *W e r z e l i u s* (8ter Jahressb. 1829. S. 294.) mit Recht dagegen, daß diese Zusammensetzungen sich mit verschiedenen Formeln bezeichnen lassen, und daß, wenn man, in Berücksichtigung der Eigenschaften der Körper, das Natron nicht, wohl aber das Kochsalz zu den Salzen zählen müsse, auch diese organischen Verbindungen nicht zu den Salzen gerechnet werden können.

Auch *H e n n e l l* (*Schw. Jahrb. f. Ch. u. Ph.* XIX. 1827. S. 58.) hat sehr beachtungswerthe Versuche angestellt, aus denen er folgert, daß die Weinschwefelsäure von der Unterschwefelsäure verschieden, als eine (acide) Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 2 At. ölbildendem Gas, das Weινόel dagegen als eine neutrale Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 1 At. ölbildendem Gas zu betrachten sey. 200 Gran Weινόel wurden mit

Aetzkali versetzt, die Flüssigkeit eingetrocknet, das Salz gegläht, hierauf die Masse aufgelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt betrug 288 3 Gr., entsprechend 75 Gr. Schwefelsäure. 100 Theile desselben Oeles, durch Kupferoxyd verbrannt, gaben 8,3 Wasserstoff, 53,7 Kohlenstoff und 38 Gr. Verlust, welcher Schwefelsäure seyn mußte, welche hiernach auf 200 Gran Weindöl 76 Gr. betrug; ein mit dem Resultate des vorigen Versuches hinreichend genau übereinstimmendes Resultat. Wenn man das Weindöl mit Kali oder einer anderen Base behandelt, so wird ein Theil desselben als ein dickes Del abgeschieden, während ein anderer Theil mit der Basis und Säure zu bestimmten Doppelsalzen vereinigt bleibt. Diese Salze, die aus 2 At. Schwefelsäure, 1 At. ölbildendem Gas und 1 At. der alkalischen Basis bestehen, sind löslich im Alkohol, der Krystallisation fähig, brennen bei Erhitzung mit Flamme, und lassen saure schwefelsaure Salze zurück. Das Kalisalz gab bei der Analyse: Kali 28,84; Schwefelsäure 48,84; Kohlenstoff 13,98; Wasserstoff 2,34; Wasser 7. Diese Zahlen kommen dem Verhältnisse von 1 At. Kali, 2 At. Schwefelsäure, 4 At. Kohlenstoff (eigentlich nur 3,75) und 8 At. Wasserstoff sehr nahe; das Wasser aber entspricht keinem ganzen Atom. Hennell bereitete auch weinschwefelsaures Kali, erhielt dasselbe Salz und auch dieselben Resultate. Das dicke Del, welches beim Zersezzen des Weindöls durch alkalische Auflösungen ausgeschieden wird, ist klar, hat eine bernsteingelbe Farbe, ungefähr 0,9 spec. Gew., riecht angenehm aromatisch, wird in der Kälte schwerflüssig, und setzt Krystalle ab; etwas über dem Kochpunkte des Wassers verflüchtigt es sich. Als Bestandtheile wurden gefunden: 85,81 Kohlenstoff und 13,116 Wasserstoff (Verlust 1,274). Dies Verhältniß nähert sich sehr dem im ölbildenden Gase. Die Krystalle gaben 82,106 Kohlenstoff und 25,444 Wasserstoff ($4\frac{1}{2}$ Proc. Verlust). Schwefelsäure, die ihr 20faches Volum ölbildendes Gas absorbirt hatte, gab ebenfalls beim Sättigen mit Kali ein weinschwefelsaures Salz.

Bei Fortsetzung seiner Versuche (Voggend. Ann. 1828. Nr. 10. S. 173.) hat Hennell die Menge der Weinschwefelsäure, welche bei dem Vermischen von gleichen Gewichtstheilen Alkohol und Schwefelsäure, ohne andere als die bei der Vermischung selbst entstehende Erwärmung, gebildet wird, vermittelt Fällung durch essigsaures Bleioxyd bestimmt, und gefunden, daß durch das Vermischen sehr nahe $\frac{1}{2}$ der Schwefelsäure in Weinschwefelsäure umgewandelt, volle $\frac{3}{4}$ des angewandten Alkohols aber unverändert zurückgeblieben waren. Wurde die Mischung destillirt, so wurde in dem Maße, als die Destillation weiter vorschritt, bei der Fällung mit essigsaurem Bleioxyd die Menge des unaufslölichen schwefelsauren Bleioxyds vermehrt, die Menge des aufslölichen weinschwefelsauren Bleioxyds dagegen vermindert, d. h. die Weinschwefelsäure verschwand in dem Maße, als Aether überdestillirte, und die Menge der Schwefelsäure zeigte sich vermehrt. Wurde unter öfteren Zusätzen von Wasser aller Aether und Alkohol durch Destillation abgeschieden, so zeigte sich die angewandte Menge Säure unverändert.

Auch aus dem weinschwefelsauren Kali, welches in 100 Th. 28,84 Kali enthält, wurde Aether dadurch gewonnen, daß 500 Gr. dieses Salzes mit 150 Gran Schwefelsäure, als nahe dem Aequivalent des Kalis in dem Salze, vermischt und erwärmt wurden; es destillirte ungefähr eine Drachme Flüssigkeit über, während ein geschwärztes und saures Salz in der Retorte zurückblieb, welches den Geruch der schwefligen Säure besaß. Ein paar Gran kohlenfauren Kalis, die zu dem Destillate hinzugethan wurden, entzogen demselben etwas Wasser, und als darauf die abgegossene Flüssigkeit mit etwas trockenem Chlorcalcium geschüttelt wurde, zerfiel sie in zwei Theile, von denen der obere, beinahe $\frac{1}{2}$ Drachme betragend, sich als reiner Aether ergab. Wurde das weinschwefelsaure Salz vor der Vermischung mit Schwefelsäure in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst, so roch das Destillat gar nicht nach Aether, enthielt aber Alkohol, und hier fand keine Schwärzung des Rückstandes in der Retorte statt.

Serullas (Woggend. Ann. 1829. Nr. 1. S. 20.) erklärt, in Uebereinstimmung mit **Henell**, das gewöhnlich sogenannte Weινόl für eine chemische Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Schwefelsäure, bezeichnet es aber mit dem Namen des neutralen schwefelsauren Kohlenstoffs, oder schwefelsauren Aethers, und nennt die Weinschwefelsäure sauren schwefelsauren Aether, die ölige Flüssigkeit endlich, die man erhält, wenn man dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff (dem gewöhnlich sogenannten Weινόle) durch stärkere Basen die Schwefelsäure entzogen hat, Weινόl. Um dieses Weινόl **Serullas**'s rein zu erhalten, wird das Destillat mit einer gewissen Quantität Wasser ausgewaschen, wodurch man ihm Schwefelsäure, einen Theil Alkohol, Aether und schweflige Säure entzieht. Dann unter die Glocke der Luftpumpe, neben einer Schale mit Schwefelsäure gebracht, geräth es, durch Verflüchtigung der schwefligen Säure, des Aethers und Alkohols, in ein lebhaftes Sieden, worauf die Flüssigkeit farblos und durchsichtig wird; man läßt sie jedoch im *Vacuo* stehen, um das Wasser verdampfen zu lassen. Nach 24 Stunden besitzt der schwefelsaure Kohlenwasserstoff, nachdem er durch verschiedene Farben, durch Hellgrün, Blaugrün und Smaragdblau hindurchgegangen ist, eine schöne dunkelgrüne Farbe. In diesem Zustande ist er rein; der Luft ausgesetzt, wird er nach einiger Zeit farblos. Er wird auch grün, wenn man ihn erhitzt. Er hat einen eigenthümlichen, aromatischen, durchdringenden Geruch; sein Geschmack ist stechend, kühlend, ein wenig bitter, und hat einige Aehnlichkeit mit dem der Pfeffermünze. *Spec. Gem.* 1,135. Er ist wenig löslich im Wasser, löst sich aber sehr gut in Alkohol und Aether. Unter Wasser gebracht, verwandelt er sich nach einiger Zeit in leichtes, säurefreies Del (Weινόl), welches sich auf die Oberfläche begiebt, und in sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, welcher sich auflöst. Diese Zersetzung wird durch Erhitzen beschleunigt, und erfolgt dann in einigen Augenblicken. Das leichte Del ist opak, und setzt, ruhig stehen gelassen, Krystalle von gleicher Natur mit seiner eigenen ab. Der saure schwefelsaure Kohlenwasserstoff zerfällt beim Sieden im Was-

fer in Schwefelsäure und Alkohol, ohne daß dabei schweflige Säure oder irgend ein Gas entwickelt wird.

Der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff setzt mit Basen behandelt, wie bei der Behandlung mit Wasser, Weindöl ab, und bildet mit ihnen Salze, die man schwefelweinsäure Salze genannt hat, welche aber als Doppelsalze angesehen werden, deren eine Basis der Kohlenwasserstoff ist; sie sind sehr löslich in Wasser und Alkohol, und verwandeln sich beim Sieden mit Wasser in saure schwefelsaure Salze und in Alkohol. Kalium hält sich in dem reinen neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen aber in einer Röhre bilden sich sehr wenig Schwefelkalium und viel schwefelsaures Kali, während Kohlenwasserstoff und Kohle ausgeschieden werden. Wird der durch Wasser unter Erwärmung zersetzte neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff, d. h. das leichte auf der Oberfläche des Wassers, welches jetzt nur sauren schwefelsauren Aether (d. i. Weinschwefelsäure), und bisweilen, wenn die Erwärmung nicht mäßig geleitet wurde, etwas Schwefelsäure enthält, schwimmende Weindöl mit dem Wasser in eine Schale geschüttet, und dieselbe an einen kühlen Ort gestellt, so sieht man bei kaltem Wetter schon am andern Morgen, mitten im Weindöl, die Materie vollkommen krystallisirt in kleinen sich sehr symmetrisch durchkreuzenden Krystallen. Nach einigen Tagen, wenn die Krystalle wohl ausgebildet sind, bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes Filtrum, läßt die saure Flüssigkeit ablaufen, und gießt so lange Wasser auf das Filtrum, bis dessen Inhalt nicht mehr sauer ist. Wenn dann das Filtrum trocken geworden ist, geht das Weindöl durch, und die Krystalle bleiben zurück. Diese nimmt man mit Hülfe eines sehr dünnen und biegsamen Metallblättchens ab, und befreit sie von einigen Unreinigkeiten durch Destillation in einer Glasröhre, welche die Stelle einer Retorte vertritt. Hierauf schmilzt man sie von neuem, um sie in einer dünnen Schicht auf eine Glascheibe auszugießen, wo man sie mehrere Tage lang zwischen Fließpapier, bis dasselbe nicht mehr fleckig wird, ausdrest. In diesem Zustande ist der feste Kohlenwasserstoff sehr glänzend, und in langen durchsichtigen Prismen krystallisirt, die keinen Geschmack besitzen, zerreiblich sind, zwischen den Zähnen knirschen, und besonders bei Erwärmung einen eigenthümlichen aromatischen Geruch aushauchen, welcher dem des Weindöls sehr analog ist. Er schmilzt bei $+ 110^{\circ}$ C., nach Art der fetten Körper, und ist im flüssigen Zustande gleichfalls durchsichtig. Bei $+ 260^{\circ}$ C. verflüchtigt er sich ohne Rückstand und unverändert. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, und noch besser in Aether auf, und nimmt bei Verdampfung dieser Lösungsmittel wiederum seine schönen Krystallformen an. In der Rothglühhitze zersetzt er sich in Kohle und Kohlenwasserstoff. Spec. Gew 0,980.

Der flüssige Kohlenwasserstoff, das Weindöl, von den Krystallen geschieden, und aus dem Filtrum durch Auswaschen mit einem Gemische von Alkohol und Aether, und durch gelindes Verdampfen der Auflösungsmittel gewonnen, ist ein wenig gelb, wie das Olivenöl, hat einen eigenthümlichen

aromatischen Geruch, welcher sich besonders bei Erhitzung oder beim Reiben zwischen den Fingern entwickelt. Spec. Gew. 0,921 (nach Boullay und Dumas 0,9174). Es siedet und destillirt bei $+ 280^{\circ}$ C., macht nach Art der fetten Oele Flecken auf Papier, und verdickt sich bei Erkältung, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren; bei $- 25^{\circ}$ C. hat es die Consistenz eines starken Terpenthins, bei $- 55^{\circ}$ ist es starr. Wenn es vollkommen von Wasser befreit ist, leitet es die Electricität nicht, und dies ist eine seiner merkwürdigsten Eigenschaften, so daß es als Typus der nichtleitenden öligen Flüssigkeiten genommen werden kann. Ist es dagegen mit Wasser gemengt, so wird es leitend.

(Wird der neutrale schwefelsaure Kohlenwasserstoff durch Kali zersezt, so bleiben merkliche Mengen von schwefelweinsauerm Kali beigemengt.)

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben die krystallisirte Substanz und das flüssige Oel sehr nahe dieselben Resultate, und zwar Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie beim ölbildenden Gase (siehe Carbo), nämlich 85,50 Kohlenstoff und 13,90 Wasserstoff; das stöchiometrische Verhältniß aus C^2H^4 ist 85,06 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff. Die Resultate dieser vielfach wiederholten Analysen streiten gegen die von Dumas und Boullay gefundenen, nämlich 88,80 Kohlenstoff und 11,20 Wasserstoff, welche Zusammensetzung C^2H^3 entspräche.

Den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff fand Serullas bei der Analyse zusammengesetzt aus: 55,02 Schwefelsäure, 33,05 Kohlenstoff, 5,49 Wasserstoff und 6,11 präeristirendem Wasser; es könne also dieser Körper als zusammengesetzt angesehen werden aus: 2 At. Schwefelsäure, 2 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 At. Aether, oder als ein schwefelsaures Doppelsalz von Aether und Kohlenwasserstoff.

Nach diesen vorausgeschickten Erfahrungen kommen wir auf die Bedingungen zur Aethererzeugung zurück. Diese sind nämlich, daß sowohl Schwefelsäure als Weingeist von einer gewissen erforderlichen Stärke seyen, und daß dem chemischen Aufeinanderwirken beider Stoffe nichts entgegenstehe. Ist die Schwefelsäure bis auf einen gewissen Grad verdünnt, so vermag sie nicht mehr den Alkohol in Aether umzubilden, und eben so wenig erfolgt diese Umbildung, wenn die starke Säure mit dem Alkohol unter Vermeidung jeder Erwärmung in einem mit Eis umgebenen Gefäße gemischt wird. Wird ein Gemisch aus verdünnter Säure und Alkohol so weit destillirt, daß das Gewicht des Destillats dem Gewichte des zugemischten Alkohols gleich ist, so zeigt sich dieses als einen wässerigen Weingeist, und der Rückstand in der Retorte enthält jekt diejenige Verbindung, welche allgemein Schwefelweinsäure, oder nach Berzelius Weinschwefelsäure, richtiger vielleicht nach Serullas saurer schwefelsaurer Aether genannt wird. Die Wirkung der Schwefelsäure bei der Aetherbildung beruht also keineswegs auf einer bloßen Neigung derselben, sich mit Wasser zu verbinden, daher sie solches den Bestandtheilen des Alkohols entziehe, denn wir sehen hier gerade das Entgegen-

gesetzte, daß nämlich das Wasser weniger zurückgehalten werde als der flüchtigere Weingeist, sondern die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist eine chemische; diesen strebt sie zurückzuhalten, um, sobald die die chemische Action hindernde Wassermenge durch Verdampfung oder Destillation entfernt worden ist, den Alkohol chemisch umbilden zu können. Die Wärme, sey diese durch die Vermischung des Alkohols mit der Schwefelsäure, wie bei so vielen andern chemischen Verbindungen dieser Erfolg eintritt, entstanden, oder äußerlich hinzugefügt worden, regt, wie gewöhnlich, auch hier die gegenseitigen Verwandtschaftskräfte auf, und befördert das gegenseitige Aufeinanderwirken der Stoffe. Ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure, z. B. die *Mixtura sulphurico-acida*, kann also wirklich chemisch verschieden seyn, je nachdem bei der Vermischung mehr oder weniger Wärme frei wurde.

Daß die Umbildung des Alkohols in Aether und Wasser ein chemischer Proceß sey, wird demnach nicht in Abrede gestellt werden können, und wir müssen die elektro-chemische Theorie auch auf diesen chemischen Proceß anwenden. Elektro-chemismus äußert sich bei Stoffen von elektrischem Gegensatz; wir wissen jedoch auch, daß das elektrische Verhalten eines Stoffes nicht unabänderlich ist, sondern durch das elektrische Verhalten desjenigen Stoffes, mit welchem der erstere in Verbindung gebracht wird, abgeändert werden kann, so daß ein und derselbe Stoff bald mit negativer, bald mit positiver vorwaltender elektrischer Kraft, bald als Säure, bald als Base auftreten wird, und dieses finden wir bei einfachen und zusammengesetzten Stoffen; so ist der Schwefel gegen den negativen Sauerstoff positiv, gegen den positiven Wasserstoff aber negativ-elektrisch; so sind viele Metalloxyde, als Antimonoryd, Silberoryd u. c., gegen die starken Säuren Basen, und gegen die starken Basen Säuren. Bei den organischen zusammengesetzten Körpern ist diese Umwandlung des elektro-chemischen Verhaltens mit einer Umbildung der Körper verbunden, indem die leicht beweglichen elementaren Bestandtheile derselben veranlaßt werden, zu neuen Gebilden zusammenzutreten. Auf diese Weise wird auch in den sogenannten indifferenten oder amphoteren Substanzen der zur chemischen Thätigkeit erforderliche elektrische Gegensatz hervorgerufen, und sie werden sich zu einer Säure oder zu einer Base constituiren, je nachdem sie mit einer mächtigen Base oder mit einer mächtigen Säure in Wechselwirkung kommen. Wenn demnach mit Unterstützung der Wärme Alkali auf Weingeist einwirkt, so werden dadurch, daß diese mächtige Base den elektrischen Gegensatz, d. h. Säure, fodert, um sich damit verbinden zu können, Essigsäure und Kohlensäure gebildet (siehe *Tinctura kalina*), und das Entgegengesetzte wird erfolgen, d. h. die Elemente des Weingeistes werden sich zu einer Base zu gestalten streben, wenn die mächtige Schwefelsäure auf denselben einwirkt, um sich mit dieser Säure zu verbinden. Die hieraus hervorgehende Verbindung sieht man gewöhnlich als zusammengefaßt an aus 1 Aet. Aether ($C^4H^{10}O = 468,147$) und 2 Aet. Schwefelsäure ($2S = 1002,330$), und bezeichnet dieselbe als eine eigen-

thämliche Säure mit dem Namen: Schwefelsäure oder Weinschwefelsäure, welche demnach die stöchiometrische Zahl erhalten würde: $2\text{S} + \text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O} = 1470,477$, wornach sie in 100 Th. bestehen würde aus 68,17 Schwefelsäure und 31,83 Aether. Bei dieser Ansicht müßte man annehmen, daß die Schwefelsäure, bei den niedrigeren Wärmegraden und im verdünnten Zustande, aus den Elementen des Alkohols noch nicht eine vollkommene Base zu bilden vermögend ist, sondern nur eine mehr als der Alkohol der Base nahe stehende Substanz, nämlich den Aether, der zwar nicht alkalisch reagirt, der sich jedoch gegen die Säuren alkalisch verhält, und dieselben zu sättigen vermag. Diese Base ist aber äußerst flüchtig, und die unter Einwirkung der Wärme entstandene salzartige Verbindung zwischen einer äußerst flüchtigen Base und einer nur in hohen Temperaturgraden flüchtigen, beinahe feuerbeständigen Säure, der Schwefelsäure nämlich, muß durch die fortdauernde Einwirkung der Wärme wieder aufgehoben, und der Aether, unter Zurücklassung der Schwefelsäure, verflüchtigt werden. Das Streben der Schwefelsäure geht demnach dahin, aus den Elementen des Alkohols den negativen Sauerstoff zu entfernen, was aber nur auf die Weise erfolgt, daß der Sauerstoff sich mit der zur Constituirung des Wassers erforderlichen Menge Wasserstoff verbindet und als Wasser ausscheidet, so daß der Weingeist $\text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O}^2$ in Aether, $\text{C}^{\text{A}}\text{H}^{10}\text{O}$, und Wasser H^2O (= H) zerfällt, wodurch der Gehalt an dem (— elektrischen) Sauerstoff im Aether vermindert, an dem (+ elektrischen) Wasserstoff und Kohlenstoff aber vermehrt wird. Wenn also Alkohol und Schwefelsäure gemischt werden, so kann niemals die ganze Menge Schwefelsäure in die sogenannte Weinschwefelsäure umgeändert werden, weil hierbei Wasser ausgeschieden wird, welches der ferneren Einwirkung entgegen ist; die Mischung enthält daher immer unveränderte Säure und Alkohol. Nach dieser Ansicht wäre der Aether in dem Gemische von Schwefelsäure und Alkohol schon fertig gebildet vorhanden, so daß er bloß durch die Wärme von der Schwefelsäure abgetrennt würde; indessen kann aus dem Gemische nur durch Erwärmung und auf keine andere Weise Aether abgeschieden werden.

Die sogenannte Weinschwefelsäure können wir aber auch als zusammengesetzt ansehen aus 2 At. Schwefelsäure, 2 At. Kohlenwasserstoff ($2\text{C}^{\text{A}}\text{H}^4 = 555,668$) und 1 At. Wasser ($\text{H} = 112,479$), wonach wir sie als $2\text{S} + 2\text{C}^{\text{A}}\text{H}^4 + \text{H} = 1470,477$ bezeichnen, und in 100 Th. bestehend annehmen aus 68,17 Schwefelsäure, 24,19 Kohlenwasserstoff und 7,64 Wasser. Nach dieser Ansicht ist hier eine wirkliche Base, nämlich der Kohlenwasserstoff, gebildet worden, die sich mit 2 At. Schwefelsäure zu einem sauren Salze, dem sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoff, verbindet. Bei dieser Ansicht müssen wir annehmen, daß bei der Zerlegung dieses sauren Salzes durch die Wärme der überdestillirende Aether erst aus den 2 At. Kohlenwasserstoff und aus 1 At. Wasser, die als solche mit der Schwefelsäure verbunden waren, gebildet werde. Dieser Erfolg tritt aber wirklich

ein, und es ist durch Versuche bewiesen, daß Kohlenwasserstoff durch Aufnahme von Wasser in Aether und Alkohol, und eben so Aether in Alkohol übergeben könne, und daß dieses jedesmal erfolgt, wo diesen Substanzen hierzu Gelegenheit gegeben wird, so daß z. B. eine die obige Verbindung (sauren schwefelsauren Aether nach Serullas, Weinschwefelsäure nach Serturner,) enthaltende Mischung aus Schwefelsäure und Alkohol bei der Destillation nach vorheriger Verdünnung mit Wasser Alkohol giebt, und zwar die ganze Menge Alkohol, welche früher mit der Schwefelsäure vermischt worden war. Ist bei fortgesetzter Destillation der in der Retorte befindlichen Mischung das Wasser größtentheils entzogen, wobei zugleich die Temperatur höher steigt, so wird durch die jetzt gesteigerte chemische Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol die Bildung des basischen Kohlenwasserstoffs noch mehr begünstigt, und dadurch eine völlig neutrale Verbindung erzeugt, in welcher die Schwefelsäure so fest gebunden ist, daß sie leicht mit überdestillirt, nach Serullas jedoch noch mit einem Gehalt an Wasser. Serullas giebt nämlich, wie oben erwähnt, als Bestandtheile des neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoffs (des gewöhnlich sogenannten Weindöls) an: 55,02 Schwefelsäure; 33,03 Kohlenstoff; 5,49 Wasserstoff und 6,11 präexistirendes Wasser. Nehmen wir dieser Analyse zufolge den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff als zusammengesetzt an aus 4 At. Kohlenwasserstoff, 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser, so erhält er die Zahl $4C^2H^4 + 2\ddot{S} + \ddot{H} = 1826,145$, und die hieraus berechneten Bestandtheile sind: Kohlenwasserstoff 38,95 (nämlich Kohlenstoff 33,48 und Wasserstoff 5,47); Schwefelsäure 54,89; Wasser 6,16, was mit den Resultaten der Analyse von Serullas sehr gut übereinstimmt. Serullas sieht diese Verbindung als ein Doppelsalz an, aus schwefelsaurem Kohlenwasserstoff ($2C^2H^4 + \ddot{S} = 856,833$) und schwefelsaurem Aether ($2C^2H^4 + \ddot{H} + \ddot{S} = 969,312$), wonach sie die stöchiometrische Zahl $(2C^2H^4 + \ddot{S}) + (2C^2H^4 + \ddot{H} + \ddot{S}) = 1826,145$ erhalten, und in 100 aus 46,92 schwefelsaurem Kohlenwasserstoff und 53,08 schwefelsaurem Aether bestehen würde. Dieser Gehalt an Wasser, der den neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff beim Ueberdestilliren begleitet, kann und wird aber bei einem gewissen Zeitpunkte nicht mehr vorhanden seyn, und das Destillat allein aus schwefelsaurem Kohlenwasserstoff bestehen, so daß auch die Bildung des von Hennell analysirten Weindöls (schwefelsauren Kohlenwasserstoffes) möglich ist, in welchem 53,7 Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 38 Schwefelsäure gefunden wurden. Sehen wir diese (basische?) Verbindung als bestehend an aus 4 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Schwefelsäure, also als $4C^2H^4 + \ddot{S} = 1212,501$, so erhalten wir durch Rechnung: Kohlenwasserstoff 58,67 (nämlich 50,42 Kohlenstoff und 8,25 Wasserstoff) und 41,33 Schwefelsäure, Zahlen, welche ziemlich nahe mit den von Hennell gefundenen übereinkommen.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Elemente des Alko-

hols werden demnach Kohlenstoff und Wasserstoff (ähnlich wie Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak) zu Kohlenwasserstoff condensirt, der eine Base ist, und der auch selbst nach seiner Ausscheidung aus dieser Verbindung mit der Schwefelsäure seine concrete Form beibehält, nämlich zum Theil als ölige Flüssigkeit, zum Theil als Krystalle. 2 Atome dieses Kohlenwasserstoffs gehen durch Aufnahme von 1 At. Wasser in 1 At. Aether, durch Aufnahme von 2 At. Wasser in 1 At. Alkohol über. Der Aether ist hiernach gleichsam ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs, und der Alkohol ein anderes Hydrat desselben, und diese Hydrate werden überall gebildet, wo der aus einer Verbindung auscheidende Kohlenwasserstoff sich mit 1 oder 2 At. Wasser zu den stüchtigen Producten, Aether und Alkohol, verbinden kann, und die Zersetzung des schwefelsauren Kohlenwasserstoffs erfolgt eben durch die Wärme, weil bei derselben der Kohlenwasserstoff sich mit den Elementen des Wassers zu dem so sehr stüchtigen Aether zu verbinden strebt. Es wird also Aether, entweder allein oder mit dem gemeiniglich sogenannten Weινόil zusammen, gebildet werden, so lange Wasser in der destillirenden Mischung vorhanden ist.

Die Aetherbildung setzt also immer die Entstehung des sauren schwefelsauren Kohlenwasserstoffs, der sogenannten Weinschwefelsäure voraus, und der überdestillirende Aether ist erst Product aus der durch äußere Wärme herbeigeführten Zersetzung dieser Verbindung. Dieser führt auch während der ganzen Operation eine gewisse Quantität dieser Verbindung mit hinüber, wovon man sich überzeugt, wenn man das Destillat vom Anfange der Operation an portionenweise sättigt; man erhält immer mehr oder weniger eines sogenannten weinschwefelsauren Salzes. Wenn die Operation schon etwas vorgerückt ist, und sich schweflige Säure und freies Kohlenwasserstoffgas zu erzeugen anfangen, so enthalten die Aetherportionen auch neutralen (und basischen?) schwefelsauren Kohlenwasserstoff, und setzen ihn bei freiwilliger Verdampfung ab. (Serullas hat in diesen Rückständen von der freiwilligen Verdampfung sehr zarte, jedoch gut ausgebildete Nadeln von schwefelsaurer Kalkerde, gleichfalls mit übergerissen, gefunden.) Im Anfange der Destillation erzeugt sich kein neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff (kein gewöhnlich sogenanntes Weινόil), denn die zuerst übergehenden Portionen Aether sind ganz frei davon, und nur erst, wenn schweflige Säure zum Vorschein kommt, wird gleichzeitig oder selbst noch etwas früher diese neutrale Verbindung gebildet. Man darf hierbei nicht glauben, daß die anfängliche Temperatur nicht hoch genug sey, denn, wenn man schon fertigen neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff zugleich mit Alkohol und Schwefelsäure in die Retorte bringt, so geht gleich bei den ersten Momenten der Destillation diese ölige Flüssigkeit über. Auch findet sich diese Verbindung nicht in den Rückständen von der Aetherdestillation vor der Bildung der schwefligen Säure, denn Aether, damit geschüttelt, löst, wie geschehen müßte, kein Weινόil daraus auf.

Wenn Aether und Schwefelsäure gemischt werden, so erzeugt sich viel

fogenannte Weinschwefelsäure; nach dem Durchschütteln theilt sich das Gemenge in 2 Schichten, von denen die untere fast die ganze Menge dieser Verbindung enthält, während sich in der obern nur ungemein wenig davon findet. Wenn das Gemenge zusammen erhitzt wird, so findet sich sowohl saurer als neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff (sowohl Weinschwefelsäure als Weinöl) unter den Producten, und da diese bei Verdünnung mit Wasser und Destillation leicht in Alkohol und Säure zerlegt werden, so ist dies ein Mittel, Aether in Alkohol zu verwandeln, und wir können nach Belieben Alkohol in Aether, und Aether in Alkohol umbilden.

Die fogenannte Weinschwefelsäure werden wir demnach nicht als eine eigenthümliche Säure, sondern als ein saures schwefelsaures Salz, und die weinschwefelsauren Salze als wirkliche Doppelsalze zu betrachten haben. Wenn aus der Verbindung $2\ddot{S} + 2C^2H^4 + \ddot{H}$ (d. i. saurer schwefelsaurer Aether oder Weinschwefelsäure) 1 At. Schwefelsäure sich mit 1 At. einer andern Base, z. B. Kalkerde, verbindet, so hört jene Verbindung auf eine saure zu seyn, wird neutral und verbindet sich mit dem durch die andere Base, z. B. Kalkerde, gebildeten neutralen Salze zu einem neutralen Doppelsalze, in diesem Falle zu $Ca\ddot{S} + (2C^2H^4 + \ddot{S} + \ddot{H})$, zusammengesetzt also aus 1 At. schwefelsaurer Kalkerde und 1 At. schwefelsaurem Kohlenwasserstoff mit Wassergehalt (oder 1 At. neutralem schwefelsaurem Aether). Diese Doppelsalze haben ihre besondern Eigenschaften; sie sind in Wasser und Alkohol auflöslich, verwandeln sich beim Sieden mit Wasser (woburch die eine Base, nämlich der Kohlenwasserstoff, durch Aufnahme von 2 At. Wasser in Alkohol umgebildet wird) in saure schwefelsaure Salze und Alkohol, und werden ebenso in der Flamme, durch welche der brennbare Kohlenwasserstoff (oder Aether) verbrannt wird, in saure schwefelsaure Salze verwandelt.

Bei der ferneren Einwirkung der Hitze auf das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol wirkt die ausscheidende harzige kohlige Substanz auf die Schwefelsäure desoxydirend ein, daher denn, neben den neu gebildeten gasförmigen und tropfförmigen Stoffen, sehr viel schweflige Säure entsteht, die kohlig-harzige Masse bläht sich stark auf, indem die gasförmigen Stoffe zu entweichen streben, und die Desoxydation der Schwefelsäure gedeihet am Ende dahin, daß sich Schwefel sublimirt, wozegen eine lockere Kohle im Rückstande bleibt.

In der elektro-chemischen Ansicht der Aetherbildung finden wir zugleich die Ursache, warum die schwächeren Säuren, z. B. die Essigsäure, für sich mit Alkohol destillirt, gar nicht oder doch nur sehr schwierig Aether zu bilden vermögen, und warum ein geringer Zusatz von Schwefelsäure zu der Essigsäure, welche kaum nach den zahlreich wiederholten Destillationen mit Alkohol Aether zu erzeugen vermag, die Aetherbildung sehr begünstigt, und warum, wenn die zur Erzeugung des Essigäthers erforderliche Essigsäure, wie gewöhnlich, aus einem essigsauren Salze entwickelt wird, ein größerer

Zusatz von Schwefelsäure nothwendig ist, als die stöchiometrische Rechnung zur vollständigen Zersetzung des essigsauren Salzes als erforderlich nachweist. Durch die starke, bei der Essigsäure nur schwache — elektrische Kraft der Schwefelsäure wird die + elektrische Kraft des Alkohols hervorgerufen, d. h. die Bestandtheile desselben werden zur Bildung einer Base, des Kohlenwasserstoffs, disponirt, damit dieselbe sich mit der Schwefelsäure verbinden könne. Bei der fortdauernden Einwirkung äußerer Wärme wird aber diese Verbindung wieder aufgehoben; die flüchtige Base vereinigt sich im Momente des Freiwerdens mit der gleichfalls flüchtigen Essigsäure und 1 Mt. Wasser zu einer vollkommen neutralen Verbindung, dem Essigäther, welcher, da alle Bestandtheile desselben in mäßiger Wärme flüchtig sind, durch die Wärme keine Zersetzung erleidet, sondern unverändert überdestillirt.

Dieser Erfolg wird bei allen Verbindungen des Aethers mit flüchtigen Säuren, der entgegengesetzte aber bei den feuerbeständigen oder nur bei hohen Wärmegraden flüchtigen Säuren eintreten müssen, und der Erfolg wird sich mit Sicherheit vorher bestimmen lassen. Die feuerbeständigen Säuren, als die Schwefel-, Phosphor-, Arsenik-, Chrom-, Flußspathsäure, werden unter Vermittelung der Wärme sauren schwefel-, phosphor-, arseniksauren Kohlenwasserstoff bilden, diese Verbindungen werden aber sämmtlich durch die fortdauernde Einwirkung der Wärme zersetzt und Aether verflüchtigt werden, wogegen die Säuren im Rückstande bleiben, und auch bei weiter fortgesetzter Destillation der Mischung können die völlig feuerbeständigen Säuren, wie die Phosphorsäure *rc.*, keine neutralen destillirbaren Verbindungen mit dem Kohlenwasserstoff eingehen, wie es die Schwefelsäure zu thun vermag. Die Wirkung dieser Säuren auf den Alkohol ist dieselbe, das Resultat dieser Wirkung muß demnach, da von den feuerbeständigen Säuren nichts überdestillirt, stets ein gleiches seyn, d. h. zwischen Schwefel-, Phosphor-, Arsenik-, Chrom-, Flußspathäther wird durchaus kein Unterschied stattfinden, was wir durch die Erfahrung hinreichend bestätigt sehen. Anders verhält es sich mit den Aetherarten der flüchtigen Säuren, wo jeder Aether als eine eigenthümliche salzartige und völlig neutrale Verbindung des Kohlenwasserstoffhydrats (?) (des Aethers) mit der angewandten Säure betrachtet werden muß, welche den gewöhnlichen Verwandtschaftsgesetzen anderer salzartigen Verbindungen unterliegt, wie Duflos (Trommsd. N. J VII. 2. S. 141.) durch Versuche gezeigt hat.

Es findet daher ein wesentlicher Unterschied statt zwischen den durch feuerbeständige Säuren und den durch flüchtige Säuren dargestellten Aetherarten; erstere sind eine dem Alkohol analoge Zusammensetzung, die andern dagegen wirklich salzartige Verbindungen, und man hat daher, nicht ohne Grund, bereits angefangen, nicht beide Arten mit einem und demselben Namen zu bezeichnen, sondern sie durch die Benennungen Aether und Naphtha zu unterscheiden, so daß Schwefel-, Phosphor-, Arsenikäther *rc.* im Allgemeinen Aether genannt wird, wogegen die zusammengesetzten Aetherarten: Essignaphtha, Salpeternaphtha, Salznaphtha zu nennen sind.

Der Aether (Schwefeläther) ist eine vollkommen klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, im höchsten Grade durchdringenden Geruch und Geschmack besitzt. Er ist sehr flüchtig, besonders im wasserfreien Zustande, und kocht bei dem gewöhnlichen Luftdruck in einer Temperatur von 35°C . Bei dem Verdunsten bringt er eine große Kälte hervor. Bei -31°C . fängt er an in weißen glänzenden Nadeln zu krystallisiren, und bei -44°C . bildet er eine krystallisirte, weiße, feste Masse. Er besitzt eine sehr stark lichtbrechende Kraft und ist höchst verbrennlich; wegen seiner großen Flüchtigkeit entzündet sich der Dunst desselben schon in weiter Entfernung von dem Lichte, 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 weiter Entfernung; schon mehrmals sind Unglücksfälle durch Vernachlässigung dieser Vorsicht veranlaßt worden. Angezündet brennt er mit einer hellen weißgelben, Ruß absetzenden Flamme, ohne einen namhaften Rückstand zu hinterlassen; bei hinreichender Anwesenheit von Sauerstoff (bei vollkommener Oxydation) wird er, ohne Ruß abzusetzen, gänzlich in Wasser und Kohlensäure verwandelt. Bei langsamer Verbrennung am glühenden Platindraht in der Davy'schen Glühlampe bildet er eine unangenehm riechende Säure, die sogenannte Lampensäure, die aber nichts anders als eine brenzliche Essigsäure ist. Bei Zutritt der Luft wird der Aether, unter Absorption von Sauerstoff, allmählig in Essigsäure und Wasser umgewandelt, und dies erfolgt bei höherer Temperatur, beim Kochen des Aethers an der Luft, schneller. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt sich der Aether sehr heftig, und ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine Entzündung des Gemisches. Er löst den Campher, Phosphor, das Kautschuk, die ätherischen Oele, viele Harze und andere Pflanzenstoffe, auch mehrere Chlormetalle, als ätzenden Sublimat, Chlorgold, Chloreisen u. a. m. auf. Mit dem Alkohol läßt er sich in allen Verhältnissen mischen; allein von dem Wasser braucht er sein zehnfaches Gewicht zur Auflösung. Der Aether ist ein Nichtleiter der Electricität. Er ist zusammengesetzt aus 4 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, und erhält hiernach die Zahl $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} = 468,147$; hieraus berechnet besteht er aus 65,32 Kohlenstoff, 13,31 Wasserstoff und 21,57 Sauerstoff. Oder wir sehen ihn als Kohlenwasserstoffhydrat an, als zusammengesetzt aus 2 At. Kohlenwasserstoff und 1 At. Wasser, und bezeichnen ihn $2\text{C}^2\text{H}^4 + \text{H}_2 = 468,147$, wonach 100 Th. Aether bestehen aus 75,97 Kohlenwasserstoff und 24,03 Wasser. Spec. Gew. bei $12,5^{\circ} \text{C}$. = 0,7240, bei 20°C . = 0,7165. Zum arzneilichen Gebrauche darf der Aether nur ein spec. Gew. von 0,73 bis 0,74 haben. Er muß in gut verschlossenen, völlig angefüllten Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

(Versuche über das Verhalten der verschiedenen Aetherarten zu verschiedenen Körpern, von Henry in Buchn. Repert. XXVI, 1827. S. 346.)

Dulfs preuß. Pharmat. II,

Ein reiner Aether darf das Lackmuspapier nicht röthen, nicht nach schwefliger Säure riechen, auch sonst keinen fremden Nebengeruch besitzen. Einen solchen erhält er, wenn die zur Bereitung des Aethers angewandte Schwefelsäure selenhaltig war, wodurch der Aether einen rettig- oder lauchartigen Geruch erhält, der selbst durch Rectification über Kohlenpulver nicht wegzubringen ist. Bringt Barytaausfällung in dem Aether einen Niederschlag hervor, der durch zugetropfelte Salpetersäure wieder aufgelöst wird, so war schweflige Säure, wird der Niederschlag nicht zum Verschwinden gebracht, so war Schwefelsäure vorhanden. Enthält der Aether Weindöl, 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 feine nicht bedeutend vermindert werden, sonst enthält er Alkohol oder Wasser, welches letztere sich noch dadurch zu erkennen giebt, daß das in den Aether hineingeschüttelte kohlen-saure Kali zerfließt, wogegen es in einem guten Aether trocken bleiben muß.

Die Bereitung des gephosphorten Aethers gründet sich auf die Auflöslichkeit des Phosphors in Aether. Er muß hiezu in möglichst dünne Scheibchen zerschnitten werden, um die Berührungsfächen so viel als möglich zu vermehren; Wärme bleibt hier wegen der großen Flüchtigkeit des Aethers ausgeschlossen, auch nimmt der Aether bei einer meh-rere Tage dauernden, durch Umschütteln beförderten Berührung so viel auf als er aufzulösen vermag. Doch ist die Menge des aufgelösten Phosphors nicht groß, denn selbst absoluter Aether löst nur $\frac{1}{10}$, gewöhnlicher Weingeist und wasserhaltender aber etwa $\frac{1}{20}$ Phosphor auf, so daß in einer Unze gephosphorten Aethers etwa 2 Gran Phosphor aufgelöst sich befinden; man muß daher, um nicht die Auflösungskraft des Aethers noch mehr zu schwächen, den Phosphor trocken zu dem Aether bringen. Die Auflösung wird von dem unaufgelösten Phosphor abgegossen, und in kleinen zwei Drachmen fassenden, gut verstopften Gläschen an einem dunkeln, nicht gar zu kalten Orte aufbewahrt. Bei sehr erniedrigter Temperatur kann nämlich der Aether nicht allen Phosphor aufgelöst erhalten und läßt daher einen Theil fallen. Noch mehr ist die Auflösung vor dem Zutritte des Lichts zu schützen, welches die besondere bei Phosphorus im 1ten Th. erwähnte Wirkung auf den Phosphor äußert, daß es ihn aus der ätherischen Auflösung als rothen Phosphor niederschlägt, so daß die Auflösung am Ende kaum noch etwas Phosphorgeruch zeigt. Doch selbst bei aller angewandten Vorsicht hält sich die Auflösung nicht gar zu lange, sie muß daher nur in kleinen Mengen, dem Verbräuche entsprechend, vorräthig gehalten werden.

Der gephosphorte Aether ist eine klare, kaum etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach Aether und Phosphor riecht, im Dunkeln an der Luft leuchtet, und mit siedendem Wasser in Berührung gebracht, sich entzündet. Ein damit getränktes Stückchen Zucker im Finstern in eine Schale

mit warmem Wasser gelegt, versetzt die ganze Oberfläche des Wassers in ein schönes Leuchten.

Der Essigäther, die Essignaphtha, wurde zuerst von Graf Lauragais bereitet, der sein Verfahren 1759 bekannt machte, welches darin bestand, daß er eine Mischung aus gleichen Theilen aus gereinigtem Grünspan desillirter concentrirter Essigsäure und Alkohol der Destillation unterwarf.

Wöigt gab 1781 eine vortheilhaftere Art an, den Essigäther zu bereiten, nach welcher 8 Th. trocknes essigsaures Kali mit einem Gemische aus 5 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. Hermbstädt und Kemler stellten jedoch bloß aus Essigsäure und Alkohol Essignaphtha dar. 1784 wandte Fiedler das essigsaure Bleioryd, worauf bereits Scheele hingedeutet hatte, zur Vereitung der Essignaphtha an. Bucholz 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 Naphtha, aber immer sehr wenig, während ein kleiner Zusatz von Schwefelsäure die Essignaphthabildung sehr merklich befördert.

Nach der Vorschrift unserer Pharmakopöe werden 12 Unzen gelind ausgetrocknetes essigsaures Natron in einer Retorte mit einem Gemische aus 10 Unzen Alkohol und 6 Unzen Schwefelsäure übergossen. Die Menge der Schwefelsäure wäre aber nicht hinreichend, um ein völlig wasserleeres essigsaures Natron zu zersetzen, welches 7,15 erfordern würde, daher bei Anwendung eines solchen essigsauren Natrons $7\frac{1}{2}$ Unze Schwefelsäure genommen werden müßten; ein gewöhnliches krystallisirtes essigsaures Natron würde dagegen nicht mehr als $4\frac{1}{2}$ Unze erfordern. Wenn nun das essigsaure Natron nur bei gelinder Wärme ausgetrocknet werden soll, auch bei einer etwas größeren Hitze leicht Essigsäure verjagt wird, demnach nicht ein völlig wasserleeres Salz angewandt wird, so werden die vorgeschriebenen 6 Unzen Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. wohl ausreichend seyn; bei großer Trockenheit des Salzes müßte diese aber vergrößert werden. Immer aber hat man dahin zu sehen, daß etwas mehr Schwefelsäure in der Mischung vorhanden, als zur Zersetzung des essigsauren Salzes erforderlich ist. 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 Essignaphtha, Weingeist, Wasser, und gewöhnlich aus freier Essigsäure, oder schwefliger Säure oder Schwefelsäure; man schüttet daher nach Befinden 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 essigsauren Kalis (aus Kali und destillirtem Essig eben bereitet), bis sich der Aether abscheidet, und rectificirt es bei gelinder Wärme über gebrannte Magnesia und Kohlenpulver. Der Rückstand von der Destillation ist schwefelsaures Natron mit freier Schwefelsäure und Essigsäure.

Mit Nutzen kann man sich auch des Bleizuckers bedienen zur Bereitung der Essignaphtha. Es werden hierzu 16 Th. trocknes essigsaures 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 Naphtha aufgelöst enthalten.

Die Essignaphtha 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. Ihr spec. Gew. ist 0,885 bis 0,895. Sie ist ziemlich flüchtig, verdunstet ohne Rückstand zu hinterlassen und kommt bei dem gewöhnlichen Luftdrucke bei 56° R. zum Sieden. Bei dem Verdunsten bringt sie eine starke Kälte hervor. Sie brennt unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs nach Essigsäure, mit einer blaugelben Flamme, welche Ruß absetzt, und hinterläßt dann einen säuerlichen Rückstand. In 7 Theilen Wasser löst sie sich auf, und mit dem Alkohol verbindet sie sich in allen Verhältnissen. Mit Salpetersäure destillirt liefert sie Salpeterminaphtha und Essigsäure. Gegen ätherische Oele, Harze u. s. w. verhält sie sich wie der Aether. Durch die ägenden und kohlenfauren Alkalien wird sie zerlegt, essigsaure 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. Die Essignaphtha ist $C^4H^{10}O + C^4H^6O^2$, oder $C^4H^{10}O + \bar{A}$, oder $2C^2H^4 + \bar{A} + \bar{H} = 1111,333$, d. h. aus 1 At. Aether und 1 At. Essigsäure 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, oder aus 32,00 Kohlenwasserstoff; 57,88 Essigsäure und 10,12 Wasser.

Eine gute Essignaphtha muß weder sulphurisch noch nach Aether riechen, welches dann der Fall seyn kann, wenn man zu wenig von dem essig-

sauren Salze angewandt hätte. Sie muß Lackmuspapier nicht röthen, auch selbst in langer Zeit nicht sauer werden. In weniger als 7 Theilen Wasser muß sie nicht aufgelöst, oder mit einem gleichen Volum Wasser geschüttelt, das übrige nicht bedeutend vermindert werden. Wassergehalt wird durch das Zerfließen des hineingeschütteten kohlen-sauren Kalis angezeigt. An der Luft muß sie schnell verdunsten, ohne Rückstand zu hinterlassen. Angezündet muß die Essignaphtha ohne Rückstand verbrennen, wobei sie 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 die Essignaphtha, die einige Zeit gebrannt hat, jetzt stark sauer reagirt.

Mit Wasser und essigsaurem Baryt versetzt darf die Essignaphtha nicht getrübt werden, sonst enthält sie schweflige Säure oder Schwefelsäure, was durch zugegröpfelte Salpetersäure entschieden wird. Wenn ein mit salzsauren Salzen verunreinigtes essigsaures Salz angewandt worden seyn sollte, so kann die Naphtha auch Salzsäure enthalten, worauf mit salpetersaurer Silberauflösung geprüft wird. Bei der Bereitung der Naphtha aus dem Melezucker wäre bei unreinlicher Verfahrungsweise eine Beimischung dieses schädlichen Metalles möglich, welches sich durch die dunkle Farbe, die der Essignaphtha durch Schwefelwasserstoffwasser ertheilt wird, verräth.

Alumen ustum. Gebrannter Alaun.

(*Sulphas aluminico-kalicus.*)

Roher Alaun werde in einem weiten Schmelztiegel, oder in einem irdenen nicht glasirten hinreichend geräumigen Topfe gebrannt, bis er fast ganz in eine leichte schwammige Masse übergeht, welche von der festen Masse abgetrennt an einem trocknen Orte aufbewahrt werde.

Er sey farblos und zum größten Theile in Wasser auflöslich.

Wenn der krystallisirte rohe Alaun in die Hitze kommt, so zerfließt er anfangs in seinem Krystallisationswasser, 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 oder Ziegel 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 Ka-

lis Schwefelverbindungen, aus welchen der Schwefel wegbrennt, so daß fast nichts als Alaunerde erhalten wird, indem das Aluminium statt des Schwefels wieder Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aber auch durch ein zu starkes anhaltendes Glühen kann nach *Du Menil* das Präparat leiden, indem ein Theil Schwefelsäure sich verflüchtigt. *Du Menil* hat daher vorgeschlagen, den kristallisirten Alaun möglichst fein pulverisirt in dünnen Lagen in der Nähe des Ofens einige Tage der Wärme auszusetzen. Der Alaun wird dadurch um 40 Procent leichter und entspricht allen Forderungen, die man an dieses Präparat macht. *Seiger* hat sich aber durch direct angestellte Versuche von dem Ungrunde dieser Behauptung überzeugt, da die Schwefelsäure erst in der Weißglühhitze entweicht. Wenn also auch ein frisch gebrannter Alaun völlig geschmacklos und unauflöslich in Wasser ist, so ist der Grund hiervon nicht in der verflüchtigten Schwefelsäure zu suchen, sondern in der durch die Hitze stark vermehrten Cohäsion der Theile. Wirft man den frisch gebrannten Alaun in Wasser, so umgiebt die dichte Masse desselben die Theilchen und verhindert gleichsam das Auseinandertreten derselben, während beim Liegen des Alauns an der Luft das in letzterer gelöste Wasser mehr allmählig und feiner zertheilt auf die Theilchen einwirkt, diese mehr auseinander treten, und der Alaun jetzt Geschmack und Löslichkeit erhält. Zeigt sich demnach der schon vor längerer Zeit bereitete gebrannte Alaun in Wasser unauflöslich, so ist er verwerflich; ein geringer Rückstand wird sich jedoch leicht zeigen, indem bei dem starken Glühen des Alauns wirklich etwas schwefeligsäures Gas und Sauerstoffgas entweicht und hierdurch eine basisch schwefelsaure Thonerde zurückbleibt.

Der gebrannte Alaun bildet eine weiße, leichte, schwammige, etwas bernsteinartige Masse, die an einem trocknen Orte aufbewahrt werden muß. Er ist $\text{K}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{A}}\ddot{\text{S}} = 3236,910$, und enthält in 100 Th. 33,71 schwefelsäures Kali und 66,29 schwefelsaure Thonerde, oder 18,23 Kali, 19,84 Thonerde und 61,93 Schwefelsäure.

Ammoniacum depuratum. Gereinigtes Ammoniacum.

Auserlesenes Ammoniacum werde bei kalter Witterung durch Reiben in Pulver gebracht, welches von den anhängenden Unreinigkeiten mittelst eines Haarsiebes abgefondert werden muß. Bewahre es in Papier eingewickelt an einem nicht zu warmen Orte auf.

Auf dieselbe Weise müssen bereitet werden:

Asa foetida depurata. Gereinigter Stinkasand.

Galbanum depuratum. Gereinigtes Galbanum. Mutterharz.

Sagapenum depuratum. Gereinigtes Sagapenum.

Der Zweck dieser mechanischen Operation ist allein, die Schleimharze von den mechanisch anhängenden Unreinigkeiten zu befreien, welches sich nur in der Kälte bewirken läßt. Das Ammoniacum wird schon bei niedrigen Kältegraden so spröde, daß es sich gut zu Pulver zerreiben läßt. Der Stinkasand, das Galbanum und Sagapenum erfordern wenigstens eine Temperatur von -10° R. Man muß zu diesem Ende die Schleimharze in möglichst kleine Stücke gebracht der Kälte einige Zeit aussetzen, auch während des Pulverisirens das Stoßen vermeiden, wodurch die Temperatur erhöht und das Zusammenbacken der Substanzen befördert wird. Das nicht Durchgeseibte wird von neuem der Kälte ausgesetzt, und dieses so lange wiederholt, bis das Rückständige größtentheils aus Unreinigkeiten besteht und daher weggeworfen wird. Das bereitete Pulver wird reinlich in Papierfüten eingewickelt, die zum jedesmaligen Einfassen dienen, und an einem nicht zu warmen, jedoch auch nicht feuchten Orte aufbewahrt, damit eines-theils das Pulver nicht wieder zusammenfließe, auch nicht die riechenden Theile verloren gehen, andernteils dasselbe nicht mit Schimmel sich bedecke.

Ammonium carbonicum depuratum. Gereinigtes kohlen-saures Ammoniak.

(Alcali volatile depuratum. Gereinigtes flüchtiges Laugensalz. Carbonas ammonicus depuratus.)

Das rohe kohlen-saure Ammoniak werde in einer mit weitem Halse versehenen gläsernen Retorte, nach Anfügung einer Vorlage, die gut abgekühlt werden muß, sublimirt. Dann bewahre das Herausgenommene in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey durch diese Reinigung gänzlich vom Bleie befreit.

H. Davy, welcher die feuerfesten Alkalien reducirt und gefunden hatte, daß sie aus einer metallischen Basis und Sauerstoff bestehen, versuchte auch das Ammoniak auf ähnliche Weise zu zerlegen. Er glaubte anfangs auch wirklich gefunden zu haben, daß, wenn flüchtiges Alkali auf gewöhnliche Art durch elektrische Schläge zerlegt werde, es eine Quantität Sauerstoff abgäbe, die er gegen 10 Theile vom Gewicht des Ammoniaks schätzte. Aber durch die genauesten Versuche haben Henry und A. Berthollet bewiesen, daß wasserfreies Ammoniakgas bei dieser Zersetzung nur Wasserstoffgas und Stickstoffgas geben, und daß das Gewicht dieser Gase demjenigen des zerlegten Ammoniakgases völlig entspricht.

Berzelius fand, als er, wie bei Zersetzung des Kalis durch eine schwache elektrische Säule, Quecksilber als negativen Leiter anwandte, daß sich beim Ammoniak ebenfalls ein metallischer Körper am Quecksilber absetzte, welches durch gleichartige Versuche von Seebeck, Trommsdorff u. m. A. bestätigt wurde. Das Verfahren ist folgendes. Man legt

ein wenig Quecksilber auf den Boden einer offenen gläsernen Schale, eines Uhrgläschens, und führt darein einen Draht von Eisen oder Platin vom negativen Pol der Säule; auf dieses Quecksilber wird concentrirtes äzendes Ammoniak gegossen, worin ein mit dem positiven Pole der Säule verbundener Platindraht so eingefest wird, daß er eine Linie vom Quecksilber absteht. Im ersten Augenblick giebt bloß der + Draht Gas, aber bald fangen Gasblasen an sich auch vom Quecksilber zu entwickeln, dieses schwillt auf, wird dick wie Butter, erhält eine silberweiße Farbe, und wird zu einem 5—6 mal größeren Volum erweitert. Dieses jezt nicht mehr stüssige Amalgam verwandelt sich beim Herausnehmen schnell, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, in Ammoniak, wobei das Quecksilber sein ursprüngliches Volum wieder einnimmt. Diese Erscheinung scheint auf analoge Weise erklärt werden zu müssen, wie die unter gleichen Umständen statthabende Zersetzung der feuerfesten Alkalien, und es muß also ein metallischer Körper mit dem Quecksilber verbunden seyn. Dieses Metall nennen wir Ammonium.

Wenn man ein Stück Salmiak nimmt, ein Loch darin ausgräbt, dieses Loch mit ein wenig Wasser anfeuchtet, und eine Kugel von Quecksilber hineinlegt, die durch einen Draht von Platin mit dem negativen Pole der Säule verbunden wird, während man vom entgegengesetzten Pole einen Platindraht in den feuchten Salmiak hineinsüßet, und diesen dem Quecksilber so nahe bringt, als es, ohne es zu berühren, nur möglich ist, so schwillt die Quecksilberkugel dermaßen an, daß sie allmählig das ganze Loch füllt, und endlich hoch darüber hervorragt, und man kann auf diese Art das Ammoniumamalgam in größerer Quantität trocken erhalten.

Ohne Hülfe des Quecksilbers wird das Ammoniak nur in Wasserstoffgas und Stickstoffgas zerlegt, und das Ammoniummetall hat eben so wenig für sich allein, als in Verbindung mit einem andern Metalle, als Quecksilber, dargestellt werden können; und das Amalgam, welches durch die Einwirkung der Electricität erhalten wird, dauert so wenige Augenblicke, nachdem es aus der Kette der Säule genommen ist, daß keine genügenden Versuche damit vorgenommen werden können. Dieses Amalgam ist bleigrau, krystallinisch, leichter als Wasser, und wird auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wenn es recht viel Ammonium enthält, mit Hitze und Dampf zersetzt; es entwickelt, während seiner Verwandlung in Alkali, Wasserstoffgas, und das wieder hergestellte Ammoniak löst sich in der Flüssigkeit auf.

Es giebt zwei Arten, diese Erscheinungen zu erklären:

1) Analog den Zersetzungen der festen Alkalien läßt sich vermuthen, daß der mit dem Quecksilber verbundene Körper, das Ammonium, ein aus Wasserstoff und dem muthmaßlichen Radicale des Stickstoffs, Nitricum (der Stickstoff als zusammengesetzt aus Nitricum und Sauerstoff betrachtet, siehe die Einleitung), zusammengesetztes Metall sey, und daß, wenn Ammonium zu Ammoniak oxydirt wird, es sich mit so viel Sauerstoff verbindet, als nöthig ist, um das Nitricum in Stickstoff zu verwandeln, so daß, wenn

das Ammonium bei der Berührung mit Wasser zerlegt wird, der Sauerstoff des Wassers das Nitricum in Stickstoff verwandelt (eben so wie er das Kalium in Kali, das Natrium in Natron u. s. w. verwandelt), der andere Bestandtheil des Wassers aber, der Wasserstoff, in Freiheit gesetzt wird. In diesem Falle wäre das Ammoniak aus 55,4 metallischem Ammonium und 46,6 Sauerstoff, und das Ammonium aus 32,56 Wasserstoff und 67,44 Nitricum zusammengesetzt. Berzelius, der diese Ansicht zuerst aufstellte, erinnert aber dagegen selbst, daß die präsumtive Zusammensetzung des Stickstoffs aus Nitricum und Sauerstoff nur auf Berechnungen aus der Lehre von den chemischen Proportionen beruhe, und daß es bis hierher nicht gelungen sey, den Stickstoff zu zerlegen oder Sauerstoff daraus zu ziehen. Doch ist diese Ansicht unlängst von Duflos (Brandes's Arch. XXI. 2. 1827. S. 122.) wieder vertheidigt worden, und es folgt wenigstens aus diesem lehrreichen Aufsatze, daß alle Erscheinungen auch unter dieser Voraussetzung erklärt werden können.

2) Gay-Lussac und Thénard erklärten bei den ersten Reductionsversuchen mit den Alkalien den Verlauf auf die Weise, daß nicht das Alkali reducirt, sondern daß ein Antheil Wasser zerlegt würde, dessen Sauerstoff an dem positiven Leiter entweiche, während der Wasserstoff sich an dem negativen Leiter mit dem Alkali verbinde und damit das Metall bilde. Sie überzeugten sich zwar später, daß für das Kali und Natron diese Erklärung nicht die richtige seyn könne, für die Metallisation des Ammoniaks scheint sie es aber zu seyn, daß nämlich, wenn das Quecksilber amalgamirt wird, es sich mit Ammoniakgas und Wasserstoffgas verbinde. Dieses Amalgam möchte demnach anzusehen seyn als ein metallartiger Körper, zusammengesetzt aus Quecksilber und aus Stickstoff mit mehr Wasserstoff, wie im Ammoniak, welcher aus dem durch die elektrische Säule zerlegten Wasser ausgeschieden, sich auf der negativen Seite mit dem Ammoniak verbindet, wogegen der Sauerstoff des Wassers am positiven Pole ausgeschieden wird. Das Ammoniak nimmt dabei noch $\frac{1}{2}$ so viel Wasserstoff auf, als es zuvor enthielt, und wird dadurch in einen mit metallischen Eigenschaften begabten Körper verwandelt. Diese Vorstellung hat zwar keine directe Analogie mit der Erklärung von der Reduction der feuerfesten Alkalien in Berührung mit dem Quecksilber, aber sie wird durch Versuche mehr unterstützt. Wenn man eine Quantität des Ammoniumamalgams in eine Barometeröhre aufsteigen läßt, so wird es im luftleeren Raume zerlegt in Ammoniakgas und Wasserstoffgas, und zwar in einem solchen Verhältnisse, daß man das Ammonium aus 1 Volum Stickstoffgas und 4 Volum Wasserstoffgas zusammengesetzt ansehen kann. Eine dem Quecksilberamalgam nicht unähnliche Verbindung scheint von Kupferfeilspähnen gebildet werden zu können. Werden nämlich Kupferfeilspähne in reinem sauerstofffreiem Ammoniakgas erhitzt, so absorbiren sie dieses Gas (oder vielleicht die Bestandtheile dieses Gases in dem veränderten Verhältnisse), und nehmen eine helle Farbe an, ohne den Metallglanz zu verlieren; an der Luft wird diese Verbindung

schnell in blaues Kupferammoniat verwandelt, wobei sie Sauerstoff und Stickstoff aufnimmt.

Kalium und Natrium werden bei der Berührung mit Wasser durch den Sauerstoff desselben oxydirt, und Wasserstoffgas, der zweite Bestandtheil des Wassers, wird dabei entwickelt. Ammonium wird unter gleicher Gasentwicklung durch Wasser in Ammoniat verwandelt, aber das Wasserstoffgas rührt nun nach dieser zweiten Ansicht nicht vom Wasser, sondern von der metallartigen Substanz her, aus Ammoniat und Wasserstoff bestehend, wogegen jene metallischen Stoffe die Radicale des Kalis und Natrons sind. Das Ammonium wäre hiernach zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Stickstoff ($N = 177,036$) und 4 Doppelat. Wasserstoff ($H = 49,918$), erhält also die Zahl $NH^4 = 226,954$, und besteht hieraus berechnet aus 78 Stickstoff und 22 Wasserstoff. Das Ammoniat ist zusammengesetzt aus 1 Doppelat. Stickstoff und 3 Doppelat. Wasserstoff, erhält die Zahl $NH^3 = 214,474$, und besteht hieraus berechnet aus 82,08 Stickstoff und 17,92 Wasserstoff.

Das Ammoniat giebt, wie die andern Alkalien, mit den Säuren eigene, vollkommen neutrale Salze, welche immer eine Portion Wasser enthalten, dessen Wasserstoffgas gerade so viel beträgt, als nöthig ist, um das Ammoniat in Ammonium zu verwandeln, so daß ein neutrales Ammoniatfals mit einer Sauerstoffsäure, z. B. schwefelsaures Ammoniat, auch als ein Haloidfals betrachtet werden kann (vergl. die Einleitung: Von den Salzen). Dieses Wasser kann nicht ohne Zersetzung des Salzes abgeschieden werden. Die Ammoniatfals geben ferner mit einem fixen Alkali oder einer solchen Erde behandelt den eigenthümlichen Geruch des Ammoniafs aus, oder, wenn die Menge desselben zu geringe ist, so entwickeln sie um eine mit Chlornasserstoffsäure, Essigsäure oder Salpetersäure befeuchtete Glasröhre einen Rauch, oder sie ertheilen, in salpetersäure Quecksilberoxydulauflösung geleitet, derselben eine schwarze Farbe. Sie sind im Allgemeinen in Wasser löslich und krystallisirbar; sie werden alle bei einer mäßigen Rothglühitze verflüchtigt, und wenn ihre Säure fix ist, wie die Vorsäure oder Phosphorsäure, so wird reines Ammoniat entwickelt. Sehr oft wird aber auch das Ammoniat auf solche Weise zerlegt, daß der Wasserstoff desselben die Säure entweder zu einem niedrigeren Oxyde oder ganz und gar reducirt, wobei Wasser und Stickstoff entwickelt werden. Viele Ammoniatfals verlieren beim Abdampfen ihrer Auflösungen Ammoniat, werden sauer, und müssen daher wieder neutralisirt werden. Wenn sie in eine Auflösung von Chlorplatin gebracht werden, so fällt ein gelber Niederschlag zu Boden. Sie sind sehr geneigt, Doppelsalze zu bilden.

Von diesen Ammoniatfalsen sind mehrere officinell, und zu diesen gehört auch das kohlen-saure Ammoniat, dessen Gewinnungsweise in Fabriken bereits im 1. Theile S. 61. beschrieben worden ist. Aus der in England üblichen Bereitungsweise dieses Salzes ging es auch hervor, daß dasselbe leihaltig vorkommen könne, und auch wirklich vorkomme, daher denn die

Nothwendigkeit, ein solches unreines kohlenfaures Ammoniak durch eine neue Sublimation vom Bleie zu befreien, wobei die dort angegebenen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind.

Das Ammoniak kann sich mit der Kohlen Säure in verschiedenen Verhältnissen verbinden, und bildet a) Einfach kohlenfaures Ammoniak. Dieses wird gebildet, wenn trocknes kohlenfaures Gas mit trockenem Ammoniakgase zusammengebracht wird, wobei 1 Vol. (= 1 At.) kohlenfaures Gas 2 Vol. (= 1 At.) Ammoniakgas aufnimmt, wenn auch ein großer Ueberschuß des ersteren vorhanden seyn sollte. Dieses Salz ist also $\text{NH}^3\text{C} = 490,911$, und besteht hieraus berechnet aus 43,69 Ammoniak und 56,31 Kohlen Säure. Sind aber diese Gase feucht, so wird eins der beiden folgenden Salze gebildet. b) Aderthalb kohlenfaures Ammoniak; dies ist das officinelle Salz, nämlich $(\text{NH}^3)^2\text{C}^2 + 2\text{H}$; und c) Doppelt oder zweifach kohlenfaures Ammoniak. Dieses entsteht, wenn das gewöhnliche kohlenfaure Ammoniak einige Zeit lang in unvollkommen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, wobei die Hälfte der Basis verdunstet, und ein geruchloses, in kaltem Wasser minder leichtlösliches Salz zurückbleibt; auch kann man dasselbe erhalten, wenn man eine gesättigte Auflösung des gewöhnlichen Salzes mit kohlenfaurem Gase schwängert. Es löst sich in 8 Th. kalten Wassers auf, und kann zum Krystallisiren gebracht werden, wenn man es in einer verforkten Flasche mit weniger Wasser, als zu dessen kalter Auflösung erforderlich ist, erwärmt. Es löst sich dann auf und krystallisirt beim Erkalten. Es schmeckt nicht alkalisch und reagirt kaum merklich wie Alkali. Erhitzt man die wäßrige Lösung, so verflüchtigt sich erst ein Theil der Kohlen Säure, und dann das zurückbleibende basische Salz. Dieses Salz kann nicht ohne Wasser bestehen, und der Sauerstoff desselben beträgt die Hälfte vom Sauerstoffe der Kohlen Säure, wogegen sich in dem anderthalb kohlenfauren Salze der Sauerstoff des Wassers zu dem der Kohlen Säure wie 2:3 verhält. Das zweifach kohlenfaure Ammoniak, aus 1 At. Ammoniak, 2 At. Kohlen Säure und 2 At. Wasser, $\text{NH}^3\text{C}^2 + 2\text{H} = 992,306$, enthält in 100 Th. 21,60 Ammoniak, 55,73 Kohlen Säure und 22,67 Wasser.

Schon früher hatte Davy (Klaproth's chemisches Wörterbuch, Suppl. Bd. II. S. 621.) bemerkt, daß das Verhältniß der Bestandtheile im kohlenfauren Ammoniak nicht beständig sey, daß es vielmehr von 20 bis 50 Theilen Alkali in 100 Theilen Salz variire. War die Temperatur, bei welcher das Salz gebildet wurde, niedrig, so waren die Kohlen Säure und das Wasser in reichlicher Menge vorhanden; war die Temperatur hingegen hoch, so war die Menge des Alkalis größer. Auch Th. Martius (Buchn. Neper. XV. S. 74. und Brandes's Archiv IX. S. 136.) hat auf die Verschiedenheit des im Handel vorkommenden kohlenfauren Ammoniak's aufmerksam gemacht, und die Meinung ausgesprochen, daß dasselbe selten ein reines einfach kohlenfaures Salz sey (Carbonas ammonicus), sondern ent-

weber ganz oder doch zum Theil aus dem zweifach kohlensauren Salze (Bicarbonas ammonicus) bestehe. Herr E. Dingler (Zitronsd. N. J. VIII. 1. S. 256.) hat nun zwar einige Versuche bekannt gemacht, nach welchen das Vorkommen eines Bicarbonats in einer festen derben Masse für unmöglich erklärt wird, da einfach kohlensaures Ammoniak selbst in Kohlendioxidgas eingeschlossen nichts von demselben absorbirte, so daß alles im Handel vorkommende kohlensaure Ammoniak für einfach kohlensaures Salz, aus 44 Ammoniak und 56 Kohlendioxid bestehend, genommen werden könne; indessen erklärt sich der Erfolg der Versuche dadurch, daß die notwendige Bedingung zum Gelingen, das Wasser, fehlte, und das angegebene Verhältniß der Bestandtheile gilt nur für das durch Zusammenpressen des Ammoniak- und des kohlensauren Gases im völlig trocknen Zustande gebildete Salz, welches durch Wasser zerlegt und in anderthalb kohlensaures Ammoniak verwandelt wird. Auch wissen wir, daß dem in England bereiteten Ammoniak, welches sich durch seine große Festigkeit auszeichnet, der starke Zusammenhang seiner Krystalle durch künstliche Behandlung gerade auf Kosten seines Ammoniakgehalts ertheilt wird, daß es nur 25 Procent Ammoniak enthält, die übrigen 75 Procent aber Kohlendioxid und Wasser sind, so daß dieses Salz beinahe Bicarbonat ist. Dieser bedeutende Zusatz wird dem gewöhnlichen kohlensauren Ammoniak dadurch ertheilt, daß man das lockere Sublimat mit durch Kohlendioxid gesättigtem Wasser anfeuchtet, nachdem man es zuvor in starke, weite und weitmündige Flaschen geschüttet hat. Nach einigen Minuten drückt man es mittelst einer Mörsereule 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.

Gempt (Brandes's Archiv XI. 3. S. 355.) hat diesen Gegenstand einer nochmaligen Prüfung unterworfen, und Martius's Angabe vollkommen bestätigt gefunden, wobei sich zugleich ergab, daß das in durchaus gleichförmigen, schweren, derben Massen im Handel vorkommende Salz mit dem nach der vorigen preussischen Pharmakopöe bereiteten völlig übereinstimmt, daß es aber über 12 Proc. Ammoniak zu wenig enthalte, um als reines Carbonat betrachtet werden zu können, indem die Berechnung der Versuche nur 31,46 Proc. ergab (daß es die geforderten 43,79 Proc. nicht enthalten konnte, geht aus dem Obigen hervor). Eine andere Sorte kohlensauren Ammoniaks, die geprüft wurde, von geringerer Härte, deutlich abwechselnd weißere, gleichsam pulverige, und dann mehr feste etwas durchscheinende Lagen zeigend, war in sich von verschiedenem Ammoniakgehalt, nämlich die festeren Stücke zeigten 26,97, die pulverigen Stücke 23,76 Proc. Ammoniak.

Nach Ure besteht das Carbonat des Handels aus 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlendioxid und 15 Wasser.

Das officinelle kohlensaure Ammoniak bildet ein völlig weißes, vollkommen trocknes Salz, das gemeinlich in Massen vorkommt, die ein feineres

Krystallinisches Gefüge haben und sehr hart sind, an der Luft aber eßtoresciren und zerfallen. Es ist, wie erwähnt, $(\text{NH}^3)^2\text{Ü}^3 + 2\text{H} = 1485,217$, und enthält nach der Rechnung in 100 Th.: Ammoniak 28,92, Kohlen Säure 55,91, 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-liches 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 seyn muß, sonst enthält es Salmiak; salzsaures Kali und Natron bleiben schon bei dem Verflüchtigen zurück. Schwefelsaure Salze werden durch den Niederschlag angezeigt, welcher in der mit Salzsäure saturirten Ammoniaklösung 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.

**** Ammonium carbonicum pyro-oleosum. Brenzlich-öliges kohlen saures Ammoniak.**

(Sal volatile Cornu Cervi. Flüchtig-tes Hirschhornsalz.)

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 flüchtig-tes Hirschhornsalz erhielt.

Am vortheilhaftesten wendet man zu der trocknen Destillation eine eis-ferne tubulirte Retorte an, welche man mit thierischen Theilen, als Hufen von Pferden, Kühen, Schafen, Hörner, Knochen u. s. w. bis zum vierten Theile anfüllt, und hierauf den Tubulus mit einem aus gestoßenen Schmelztiegelsherben oder Sand und Volus gefertigten Teige völlig luftdicht verschreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverbirirofen 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 Vereitung 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 überliechenden empyreumatischen Oele über. Es entbinden sich Gasarten, welche viel empyreumatisches Del in Dunstform mit sich fortführen, und dadurch nicht nur den sehr ekelhaften Geruch, sondern auch einen beträchtlichen Verlust an Del veranlassen. Größtentheils kann man dies verhindern, wenn man die gasförmigen Flüssigkeiten durch Wasser streichen läßt, in welchem das meiste Del sich abkühlt, und in tropfbar flüssiger Form über dem Wasser schwimmt. Oft entweicht auch eine nicht unbedeutliche 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 Del ist das Oleum animale foetidum. Das im obern Theile der Vorlage angestrogene Salz enthält noch zuviel empyreumatisches Del beigemischt, und muß mit der doppelten Menge trockenem weißen Bolus, dessen Thonerde das Del mechanisch bindet, zurückhält und nur den ätherischen Theil desselben entläßt, gemengt, und einer nochmaligen Sublimation im Sandbade unterworfen werden, wozu man sonst, doch weniger paflich, das Salz mit gleichen Theilen Kreide zu mengen pflęgte. Das jetzt gewonnene Sublimat wird in einem gut verstopften und mit Blase verbundenen Gefäße aufbewahrt. 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 nur selten und gleichsam ausnahmsweise 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 nun Am-

moniak, wie wir gesehen haben, 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 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 thierischer Stoffe aus dem Kohlenstoffe, Stickstoffe und Wasserstoffe bald mehr bald weniger Blausäure, welche sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit findet.

Das flüchtige Hirschhornsalz sieht gelblichweiß aus, riecht 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.

Das hier gewonnene brenzlich-ölige kohlen-saure Ammoniak ist von dem reinen kohlen-sauren Ammoniak nur durch den Gehalt an ätherischem brenzlichem thierischem 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.

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 zerlegt werden, zu vermeiden hat.

Ammonium muriaticum depuratum. Gereinigtes salzsaures Ammoniak.

(Sal Ammoniacum depuratum. Gereinigter Salmiak. Hydrochloras ammonicus depuratus. [Chloretum Ammonii.].)

Das rohe salzsaure Ammoniak werde in einer hinreichenden Menge warmen Wassers aufgelöst. Das Aufgelöste werde filtrirt, und verdampfe in einem gläsernen oder porzellanenen Gefäße über mäßigem Feuer. Dann werde es zur Krystallisation bei Seite gestellt, und diese Operation werde so lange wiederholt, als weiße Krystalle entstehen. Die gut getrockneten Krystalle werden aufbewahrt.

Man sehe darauf, daß sie nicht mit Zinn verunreinigt seyen, was durch schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, und durch die

Auflösung des Präcipitats in schwefelwasserstoffiger Ammoniakflüssigkeit zu erkennen ist.

Die Auflösung des rohen sublimirten Salmiaks geschieht nicht allein, um die etwanigen mechanisch beigemengten Unreinigkeiten abzuschneiden, sondern auch, weil der Salmiak in kleinen Krystallen ausgeschieden sich viel bequemer zerreiben läßt, als der sublimirte, welcher einer gewissen bereits im ersten Theile S. 66. erwähnten Elasticität halber, vermöge welcher die Theilchen unter der Keule ausweichen, schwer zu pulvern ist. Man bringt 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. Die Auflösung wird dann heiß filtrirt, und zum Erkalten hingestellt, worauf der größte Theil des aufgelösten Salzes in Krystallen anschießt. Die davon abgegossene Lauge wird wieder zum Kochen erhitzt, abermals so viel Salmiak aufgelöst, als sich in der Hitze aufzulösen vermag, und wie vorhin verfahren. Die letzte Lauge raucht man zur Trockne ab, und hebt den Rückstand als unreinen Salmiak zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit auf.

Die Bestandtheile dieses Salzes, Ammoniak und Salzsäure, wurden erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von Boyle entdeckt, der es aus Harngeist und Salzsäure zusammensetzen lehrte. Um die Zusammensetzung dieses Salzes nach Berzelius's 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 (siehe Ammonium carbonicum depuratum), und daß folglich ein solches Salz, ähnlich wie die aus wirklichen einfachen Metallen, aus dem zusammengesetzten Metalle Ammonium und einem Salzbildner besteht (siehe die Einleitung). Ein Volum gasförmige Chlornwasserstoffsäure 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 Wasserstoff zusammengesetzten Metall) besteht, und hiernach Chlorammonium genannt werden muß. Das Verhältniß zwischen dem Ammoniak und dem Wasserstoff der Chlornwasserstoffsäure ist von der Art, daß daraus Ammonium entsteht. Das Chlornwasserstoffgas enthält nämlich sein halbes Volum Wasserstoffgas, und das Ammoniakgas enthält $1\frac{1}{2}$ mal sein Volum Wasserstoffgas, d. h. 3mal so viel als das saure Gas. Um aber Ammoniak in Ammonium umzuwandeln, muß ersteres den dritten Theil von dem Wasserstoffgas, welches es schon enthält, noch in sich aufnehmen, und dieser wird ihm gerade durch das Chlornwasserstoffgas dargereicht; das Ammoniak wird dadurch zu metallartigem Ammonium, welches sich nun mit dem Chlor von dem zersehten Chlornwasserstoffgas zu Chlorammonium verbindet. Dadurch ist erklärlich, daß Ammoniak sich zwar mit Chlornwasserstoff, 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; ersteres bleibt gasförmig, letzteres bildet mit dem Chlor den Salmiak. Das Verhältniß der beiden Bestandtheile des Ammoniaks — Stickstoff und Wasserstoff — wird nämlich dahin ungeändert, daß der Gehalt an Wasserstoff um ein Drittel vermehrt (Ammonium), und eben dadurch der vorher gebunden gewesene Stickstoff frei wird. Dieses geht aus folgenden 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 kohlenfauren 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 flüchtiges Alkali, aber nicht durch Oxydation einer metallischen Basis, wie bei dem Kali und Natron, sondern dadurch, daß $\frac{1}{2}$ 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 zerlegt 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 Chlorwasserstoffsäurem Gase und Ammoniakgas gebildet, die sich unter Wärmeentwicklung zu Salmiak

verdichten. Als salzsaures Salz betrachtet ist der Salmiak $\text{NH}^3 + \text{ClH} = 669,603$, und besteht hiernach aus 32,03 Ammoniak und 67,97 Salzsaure; als Chlorammonium ist er $\text{NH}^3 \text{Cl} = 669,603$, und besteht dann aus 33,82 Ammonium und 66,18 Chlor.

Der käufliche krystallisirte Salmiak ist nicht als rein zu betrachten, sondern häufig durch schwefelsaures Natron, von der Bereitung herrührend, (1. Th. S. 61.), verunreinigt, was bei dem sublimirten nicht eintreffen kann, daher dieser zum Auflösen und Krystallisiren anzuwenden ist. Ein guter Salmiak muß trocken und völlig neutral seyn, 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 (Schwerspath) Glaubersalz oder Bittersalz an. Der Salmiak kann aber auch mit schwefelsaurem Ammoniak verunreinigt seyn 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 Eisen, welches vom Zerstoßen im eisernen Mörtel herrühren kann; und in diesem Falle wird schon der Salmiak selbst eine mehr oder weniger gelbe Farbe haben, auch wird die Auflösung desselben durch Galläpfelinctur eine schwärzliche Farbe erhalten. Sollte der Rückstand Kupfer seyn, etwa vom messingenen Mörtel 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. 1. S. 291.) 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.

Der Salmiak wird in der Medicin sowohl innerlich als äußerlich angewandt; beim innerlichen Gebrauche wird der stechende Geschmack desselben am besten durch Laktrizensaft oder Laktrizenholz verdeckt. Dabei muß man sich hüten, ihn mit firen Alkalien, Kaltwasser oder auch solchen alkalischen Salzen zusammenzubringen, die eine schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsaure enthalten, als essigsaures, weinsaures Kali, aber auch nicht mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Erd- und Mittelsalzen dieser Säuren, wie Alaun &c. Außerlich ist der Salmiak in Wasser, Essig und Weingeist aufgelöst als ein sehr wirksames Mittel bei Contusionen und Quetschungen be-

Ammonium muriaticum ferruginosum 243

währt. 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.

Ammonium muriaticum ferruginosum s. martiatum. Eisenhaltiges salzsaures Ammoniak.

(Flores Salis ammoniaci martiales. Eisenhaltige Salmiakblumen. Hydrochloras ammoniacus cum Sesquichloreto Ferri. [Chloretum Ammonii cum Sesquichloreto Ferri].)

Nimm: gereinigtes salzsaures Ammoniak acht Unzen,
oxydirte salzsaure Eisenauflösung anderthalb Unzen.

Löse sie auf in
einer hinreichenden Menge destillirten Wassers.

Das Filtrirte setze nach der Abdunstung zur Krystallisation bei Seite, und wiederhole diese Operation so lange als deutliche Krystalle erhalten werden. Sämmtliche pomeranzengelbe gesammelte und zerriebene Krystalle, die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, bewahre in einem gut verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte auf.

Es sey in drei Theilen Wasser auflösllich, ohne eine zu große Menge Bodensatz zurückzulassen.

Dieses Arzneimittel wird zuerst von Basilius Valentinus in der letzten Hälfte des 15. Jahrhunderts angeführt. Später wurde es von mehren 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 Jahr 1787 Schieler ein Verfahren beschrieb, dieses Salz dadurch zu bereiten, daß 1 Theil Salmiak in Wasser gelöst mit $\frac{1}{2}$ 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 gab Nolloff das Verfahren an, das Salz aus der wäßrigen Auflösung durch Krystallisation zu gewinnen, wodurch er ein stets gleiches Präparat darzustellen hoffte. Dieses Verfahren hat mit zweckmäßiger Abänderung unsere Pharmatopöe angenommen.

Das vorgeschriebene Verfahren ist einfach, und bedarf keiner weitern Erläuterung. Die Vorschrift zur Bereitung der oxydirten salzsauren Eisenauflösung findet man unter Liquor Ferri muriatici oxydati angegeben, und man hat nur darauf zu sehen, daß das Eisen in dieser Auflösung völlig oxydirt (doppelt Chloreisen) sey, weil sonst das Präparat nicht die gebörige Farbe zeigt. Nach dem Verdampfen schießt das Salz in schönen rubinrothen kubischen Krystallen an, die ihrer hohen Farbe ungeachtet kaum 2 Proc. Eisenchlorid enthalten, und in denen Salmiak und doppelt Chloreisen sich zu einer Doppelverbindung vereinigt haben, die aber nach dem Mengenverhältniß der beiden Salze verschieden ausfällt, nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt, und überhaupt so lose ist, daß sie durch Umkrystallisiren völlig getrennt werden kann, so daß man dadurch reinen Salmiak erhält und der geringe Eisengehalt in der Auflösung zurückbleibt. Berzelius ist daher geneigt, dieses Salz weniger für ein wirkliches Doppelsalz, als für eine gleichzeitige Krystallisation beider Salze zu halten.

Der eisenhaltige Salmiak bildet ein Pulver von orangengelber Farbe, welches safranartig riecht, stechend und zusammenziehend schmeckt, aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht, und sich in Wasser beinahe vollständig auflöst. Bleibt ein Rückstand, so enthielt die Eisenauflösung einfach Chloreisen, 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 gebildet haben, wenn bei der Verdampfung eine zu starke Hitze angewendet worden war, wobei sich Chlornwasserstoffsäure 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 Chlornwasserstoffsäure enthalten, welche mit einem mit Aetzammoniak befeuchteten Glasstabe beim Darüberhalten weiße Dämpfe (Salmiak) bildet. Mit Aetzammoniak muß es einen hinlänglichen rothbraunen Niederschlag geben. Sollte unreines kupferhaltiges Eisen zur Bereitung der Eisenauflösung angewendet worden seyn, so wird ein in die Auflösung hineingestellter 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 Ammonium muriaticum depuratum erwähnten Substanzen, die den Salmiak zersetzen würden, vermieden werden müssen.

Aqua Amygdalarum amararum. Bittermandelwasser.

Nimm: bittere Mandeln zwei Pfund.

Zu den gut zerstoßenen und durch ein Sieb durchgeschlagenen gieße allmählig unter dem Reiben hinzu

Brunnenwasser zehn Pfund,

höchst rectificirten Weingeist vier Unzen.

Laße sie in einem gut verschlossenen Gefäße zwölf Stunden hindurch stehen. Dann werden sie in eine Destillirblase geschüttet und zwei Pfund abdestillirt. Dieses trübe, mit der giftigen Blausäure sehr angeschwängerte Wasser bewahre in gut verschlossenen Flaschen vorsichtig auf.

Vier Unzen müssen, nach Hinzumischung einer hinreichenden Menge von Aetzkalilauge, dann von salzsaurer oxydirter Eisenauflösung, und endlich von Salzsäure, fünf Gran blausaures Eisen geben.

Die Destillation der Wässer geschieht im Allgemeinen in den bekannten Destillirblasen. Die Blase ist von Kupfer, muß aber stets inwendig gut verzinnt seyn. Der Helm ist am besten von reinem englischen Zinn, weil durch die flüchtigen Theile, die aus den Pflanzen mit den Wasserdämpfen zugleich mit hinübergeführt werden, eine Verunreinigung der Wässer mit Kupfer herbeigeführt werden kann. Zu vielen Destillationen ist ein zinnerner Helm und dergleichen Kühlröhre unerlässlich, daher wenigstens eine mit solcher Vorrichtung versehene Blase vorhanden seyn muß. Der Kühlapparat ist gewöhnlich ein Kühlfaß, doch kann die Abkühlung der Dämpfe auch durch andere Vorrichtungen bewirkt werden, von denen vorzüglich Temlich's Refrigerator Erwähnung verdient. (Buchn. Repert. XXIV. S. 432. und XXVI. S. 456. Vergl. hierüber ferner: Schrader's Apparat in Trommsd. N. J. I. 4. S. 266.; Fleischl in Buchn. Repert. XIV. S. 26.)

Beim Destilliren wird die Blase, die nicht nur selbst gehörig rein seyn, 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 kochende 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 absteht. Der Kühlapparat muß aber vollkommen im Stande seyn, die Dämpfe zu verdichten, und zugleich so abzutühlen, daß das Destillat nicht warm gehe. Wenn nämlich die Dämpfe

nicht vollständig im Kühlapparat erkalten, sondern noch warm in die Vorlage gelangen, welches auch bei sonst gutem Kühlapparat durch zu sehr übereilte Destillation bewirkt wird, so verderben die destillirten Wässer leicht, werden bald zähe und verlieren den Geruch. Besteht der Kühlapparat in einem Kühlfasse, und erlaubt es die Dertlichkeit, 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 abgefondert, 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 Wässer dienen sollen, müssen von untadelhafter Beschaffenheit seyn, 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.

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 vorrätzig 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 auszuziehenden 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 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 auszuziehenden Substanzen bestimmt ist, oder man leitet die heißen

Wasserdämpfe in ein zweites mit dieser Vorrichtung, wie die Blase mit einem Helme versehenes Gefäß von Holz, und dieser zweite Helm wird erst mit dem Kühlfaße in Verbindung gesetzt. (Vogel in Brandes's Archiv XXI. S. 42.; vergl. auch Firnhaber und Büchner in Brandes's Archiv VII. S. 98. und 284.)

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 Wässer dienen, und wobei das einfache destillirte Wasser in hinreichender Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Ein solcher Apparat ist der von Zeise angegebene (Beiträge zur Nuhanwendung der Wasserdämpfe 1826.). Als besonders brauchbar hat sich aber der von Veindorff in Frankfurt am Main angegebene Koch- und Destillirapparat erwiesen, wovon eine Beschreibung und Abbildung sich findet in Geiger's Magazin XI. 1825. S. 174. u. 291. und XIV. 1826. S. 390. Vergl. auch Brandes's Archiv XIV. S. 241. Zweckmäßige Veränderungen und Verbesserungen dieses Apparats von Cullenberg und Dr. R. Brandes findet man noch in den sehr lesenswerthen Abhandlungen angegeben in Brandes's Archiv XVI. S. 69.; XXI. S. 140. u. 152. Vorzüglich empfehlenswerth scheint der von Dyck (Buchn. Repert. XXIX. S. 91.) ausgeführte und beschriebene Apparat zu seyn.

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 wäfrigem Weingeiste 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 (Aquaes cohobatae) genannt.

Zur Bereitung des Bittermandelwassers werden zwei Pfund bittere Mandeln zerstoßen und durch ein Sieb geschlagen. Ohne Nachtheil kann von diesen das fette Del kalt abgepreßt werden, denn dieses kalt gepresste Del nimmt auch nicht eine Spur des in den bitteren Mandeln enthaltenen ätherischen blausäurehaltigen Oels in sich auf, sondern dieses bleibt unverfälscht bei den übrigen Bestandtheilen der Mandeln zurück, nur muß durchaus alle Wärme bei dem Abpressen vermieden werden, in welchem Falle nämlich ein blausäurehaltiges fettes Del erhalten würde. Die jetzt rückständige Mandelmasse wird mit der vorgeschriebenen Quantität Wasser und Weingeist in kleinen Zusätzen zerrieben, gemischt, und dann in einem gut verschlossenen Gefäße 12 Stunden hindurch stehen gelassen, wodurch die Flüssigkeit Zeit erhält, recht auflösend auf die Mandelsubstanz einzuwirken.

Hierauf werden aus der gut verklebten Destillirblase zwei Pfund Flüssigkeit abgezogen. Zuerst gehen die weingeistigen Theile mit dem ätherischen Oele der bittern Mandeln reich beladen, aber klar über; die nachfolgende wäsrige Flüssigkeit, gleichfalls mit ätherischem Oele beladen, verdünnt allmählig den zuerst übergegangenen Weingeist, so daß dieser nun nicht mehr alles ätherische Oel aufgelöst erhalten kann, daher wird denn das Destillat trübe, welches ohne den Gehalt an Weingeist die Menge des ätherischen Oels gar nicht erhalten könnte, sondern einen Theil desselben ausscheiden lassen würde.

Das ätherische Oel der bittern Mandeln enthält Blausäure, und diese ist als der vorzüglich wirksame Bestandtheil desselben, und demnach auch des destillirten Wassers, anzusehen, wenn gleich auch das ätherische Oel als solches nicht unberücksichtigt bleiben darf, wodurch sich diese beiden Präparate von der reinen Blausäure unterscheiden. Da jedoch die Blausäure ohne Bedenken als der vorzüglich wirksame Bestandtheil dieser Zubereitungen angesehen werden muß, so wird auch bei einer Prüfung auf die Güte des destillirten Wassers besonders der Gehalt an Blausäure zu berücksichtigen seyn, deren Menge durch die Menge des erzeugten Berlinerblaus bestimmt und angegeben wird, auf die bei Acidum hydrocyanicum erörterte Weise. Um jeder möglichen Verschiedenheit dieses Wassers, von einer etwa verschiedenen Beschaffenheit der bittern Mandeln herrührend, zu begegnen, hatte Schrader (Berl. Jahrb. XXII. S. 117.) vorgeschlagen, es aus dem ätherischen Oele der bittern Mandeln in dem Verhältnisse von einer Drachme auf anderthalb Unzen Alkohol und sechzehn und eine halbe Unze destillirtes Wasser zu mischen, und als *Aqua hydrocyanica vegetabilis* aufzubewahren.

Das Bittermandelwasser sieht etwas milchig aus, hat den bekannten Geruch der Blausäure in hohem Grade, und erfordert sowohl bei der Aufbewahrung als bei der Anwendung wegen der giftigen Blausäure Vorsicht.

Aqua aromatica. Gewürzhaftes Wasser.

Nimm: Salbeifraut acht Unzen,
 Rosmarinfräut,
 Pfeffermünzkräut,
 Lavendelblumen, von jedem vier Unzen,
 Fenchelsaamen,
 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 sey trübe, von starkem gewürzhaftem Geruche.

Dieses destillirte Wasser ersetzt die Aqua cephalica, Aqua s. Balsamum Embryonum, Kinderbalsam, Mutterkasser. 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. Stinkasandwasser.

Nimm: Stinkasand drei Drachmen,
giese

eine hinreichende Menge Brunnenwasser auf, und laß bei der Destillation sechs Unzen übergehen.

Es sey trübe.

Es enthält das Aetherische des Stinkasands, welches ihm das trübe milchige Aussehen ertheilt.

Aqua Asae foetidae composita. Zusammengesetztes Stinkasandwasser.

(Loco Aquae foetidae Pragensis. Statt des Prager stinkenden Wassers.)

Nimm: Stinkasand,

Angelicawurzel,

Kalmuswurzel, von jedem drei Drachmen.

Nachdem sie zerschnitten worden, giese auf

Brunnenwasser eine hinreichende Menge,

höchst rectificirten Weingeist drei Drachmen.

Durch Destillation ziehe sechs Unzen über. Bewahre es in gut verstopften Gefäßen.

Es ist trübe, wenigstens im Anfange.

Das eigentliche prager Stinkwasser wurde nach einer in der sächsischen Pharmacopoe enthaltenen, mit der hier bald bei Aqua foetida antihysterica folgenden beinahe übereinstimmenden, bei weitem kostspieligeren und zusammengesetzteren Vorschrift bereitet, nach welcher Galbanum, Stinkasand, russisches Bibergeil, Valeriana, Myrrhe, Campher, Galgant, Cubeben, Cascarille, Zimmtcassia blumen, Gliederblumen, Rosmarinblumen, Kamillen,

Krauseminze, Raute, Schafgarbe, der Destillation mit Wasser unterworfen wurden; indessen wird sich diese kostspielige Vorschrift wohl durch die in der Pharmacopöe gegebene ersetzen lassen. Die Wirksamkeit desselben wird durch den Gehalt an ätherischem Oele von den angewandten Substanzen bedingt.

Aqua Calcariæ. Kalkwasser.

(Aqua Calcis.)

Nimm: frisch gebrannten Kalk ein Pfund.

Allmählig gieße darauf

gemeines Wasser dreißig Pfund.

Nach beendigtem Aufkochen werde das überstehende Wasser klar abgegossen, und in gehörig verstopften Flaschen aufbewahrt.

Es sey klar, nicht mit abgekochter kohlensaurer Kalkerde.

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 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. 1 Th. Kalkhydrat löst sich nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in 6 — 700 Theilen Wasser auf, vom heißem Wasser erfordert es aber 12 — 1300 Theile, daher trübt sich auch kalt bereitetes Kalkwasser beim Aufkochen. Nachdem das Wasser ungefähr 48 Stunden lang mit dem Kalk 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 kohlensaurer 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 kohlensaures Gas in das Kalkwasser gebracht, so trübt es sich sogleich stark, und eben aus demselben Grunde wird es auch durch kohlensaure Alkalien stark gefällt, welches also Proben von der guten Beschaffenheit des Kalkwassers sind. Kocht man das Kalkwasser in einer Netorte zur Hälfte ein, und läßt es mit Ausschluß der Luft langsam erkalten, so schießt das Kalkhydrat daraus in kleinen nadel-förmigen Krystallen an. Wenn man das Kalkwasser unter der Glocke der Luftpumpe abdunstet, so krystallisirt das Kalkhydrat, wie Gay-Lussac

gefunden hat, in regelmäßigen sechsseitigen Prismen, die aus 1 Mt. Kalk und 1 Mt. Wasser, oder dem Gewichte nach aus 76 Kalk und 24 Wasser bestehen. Das Kalkhydrat ist $\text{CaH} = 468,498$.

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 Liniment, mit dem Quecksilbersublimat die Aqua phagedaenica. Das Kalkwasser ist ein Reagens auf Arsenik, auf Kohlen säure, Phosphorsäure und Quecksilbersublimat. Auf verschiedene Metallsalze, vorzüglich auch die von Blei und Quecksilber, wirkt es auflösend. (Bleisaurer Kalk u. s. w.)

Aqua Cerasorum. Kirschwasser.

Nimm: getrocknete, zugleich mit den Kernen zerstoßene, saure
Kirschen drei Pfund,
Brunnenwasser soviel als genug.

Durch Destilliren ziehe vier und zwanzig Pfund über.

Es rieche nicht zu stark nach bittern Mandeln.

Anmerkung. Niemals darf ein aus bittern Mandeln oder andern Vegetabilien, welche die Blausäure in größerer Menge enthalten, bereitetes Wasser untergeschoben werden.

Das officinelle Kirschwasser wurde häufig aus bittern Mandeln destillirt, wobei man sich des von Trommsdorff angegebenen Verhältnisses bediente, nämlich auf ein Pfund Mandeln zwölf Quart Wasser. Wenn nun auch in den bittern Mandeln wie in den Kirschkernen ein und dasselbe Princip, nämlich die Blausäure, waltet, so ist es doch wichtig darauf zu halten, daß von demselben eine stets gleiche Menge, nicht weniger, nicht mehr, in dem Wasser enthalten sey, es muß also nach der hier gegebenen, leicht ausführbaren Vorschrift in allen Apotheken bereitet werden. Bei Verordnungen muß auf den Blausäuregehalt dieses Wassers Rücksicht genommen werden, bei Kindern hat es bisweilen Convulsionen hervorgebracht.

Aqua Cerasorum amygdalata. Mandelhaltiges Kirschwasser.

Nimm: getrocknete zugleich mit den Kernen zerstoßene
saure Kirschen,
zerstoßene bittere Mandeln, von jedem ein Pfund.
Brunnenwasser, so viel als genug ist.

Durch Destilliren ziehe vier und zwanzig Pfund ab.

Dieses Wasser weicht durch einen größeren Gehalt an Blausäure, und durch den Gehalt an dem ätherischen Oele der bittern Mandeln von dem vorigen ab, und erfordert bei der Anwendung schon etwas mehr Vorsicht.

Aqua Chamomillae. Kamillenwasser.

Nimm: gemeine Kamillenblumen zwei Pfund,
Brunnenwasser dreißig Pfund.

Laß zwanzig Pfund überdestilliren,

Es sey klar.

Auf dieselbe Weise werde bereitet:

Aqua Sambuci. Fliederwasser.

Welches eben so klar seyn muß.

Das Fliederwasser ist wegen der, besonders bei heftiger Destillation, mit übergeführten Schleimtheile leicht dem Schleimigwerden und Verderben unterworfen. Um diesem zu begegnen, sind verschiedene Vorschläge gethan, als die Blumen 3 bis 4 Tage vor der Destillation mit milch-warmem Wasser in einem Topfe anzubrühen, in einer Temperatur von 48° R. stehen zu lassen, und sobald sie in Gährung treten wollen, wodurch der Schleim zerstört wird, zu destilliren, oder die Hollunderblumen einzusälzen. Man wird aber auch den Zweck erreichen durch eine vorsichtige Destillation bei gelindem Feuer und sorgfältigem Abkühlen, noch mehr aber, wenn man die Fliederblumen nicht selbst mit dem Wasser in Berührung bringt, sondern nur die Dämpfe des siedenden Wassers hindurchstreichen läßt, was dadurch bewirkt werden kann, daß man bei der gewöhnlichen Destillirblase die Blumen in eine über die Oeffnung der Blase gespannte und sackförmig vertiefte Leinwand legt. Das Destillat muß in nicht zu fest verstopften Gefäßen im Keller aufbewahrt werden.

Gl e i t s m a n n (Kastn. Archiv VIII, S. 224.) bemerkte, daß Hollunderblüthwasser von Quecksilbersublimat getrübt wurde, und aus den deshalb weiter angestellten Versuchen ergab sich, daß in dem Hollunderblüthwasser Ammoniak enthalten war.

Aqua Cinnamomi simplex. Einfaches Zimtwasser.

Nimm: zerstoßene Zimtcassia ein Pfund,

Brunnenwasser, so viel als hinreichend ist.

Bei der Destillation werden zehn Pfund übergezogen.

Es sey 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 an Geruche und Geschmache. Es ist ein sehr angenehmes destillirtes Wasser.

Stoekmann (Trommsb. N. J. 1827. XIV. 1. S. 237.) bemerkte in dem Zimmtwasser die Bildung von Benzoesäure, wobei der Zimmtgeruch sich immer mehr verminderte, und das Wasser sauer wurde (vergl. 1. Th. S. 243.). Dieser Gehalt an Benzoesäure in dem Zimmtwasser kann bisweilen Zerfetzungen herbeiführen, z. B. wenn Quecksilbersublimat in Zimmtwasser aufgelöst wird, so erzeugt sich ein flockiger verhältnismäßig bedeutender Niederschlag, der, wie schon Art und Form der Absonderung deutlich zu beweisen scheinen, benzoësaurer Quecksilberoxyd ist. Ein solcher Niederschlag kann Nachtheil herbeiführen.

Ein Zimmtwasser, welches aus den Zimtblüthen (Flores Cassiae) destillirt wäre, ist im Geruche und Geschmache stärker und brennender, und bei weitem nicht so angenehm (1. Th. S. 244.).

Aqua Cinnamomi vinosa. Weiniges Zimmtwasser.

Nimm: zerstoßene Zimtcassia ein Pfund,
rectificirten Weingeist zwei Pfund,
Brunnenwasser so viel als genug.

Es werden neun Pfund abdestillirt, welche gut aufbewahrt werden.

Es ist trübe, mit der Zeit klar.

Dieses Wasser unterscheidet sich vom vorigen durch einen bedeutenden Weingeistgehalt, so daß in jeder Unze desselben 1½ Drachmen, also beinahe 2 Drachmen Weingeist enthalten sind. Auch ist das Verhältniß der Zimtcassia 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 Citri. Citronenwasser.

Nimm: Frisches Gelbes von Citronen ein Pfund,
Brunnenwasser so viel als genug.

Durch Destillation werden zwölf Pfund übergezogen.

Es sey klar.

* * Aqua Cochleariae. Löffelkrautwasser.

Nimm: frisch zerstoßenes Löffelkraut zwei Pfund,
 Brunnenwasser so viel als genug.
 Durch Destillation werden zehn Pfund abgezogen.

Dieses Wasser hat einen scharfen Geruch und Geschmack, von dem flüchtigen, scharfen und schweren Löffelkrautöle (1 Lb. S. 362.) herrührend. Der Dunst erregt Thränen der Augen, und auf der Haut bewirkt es Rötze und Entzündung. Dieses Wasser ist aber sehr dem Verderben unterworfen, und da es nur aus dem frischen Kraute bereitet werden kann, so wird es auch nur während eines kleinen Theiles des Jahres angewendet werden können, wenn man nicht das nicht unähnliche Wasser, über zwei Pfund Meerrettig zehn Pfund abgezogen, substituiren will.

* Aqua coerulea. Blaues Wasser.

Nimm: Kalkwasser ein halbes Pfund,
 Destillirtes Wasser vier Pfund.
 Mische und setze hinzu:
 gereinigtes salzsaures Ammoniak zwei
 Drachmen,
 Kupferfeile eine Drachme.
 Laß es zwölf Stunden hindurch stehen. Dann filtrire.
 Es sey von blauer Farbe und klar.

Das Blauwasser wurde nach sehr verschiedenen Vorschriften bereitet; so wurde krystallisirtes essigsaures Kupferoxyd mit Aleshammoniak zerseht, und durch mehr zugefetztes 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 erteilte Vorschrift giebt ein mehr gleichförmiges Präparat, wenn das Kalkwasser von der gehörigen Stärke ist. Dieses wirkt nämlich auf den Salmiak zersezend ein (vergl. Ammonium muriaticum depuratum), 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 Öffnen 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 Aleshammoniak wird das ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst und dem Wasser die blaue Farbe wiedergegeben werden. Es wird nur äußerlich angewandt.

Aqua destillata. Destillirtes Wasser.

Nimm: Brunnenwasser drei Theile.

Es werden zwei Theile abdestillirt, mit Verwerfung des zuerst übergehenden kleinen Theiles.

Ehe man das Wasser der Destillation zur Bereitung des destillirten Wassers unterwirft, ist es nicht unzweckmäßig, dasselbe erst aufzukochen, um das in dem Wasser enthaltene kohlenfaure Gas zu verjagen. Bleibt dieses nämlich in dem Wasser, so enthält das zuerst übergehende Destillat viel kohlenfaures Gas, auch wohl mit demselben mit übergerissene Kalktheilchen. Nimmt man Flußwasser, so ist diese Verunreinigung weniger zu beforgen. 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 Trübung mischen läßt; dann erst wird es zum Gebrauch aufgefangen.

Man bereitet das destillirte Wasser in den gewöhnlichen großen Destillirgeräthen mit kupfernem Helme und dergleichen Kühlröhre, in welchen auch die Rectification des Weingeistes vorgenommen wird. Hierdurch kann aber eine Verunreinigung des destillirten Wassers herbeigeführt werden. Bleibt nämlich etwas vom Weingeiste in der Kühlröhre zurück, so wird sich derselbe beim Zutritt der Luft säuern, es entsteht Essigsäure, und durch die auflösende Wirkung derselben auf das Kupfer essigsaures Kupferoxyd, welches von dem durchrinnenden destillirten Wasser aufgelöst wird, und dieses nun kupferhaltig macht. Daher wird ein solches destillirtes Wasser blan, wenn es nach einer gelinden Abdunstung mit Ammoniak gemischt wird, auch bekömmt es beim Mischen mit Schwefelwasserstoffwasser eine bräunliche Farbe. Dies kann von einer durch andere reagirende Mittel nicht zu entdeckenden geringen Menge Kupfer herrühren. Außer diesem Kupfergehalt 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 ganz genauen chemischen Versuchen muß das Wasser in Metallgefäßen destillirt und in einer zinnernen Kühlröhre verdichtet werden. Die Kühlgeräthschaft muß entweder von reinem Zinn oder von stark verzinntem Kupfer seyn. Sie darf keine Löthung von Zinn oder Blei haben, weil sonst das Wasser immer zinn- oder 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 $\frac{1}{4}$ von

dem Inhalt 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 aufgethauem Schneewasser nicht unähnlich.

Ein gutes destillirtes Wasser muß völlig klar und unschmackhaft seyn, auch gegen alle Reagentien sich indifferent verhalten, also weder von Pottasche noch von Kleesalz, salzsaurem Baryt, Kalkwasser u. s. w. getrübt werden.

Das Wasser ist zusammengesetzt aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas; dem Gewichte nach besteht es aus 88,94 Sauerstoff und 11,06 Wasserstoff; seine stöchiometrische Zahl ist $H = 112,479$.

Aqua Florum Aurantii. Pomeranzenblüthenwasser.

(Aqua Naphae.)

Nimm: frische Pomeranzenblüthen zwei Pfund oder
mit Salz eingemachte drei Pfund,
rohes kohlensaures Kali eine Unze,
Brunnenwasser so viel als genug.

Es werden davon zehn Pfund eines klaren Wassers abgezogen.

Die Pomeranzenblüthen werden dadurch eingemacht, daß man zwei Theile Blüthen mit einem Theile Kochsalz mengt.

Dieses Wasser gehört zu denen, welche leicht schleimig werden und ihren Geruch verlieren, es ist daher hier die Methode, die Blüthen nur von den heißen Wasserdämpfen durchdringen zu lassen, sehr zu empfehlen. Wo dieses nicht ist, thut man wohl, auf die Blüthen 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, also jedesmal nur höchstens von einigen Pfunden das destillirte Wasser bereiten, und die Destillation sogleich unterbrechen, wenn das Wasser nicht mehr völlig klar übergehen sollte.

Das frisch destillirte Orangenblüthenwasser zeigt, wie mehrere andere destillirte Wässer, nicht sogleich nach der Destillation den eigentümlichen, äußerst angenehmen Wohlgeruch, sondern erhält ihn erst, wenn es einige Zeit im Keller aufbewahrt worden ist, wo es dann wohl noch lieblicher riecht, als die Blüthe selbst.

Von französischen Droguisen ist ein sogenanntes dreifaches Orangenblüthenwasser, welches also zum Gebrauch mit zwei Theilen destillirten Wassers vermischt werden muß, in den Handel gebracht worden; dasselbe hat einen ausnehmend lieblichen Geruch und Geschmack, und übertrifft nicht selten in dieser Hinsicht das selbst bereitete Orangenblüthenwasser.

Aqua Foeniculi. Fenchelwasser.

Nimm: zerstoßenen Fenchelſaamen ein Pfund,
Brunnenwaſſer ſo viel als genug.
Durch Deſtillation werden zwanzig Pfund abgezogen.
Es ſey klar.

Auch dieſes Waſſer iſt friſch bereitet milchig, wird aber nach und nach klar, indem es bei niedrigern Temperaturgraden ätheriſches Del abſetzt; ſinkt die Temperatur bis auf 0° R., ſo ſcheidet ſich faſt alles ätheriſche Del ab, das Waſſer wird unwirksam, und muß mit friſch bereitetem vertauſcht werden.

* **Aqua foetida antihysterica.** Hyſteriewidriges ſtin-
kendes Waſſer.

(Aqua foetida Pragensis.)

Nimm: Galbanum eine Unze,
Stinkſand anderthalb Unzen,
Myrrhe ſechs Drachmen,
Baldrianwurzel,
Zittwerwurzel, von jeder zwei Unzen,
Angelicawurzel eine halbe Unze,
Pfeffermünzkraut anderthalb Unzen,
Feldkümmelkraut,
Römische Kamillen,
Mutterkümmel,
Canadiſches Bibergeil, von jedem eine Unze.

Nachdem ſie zerſchnitten und zerſtoßen ſind, gieße darauf
höchſtrectificirten Weingeiſt anderthalb
Pfund.

Sie bleiben vier und zwanzig Stunden ſtehen. Dann ſetze hinzu:
Brunnenwaſſer ſo viel als genug,
damit durch Deſtilliren drei Pfund abgezogen werden können.
Es ſey trübe, aber frei von obenaufſchwimmendem ätheri-
ſchen Dele.

Aqua hydrosulphurata. Schwefelwaſſerſtoffwaſſer.

(Aqua hepatica. Aqua hydrothionica. Schwefelleber-
luſtwaſſer. Hydrothionwaſſer.)

Nimm: Schwefelkalk ſo viel als man will.
Dul's preuß. Pharmat. II.

Schütte ihn in ein zur Gasentwicklung taugliches gläsernes Gefäß. Dann gieße allmählig darauf
 rohe Schwefelsäure, die mit
 sechs Theilen gemeinen Wassers verdünnt worden,
 so viel als genug ist.

Das sich entwickelnde Gas fange unterhalb der Oberfläche des Wassers einer pneumatischen Wanne in mit destillirtem Wasser angefüllten Flaschen auf, bis zwei Drittel ausgetrieben sind. Dann verschließe die Flaschen und schüttle sie, bis das Gas mit dem Wasser verbunden seyn wird. Bewahre es in vollkommen angefüllten und sorgfältig verschlossenen kleinen Flaschen auf.

Es sey klar, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechend.

Das Schwefelwasserstoffgas, hepatische Luft, wurde von Schæele im J. 1772 entdeckt und von ihm stinkende Schwefelluft genannt; er wußte sie aus dem Schwefelkalk, Schwefelkali und Schwefeleisen darzustellen. Kirwan machte 1785 zuerst auf die sauren Eigenschaften dieser Luft, von ihm Schwefelleberluft genannt, aufmerksam, nämlich auf ihre Verbindungsfähigkeit mit den Alkalien und andern Salzbasen. Hahnemann zeigte, ein mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser schnell darzustellen, nämlich durch Schütteln des Wassers mit Schwefelkalk und gereinigtem Weinstein, welches er zur Entdeckung der Vergiftung der Weine mit Blei anwendete, daher denn diese in der Folge verbesserte Aqua hydrothionica extemporanea den Namen Hahnemann's Weinprobe (Liquor vini probatorius Hahnemanni) erhielt. Berthollet zeigte 1796 die wahre Zusammensetzung dieser Gasart, die er Hydrogène sulphuré, schwefelhaltigen Wasserstoff nannte, und Tromsdorff stellte dieselbe zuerst unter den Säuren auf, unter dem Namen Hydrothionsäure (Acidum hydrothionicum). Später haben noch Gay-Lussac und Thénard dieselbe analysirt.

In der Natur findet sich diese Gasart mit Natron und mit Wasser verbunden in den Schwefelquellen, erzeugt vielleicht durch einen im Innern der Erde stattfindenden chemischen Proceß, häufig aber auch durch Fäulniß organischer Materien, welche in der Nähe der Quellen in der Erde verstreut liegen; sie erzeugt sich bei der Fäulniß thierischer Stoffe, z. B. der Eier, der Excremente in den Cloaken, in den Morästen u. s. w.

Künstlich erhält man diese Gasart, wenn ein Schwefelmetall, welches das Wasser zersetzen kann, in einer wasserhaltigen Säure aufgelöst wird. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und wird von der Säure aufgelöst, während sich Schwefel- und Wasserstoff im Momente des Freiwerdens (in statu nascenti) mit einander verbinden zu einer Säure, die bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ein Gas ist, und meist ohne Hülfe von Wärme entwickelt werden kann. Will man eine rasche Gasentwicklung

bewirken, so nimmt man nach *Verzelius* feingeriebene Schwefeleisen (welches aber weder Eisen noch Schwefel im Ueberschusse enthalten muß; im ersteren Falle wird nämlich das Gas mit Wasserstoffgas vermischt, und im letzteren wird das Schwefeleisen nicht zersezt; die Verbindung, welche man erhält, wenn bis zur Schweißhize erhitztes Eisen in einen Tiegel gesteckt wird, in welchen man Schwefel gelegt hat, eignet sich zu dieser Operation am besten) und eine etwas concentrirte Säure, z. B. Schwefelsäure, mit viermal so viel Wasser verdünnt. Bedarf man aber nur einer langsamen Entwicklung, wie es gewöhnlich der Fall ist, so wendet man eine sehr verdünnte Säure und grobes Pulver von Schwefeleisen an. Man kann auch trocknes Schwefelkalium oder Schwefelcalcium anwenden, aber die Hefigkeit, womit diese von der Säure zersezt werden, macht sie zu diesem Zwecke nicht so tauglich, wobei man zugleich darauf zu sehen hat, daß diese Präparate nicht noch unzersehtes kohlensaures Kali oder unzersehte kohlen-saure Kalkerde enthalten, weil sonst gleichzeitig Kohlen-säure entbunden wird. Man muß daher dieses Gas, auf welche Art es auch entwickelt wird, wenn man es recht rein haben will, bevor man es auffängt, durch Wasser in einer besondern Flasche leiten, um es dadurch von den Antheilchen der zur Entwicklung angewandten Flüssigkeit, welche durch Spritzen mechanisch mit dem Gase fortgerissen werden, zu befreien. Will man dieses Gas in Gasform auffammeln, so geschieht dies am besten über einer gesättigten Auflösung von Kochsalz. Von reinem Wasser wird es in merklicher Menge aufgenommen, und von Quecksilber wird es allmählig zersezt. Es darf nicht Kaltwasser trüben (sonst ist es durch kohlen-saures Gas verunreinigt) und muß von kauftischem Kali ohne Rückstand absorbirt werden.

Das Schwefelwasserstoffgas hat einen eigenen starken und höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem von faulen Eiern. Ein einziger Kubitzoll davon in die Luft eines größern Zimmers gelassen ist hinreichend, um sogleich auf unangenehme Art in allen Theilen des Zimmers bemerkt zu werden. Läßt man das Gas aus der Entwicklungsröhre gegen die Zunge strömen, so schmeckt es sauer, zusammenziehend und zugleich unangenehm bitter, und erinnert an den Geruch. Es ist farblos, es läßt sich an der Luft entzünden, und brennt mit einer blauen Flamme und starker Entwicklung von schwefligsaurem Gase, welches nebst Wasser durch den Sauerstoff der Luft gebildet wird. Mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt kann es durch den elektrischen Funken entzündet werden, und explodirt dann mit Hefigkeit. Dasselbe erfolgt, wenn eine solche Mischung durch eine Flamme angesteckt wird, daher man sich zu hüten hat, das Gas etwa bei dem Ausströmen aus der Entbindungsröhre (ebenso wie das Wasserstoffgas) anzuzünden, da hier gewöhnlich noch atmosphärische Luft beigemischt ist, wodurch ein explodirendes Gasgemisch entsteht, das Entbindungsfiasche und Löthrohre zerschmettert.

Fast alle Metallsalze, sowohl in trockner als in aufgelöster Gestalt, werden davon zersezt. Salze von denjenigen Metallen, welche das Wasser

zu zersetzen vermögen, z. B. Eisen, Zink, Mangan, werden davon sehr unbedeutend zersetzt, und eine kleine Menge freier Säure verhindert alle Einwirkung; die übrigen dagegen werden ganz und gar in Schwefelmetalle verwandelt. Da diese letzteren gewöhnlich gefärbt sind, so leitet sich hiervon das Vermögen des Schwefelwasserstoffs ab, verschiedene trockne Metallsalze gewöhnlich schwarz oder braun zu färben, und Blei- und Silbersalze sind dafür so empfindlich, daß sie als Reaktionsmittel auf dieses Gas mit dem Geruche wetteifern. Schreibt man z. B. mit einer Auflösung von essigsaurem Bleiorxyde auf ein Papier, und legt es unter den einen Deckel eines Buches, während man ein anderes Papier, welches in eine Schwefelwasserstoff ausdunstende Flüssigkeit (z. B. in eine Lösung von Hepar) getaucht ist, unter den andern Deckel legt, und das Buch zumacht, so findet man nach Verlauf von einigen Stunden die vorher unsichtbare Bleischrift schwarz oder braun und lesbar. Selbst regulinische Metalle laufen davon schwarz an, so daß man bei Arbeiten mit diesem Gase in Laboratorien Instrumente aus diesen Metallen, so wie Leuchter, Knöpfe und dergl. verwahren muß, wenn sie nicht auf der Oberfläche sich mit Schwefel verbinden und anlaufen sollen.

Die Luft in einem Zimmer kann mit so viel von diesem Gase vermischt seyn, daß sie einen höchst unbehaglichen Geruch hat, ohne daß sie deshalb beim Einathmen schädlich ist. In größerer Menge aber bewirkt es Entzündung in der Luftröhre, die sich schwierig heilen läßt, und in noch größerer Menge eingeathmet bewirkt es sogleich den Tod. Arbeiten, bei denen dieses Gas in Menge entbunden wird, müssen daher im Freien vorgenommen werden, und der Arbeiter hat dabei eine solche Stelle für sich zu wählen, daß er von dem entweichenden Gase so wenig als möglich belästigt werde.

Schwefelwasserstoffgas wird langsam von Wasser aufgenommen. Das mit dem Gase gesättigte Wasser ist ungefärbt, hat den Geruch des Gases und röthet Lackmuspapier. Nach einigen Stunden wird es milchig und unklar, aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft etwas vom Gase zersetzt, sich mit dem Wasserstoffe desselben zu Wasser verbindet und Schwefel fällt, man thut daher gut, zum Auffangen des Gases sich des gekochten Wassers zu bedienen. Wird die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gelassen, so fängt sie von der Oberfläche an sich zu trüben, und erleidet dann dieselbe Veränderung. In verschlossenen Gefäßen erhält sie sich unverändert. Das Gas entweicht leicht aus dem Wasser, und durch Kochen wird es vollkommen daraus vertrieben. Diese Lösung in Wasser wird von allen den Körpern zersetzt, welche das Gas zersetzen. Alkalien, alkalische Erden und Metalloxyde zerstören im Augenblicke den Geruch der Flüssigkeit und erzeugen Wasser und ein Schwefelmetall. Schwefelwasserstoff wird auch von Alkohol aufgenommen, welcher nach *Sau s u r e* bis zu sechs-mal sein Volumen davon aufnehmen kann.

Die Schwefelwasserstoffsäure besteht aus 94,176 Schwefel und 5,824 Wasserstoff, und es ist wahrscheinlich, daß sie aus 2 Vol. Wasserstoff und

1 Vol. gasförmigem Schwefel (Schwefelgas), zu 2 Vol. condensirt, besteht. Ihre stöchiometrische Zahl ist demnach $HS = 215,644$.

Die Schwefelwasserstoffsäure kann sich mit den ersten Schwefelungsstufen verschiedener Metalle, besonders mit denen der Alkali bildenden Metalle verbinden. Man hat diese Salze schwefelwasserstoffsaure Salze, Hydrothionsalze, genannt. Der Schwefelwasserstoff enthält eben so viel Schwefel, wie das Schwefelmetall, womit es verbunden ist. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Aetzkali oder Aetzammoniak, oder bedient man sich zur Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers des Woulf'schen Apparats, und giebt in die zweite Glasche Aetzkalilösung oder Aetzammoniak, wobei kein Gas verloren geht, so werden diese Basen zersetzt, indem durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases das Kali zu Kalium reducirt, das Ammoniak zu Ammonium metallisirt wird, und der Schwefel verbindet sich nun mit den Metallen zu Schwefelkalium und Schwefelammonium, welche Schwefelmetalle sich mit der ferner einströmenden Schwefelwasserstoffsäure verbinden und schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium und schwefelwasserstoffsaures Schwefelammonium bilden. Diese stellen frisch bereitet durchaus farblose Auflösungen dar, die einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff ausstoßen, und mit den Metallösungen reichliche Niederschläge geben. Mit Säuren geben sie Schwefelwasserstoffgas aus, ohne Schwefelhydrat fallen zu lassen, weil nicht nur das Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches mit den Schwefelmetallen verbunden ist, sondern auch dasjenige, welches neu gebildet wird aus dem Schwefel des Schwefelmetalls mit dem Wasserstoffe, welcher bei dem Schwefelkalium durch Zersetzung des Wassers frei wird, indem der Sauerstoff desselben das Kalium zu Kali oxydirt, damit sich dieses mit der zugesetzten Säure verbinden könne, der Wasserstoff desselben aber mit dem aus der Verbindung mit dem Kalium ausgeschiedenen Schwefel Schwefelwasserstoff bildet; bei dem Schwefelammonium verbindet sich der Antheil Wasserstoff, durch welchen das Ammoniak in Ammonium verandelt wurde und den letzteres nun wieder fahren läßt, um als Ammoniak mit der zugesetzten Säure eine Vereinigung eingehen zu können, mit dem vom Ammonium sich trennenden Schwefel zu Schwefelwasserstoff. An der Luft färben sich diese Hydrothionsalze etwas gelblich, und geben nun mit Säuren etwas Schwefelhydrat; sie müssen daher sogleich nach der Bereitung in kleinen Gläsern luftdicht verschlossen werden. Lange der Luft ausgesetzt, werden sie ganz braun, und lassen dann viel Schwefelhydrat fallen. Die beiden hier erwähnten Hydrothionsalze werden als wichtige Reagentien gebraucht.

Die wäsrige Hydrothionsäure, das Schwefelwasserstoffwasser, wird bisweilen auch innerlich, häufiger äußerlich zu Bädern gebraucht. Die natürlichen Schwefelwässer enthalten vorzüglich Schwefelwasserstoffgas und kohlen-saures Gas. Künstlich kann man sie nach D ö b e r e i n e r folgendermaßen bereiten: Zum Trinken werden in einen Krug von drei Pfund künstliches oder natürliches kohlen-saures Wasser — Selterswasser — 10 bis 15 Gran

Schwefelcalcium getragen, die Flasche wohl verstopft, einigemal geschüttelt, und an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Zum Baden bringt man in eine Wanne, worin 200 — 250 Maß Wasser sind, 4 bis 8 Loth Schwefelcalcium, und eben so viel gepulverte Kreide; unter beständigem Umrühren werden jetzt 6 — 12 Loth englische Schwefelsäure, die man vorher mit Wasser verdünnen kann, zugesetzt.

Vorzügliche Anwendung findet das Schwefelwasserstoffwasser als Reagens, wozu indeß das Schwefelwasserstoffgas selbst, in die zu prüfende Flüssigkeit hineingeleitet, noch den Vorzug verdient, um metallische Beimischungen zu entdecken. Die Metalloxyde werden nämlich durch den Schwefelwasserstoff zerlegt: der Sauerstoff des Metalloxydes und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases bilden Wasser, Metall und Schwefel aber Schwefelmetalle, welche der Flüssigkeit die jedem Schwefelmetalle zukommende Farbe ertheilen, von denen die bemerkenswertheften hier folgen:

Arsenik wird gelb gefärbt; freie Säuren schlagen aus der Flüssigkeit ein gelbes Pulver, Schwefelarsen, nieder.

Kadmiumsalze werden aus ihren wässrigen Lösungen ebenfalls gelb gefällt.

Antimonsalze werden orangefarben niedergeschlagen; ist die Hydrothionsäure sehr verdünnt, so wird in der gefärbten Flüssigkeit erst durch zugesetzte Säuren ein Niederschlag gebildet.

Wismuthoxyd wird aus seinen Auflösungen dunkelbraun gefällt.

Zinkoxyd wird aus seiner neutralen Auflösung weiß niedergeschlagen, bei Säureüberschuß wird es nicht gefällt.

Zinnoxydul wird durch Schwefelwasserstoffgas dunkel braunroth (Kapuzinerbraun), Zinnoxyd gelb präcipitirt; salzsaures Zinnoxyd (Zinnchlorid) wird durch freie Hydrothionsäure nicht gefällt.

Blei- und Kupferoxyd werden aus ihren Auflösungen braunschwarz niedergeschlagen.

Quecksilberoxydul wird schwarz, Quecksilberoxyd aus seinen Verbindungen mehr oder weniger dunkelbraun, auch schwarz gefällt; ist nur wenig Schwefelwasserstoff vorhanden, so ist der Niederschlag weiß, wird aber durch mehr Gas schwarz.

Eisenoxydul wird aus seinen Auflösungen durch freie Hydrothionsäure meistens nicht gefällt; die Hydrothionsalze fallen es schwarz. Aehnlich verhalten sich die Eisenoxydsalze. Die schwarzen Niederschläge sind in freier Säure leicht löslich, wodurch sie sich von den übrigen Niederschlägen, Blei, Kupfer u. s. w. unterscheiden.

Das Schwefelwasserstoffgas dient auch häufig bei Analysen, um die mit eßigsaurem Bleioxyde erhaltenen Niederschläge zu zerlegen, doch wirkt es auch dabei auf manche organische Substanzen, schlägt Stoffe nieder und macht sie in Wasser unlöslich, daher sie denn mit dem Schwefelblei zusammen niederfallen.

Das Schwefelwasserstoffwasser muß in kleinen luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt, oder noch besser bei dem jedesmaligen Gebrauche frisch bereitet werden.

*Aqua hydrosulphurata acidula. Säuerliches Schwefelwasserstoffwasser.

(Liquor probatorius Hahnemanni. Hahnemann's Probe-
flüssigkeit.)

Nimm: schwefelwasserstoffhaltiges Wasser vier
Unzen.

Mische hinzu:

Weinsteinsäure eine Drachme.

Es sey klar, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechend.

Hahnemann hatte dieses Wasser dazu bestimmt, um die wahr-
scheinlich in früheren Zeiten häufiger als jetzt vorkommende Verfälschung
der Weine durch Blei zu entdecken, und damit nicht das etwa zufällig
vorhandene unschädliche Eisen durch dieses Reagens zugleich angezeigt
werden sollte, setzte er noch Weinsteinsäure hinzu. Indes dieser Zusatz
der Weinsteinsäure ist unnöthig, da, wie wir gesehen haben, die Eisensalze
durch freie Hydrothionsäure nicht gefällt werden, und dieses nur durch
die Hydrothionsalze geschieht. Nach Hahnemann's Vorschrift wurden
Schwefelcalcium und Weinsteinsäure von jedem 2 Drachmen mit 16 Un-
zen Wasser geschüttelt, die Mischung zum Absetzen hingestellt, die klare Flüssig-
keit abgeseiht und dieser dann noch eine halbe Unze Weinsteinsäure zuge-
setzt. Durch die Weinsteinsäure wird hier nämlich das Schwefelcalcium
zersezt, das Calcium, auf Kosten eines Theils Wassers oxydirt, bildet
mit der Weinsteinsäure die unauföslliche weinsteinsäure Kalkerde, der Was-
serstoff des Wassers vereinigt sich dagegen mit dem Schwefel zu Schwefel-
wasserstoff, welcher in der Flüssigkeit aufgelöset bleibt. Es ist hier aber der
verschiedene Zustand zu berücksichtigen, in welchem sich die Kalkschwefelleber
befinden kann, wie bei Calcaria sulphurata wird gezeigt werden. Die
Auflösung der Kalkschwefelleber in Wasser kann nämlich auch schwefligsaure
Kalkerde enthalten, und in diesem Falle würde neben Schwefelwasserstoffgas
auch schweflige Säure ausgeschieden werden; beide Schwefelverbindungen
können aber nicht neben einander bestehen, sondern zersezen sich unter Aus-
scheidung von Schwefel. Es wird daher eine bei niedrigen Temperaturgra-
den bereitete Kalkschwefelleber zur Bereitung dieser Probe-flüssigkeit wenig
geeignet seyn, und aus diesem Grunde ist denn auch diese ältere Bereitungs-
weise des Schwefelwasserstoffwassers mit Recht aufgegeben worden, obgleich
sie den großen Vortheil gewährt, schnell Probe-flüssigkeit bereiten zu kön-
nen, daher sie auch in manchen schleimigen Fällen nützlich bleibt.

Aqua Lauro-Cerasi. Kirschlorbeerwasser.

Nimm: frisch zerschnittene Kirschlorbeerblätter
zwei Pfund,

höchst rectificirten Weingeist drei Unzen,
Brunnenwasser sechs Pfund.

Durch Destillation ziehe drei Pfund über. Es werde vorsich-
tig aufbewahrt wie das Bittermandelwasser.

Gemeiniglich ist es klar.

Auf dieselbe Weise, deren wir uns bei der Prüfung des
Bittermandelwassers bedient haben, geben vier Unzen fünf Gran
blausaures Eisen.

Anmerkung. Wenn die frischen Kirschlorbeerblätter fehlen, so
ist es erlaubt, das Bittermandelwasser an die Stelle zu setzen.

Da nur die frischen Kirschlorbeerblätter das wirksame flüchtige
Princip, die Blausäure, enthalten, wovon sich in den getrockneten nichts
mehr findet, so würde es sehr unzuweckmäßig seyn, die getrockneten Kirsch-
lorbeerblätter sich aus den Gegenden kommen zu lassen, wo der Kirsch-
lorbeer häufig genug ist. Ja es sind selbst die frischen Kirschlorbeerblät-
ter nicht zu jeder Jahreszeit gleich tauglich zur Bereitung des destillir-
ten Wassers, sondern sie müssen im Anfange des Sommers bis August
hierzu verwendet werden. Man wird daher ohne Bedenken in Gegenden,
wo die frischen Kirschlorbeerblätter fehlen, das Bittermandelwasser, wel-
ches so ziemlich stets von gleicher Stärke bereitet werden kann, an die
Stelle setzen können, um so mehr, als die Vorschrift so gegeben ist,
daß beide Wässer eine ganz gleiche Menge Blausäure enthalten sollen.

Das Kirschlorbeerwasser ist frisch bereitet trübe, nachher wird es
klar. Es muß nicht brenzlich riechen, sondern den starken, balsamischen,
bittermandelähnlichen betäubenden Geruch und gleichen bitterlichen Ge-
schmack haben, wie die frischen zerriebenen Blätter. Uebrigens gilt das
bei dem Bittermandelwasser Angeführte auch bei diesem Wasser.

Aqua Melissae. Melissenwasser.

Nimm: Melissenkraut zwei Pfund,

Brunnenwasser soviel als hinreichend ist.

Durch Destilliren ziehe zwanzig Pfund eines klaren Wassers
über.

Auf dieselbe Weise werden bereitet:

Aqua Menthae crispae. Krauseminzwasser.

Aqua Rutae. Rautenwasser.

Aqua Salviae. Salbeiwasser.

** Aqua Valerianae. Baldrianwasser.

welche sämmtlich klar seyn müssen.

Aqua Menthae piperitae. Pfeffermünzwasser.

Nimm: Pfeffermünzkraut zwei Pfund,

Brunnenwasser soviel als hinreichend ist.

Es werden vierzehn Pfund überdestillirt.

Es sey 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 mit dem Campher übereinzukommen scheinen.

Aqua Menthae piperitae vinosa. Weiniges Pfeffermünzwasser.

Nimm: Pfeffermünzkraut ein Pfund,

rectificirten Weingeist anderthalb Pfund,

Brunnenwasser soviel als genug.

Durch Destilliren 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: Reines in Scheibchen geschnittenes und getrocknetes Opium eine Unze.

Schütte es in eine gläserne Retorte, und gieße darauf eine hinreichende Menge Brunnenwasser.

Nach Anfügung einer gut verbundenen Vorlage werden sechs Unzen abdestillirt. Bewahre es vorsichtig in gut verstopften Gefäßen auf.

Es sey klar.

Das destillirte Opiumwasser enthält den flüchtigen, in seinen Wirkungen etwas narotischen Stoff des Opiums, dessen bereits im 1. Theile Erwähnung geschehen, der aber für sich noch nicht hat dargestellt werden können. Das Wasser riecht stark nach Opium, und ist vorzüglich zu Augenmitteln empfohlen worden.

Aqua oxymuriatica. Drydirtsalzsaures Wasser.

(Acidum muriaticum oxygenatum. Drydirte Salzsaure. Liquor Chlori. Flüssiges Chlor.)

Drydirtsalzsaures Gas oder Chlor leite innerhalb eines pneumatischen Apparats in zum innerlichen Gebrauche mit destillirtem Wasser, zum äußerlichen Gebrauche mit Brunnenwasser angefüllte Flaschen, bis der dritte Theil des Wassers übrig ist, dann schüttle sie nach unten gekehrt und verschlossen, damit das Wasser das Gas verschlucke. Bewahre dann die Flüssigkeit in kleinen, vollgefüllten und gut verstopften Flaschen an einem schattigen Orte auf, so lange sie unverändert seyn wird.

Es sey klar, von einem die Nase sehr belästigenden Geruche. Das mit Lactmüstinctur gefärbte Papier muß es schnell völlig farblos machen.

Zur Bereitung des Chlorwassers kann man sich auch zweckmäßig des Woulffschen Apparats bedienen, die Durchleitung des Gases muß aber sehr lange fortgesetzt werden, so lange bis das Wasser vollständig damit gesättigt ist. Die Absorption geht langsam, es müssen daher auch mehrere Flaschen hinter einander stehen, damit alles Gas absorbiert werde, was indeß doch nicht ganz erlangt wird. Um jeder Belästigung durch das entweichende Gas zu entgehen, bringt man noch eine letzte Flasche an, in welcher eine Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 6 Th. Wasser sich befindet. Hierdurch erhält man noch gelegentlich das Kali muriaticum oxygenatum und wird durch das Gas nicht weiter belästigt. Die Flaschen können fast ganz mit Wasser gefüllt seyn, weil das Volumen des Wassers durch das aufgenommene Gas nicht vergrößert wird. Das zur Absorption des Gases dienende Wasser muß kalt, jedoch nicht unter + 6° seyn, weil das Gas in niedrigeren Temperaturen mit einem Antheil Wasser sich zum Hydrat verbindet, welches in den Röhren erstarrt und krystallisirt, so daß der ganze Apparat zersprengt werden kann. Dem den Arbeiter sehr belästigenden Gase muß durch gutes Lutiren der Ausgang verschlossen werden.

Bedient man sich zur Bereitung des Chlorwassers der pneumatischen Wanne, so läßt man aus der mit Wasser angefüllten Flasche 3 des Wassers durch das Chlorgas austreiben, und während man diese Flasche unter dem Wasser von dem Gasleitungsrohre abhebt, wird sogleich eine andere

Flasche aufgesetzt, die erstere unter Wasser mit dem Finger verschlossen, herausgenommen und durchgeschüttelt, wodurch dann das Chlorgas von dem Wasser absorbiert wird, daher denn bei Oeffnung der Flasche atmosphärische Luft in dieselbe eindringt. Das Wasser hat, wenn es recht gesättigt ist, eine entfernt gelbliche Farbe, die des Chlorgases, angenommen, besitzt ganz den Geruch und Geschmack des Chlorgases, und läßt beim Erwärmen schnell das Chlor fahren. Wird das wäßrige Chlor den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bildet sich Sauerstoffgas und Salzsäure, indem ein Antheil Wasser zerlegt wird; das Chlor ist also unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen vermögend, dem Sauerstoffe den mit ihm verbundenen Wasserstoff zu entziehen, um sich mit demselben zu vereinigen. Daher wird denn auch das eben bereitete Chlorwasser eine geringe Spur Chlornasserstoffsäure enthalten, weil ein geringer Antheil Chlor, während es mit Wasser in Berührung von den Lichtstrahlen getroffen wird, sich in Chlornasserstoffsäure umwandelt. Es ist daher nicht zu verlangen, daß das Chlorwasser von der salpetersauren Silberauflösung gar nicht getrübt werde. Das Chlorwasser muß die Lachmaustinctur und auch die Auflösung des Indigo in Schwefelsäure kräftig entfärben. Daß es an einem dunklen Orte aufbewahrt werden müsse, ergibt sich aus dem Vorigen.

Das Chlorwasser wird bisweilen innerlich verordnet, was jedoch mit Vorsicht, auch nicht in großen Mengen, wegen der Verflüchtigung und Zersetzung, geschehen muß. Das sonst noch über Chlor Anzuführende findet sich bei *Gas Acidi muriatici oxygenati*.

Aqua Petroselini. Petersilienwasser.

Nimm: zerstoßenen Petersiliensaamen ein Pfund,
Brunnenwasser soviel als genug.

Es werden zwölf Pfund abdestillirt.

Es sey trübe.

Aus dem Petersilienwasser scheiden sich bei niedrigen Temperaturgraden bald weiße Nadeln aus, welche aus dem butterartigen, im Wasser zu Boden sinkenden Oeile des ätherischen Petersiliendles herrühren, und welche man auch Petersiliencampher nennt, da sie erst über 30° zu schmelzen scheinen.

*Aqua phagedaenica. Phagedänisches Wasser.

Nimm: zerriebenes ätzendes salzsaures Quecksilber
vier und zwanzig Gran.

Setze hinzu

Kalkwasser sechzehn Unzen.

Die mit einem safrangelben Niederschlage reichlich versehene Flüssigkeit dispensire nicht anders als umgeschüttelt.

In diesem Wasser hat der Sublimat durch das Kaltwasser eine Zersetzung erlitten. Tröpfelt man in eine Sublimatauflösung Kaltwasser, so bringt jeder in die Sublimatauflösung fallende Tropfen Kaltwasser einen weißen schnell in Gelb übergehenden Niederschlag hervor, der anfänglich von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wird, bei fortgesetztem Zutropfen des Kaltwassers aber als hellgelber Niederschlag ausscheidet. Vermehrt man die Menge des Kaltwassers, so geht die Farbe des Niederschlages allmählig ins feurig Orange über, welche Farbe aber durch noch mehr zugesetztes Kaltwasser wieder in ein helles Gelb übergeht (vergl. *Winkler in Geiger's Magazin*. März 1828. S. 243.) Das phagedaenische Wasser kann also nach Verhältniß des in dem Kaltwasser sich aufgelöst findenden Kalkes verschieden seyn. Nach *Guibourt* (*Wuchn. Repert.* XXVII. S. 285.) kann eine Unze Kaltwasser, welche $\frac{1}{2}$ Gran Alkali enthält, noch 3,725 Gran Sublimat zersetzen, und nur wenn das Verhältniß des letztern überschritten ist (oder das Kaltwasser weniger Alkali aufgelöst enthält), wird Sublimat in der Flüssigkeit enthalten seyn. Der bei jenem Verhältniß erscheinende Niederschlag von rother Farbe ist nicht reines Quecksilberoxyd, sondern basisches Quecksilberchlorid, d. h. eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit Quecksilberchlorid, und besteht nach *Grouvelles's* Analyse aus 5 At. Quecksilberoxyd und 4 At. Quecksilberchlorid ($\text{Hg}^{\text{O}} + \text{HgCl} = 8537,582$), 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 eingeblasene Lungenluft (kohlen-saures 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 unzersezt vorhandenen Quecksilberchlorid aufgelöst wird, bald aber, in größerem Verhältniß 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 unzersezte Quecksilberchlorid, die es von diesem Salze früher selbst erfahren hat, nämlich es verbindet sich mit demselben zu dem unauflöselichen basischen Quecksilberchlorid. Zugleich bleibt aber noch ein Theil dieses Quecksilbersalzes in der Auflösung, wahrscheinlich mit dem Chlorcalcium zu einem auflöselichen Doppelsalze verbun-

den. Seht man zu dieser Mischung, das phagedänische Wasser darstellend, von neuem Kaltwasser im Ueberschuß hinzu, so wird das bassische Salz vollkommen zersetzt, und die rothe Farbe des Niederschlages wieder in die hellgelbe umgeändert, und dieser Niederschlag besteht nur aus höchst fein zertheiltem Quecksilberoryd, auch die überstehende Flüssigkeit enthält fast kein Quecksilber mehr, doch wird dieselbe durch hydrothionsaure Alkalien noch etwas bräunlich gefärbt, wegen eines geringen Gehalts an Quecksilberoryd, welches durch das überschüssige Calciumoryd in Auflösung erhalten wird.

Das allein zu äußerlichem Gebrauche bestimmte phagedänische Wasser muß jedesmal gut umgeschüttelt werden.

* Aqua plumbica. Bleiwasser.

(Aqua saturnina.)

Nimm: destillirtes Wasser zwei Pfund,
Bleießig eine halbe Unze.
Mische, und schütte es vor dem Dispensiren um.
Es sey weiß 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 Salz
eingemachten sechs Pfund,
Brunnenwasser so viel als genug.
Durch Destilliren ziehe zwanzig Pfund über.
Es sey klar.

Die Rosenblätter werden mit Salz eingemacht dadurch, daß man einen Theil Kochsalz mit zwei Theilen Blumenblättern mischt.

Nach Bemerkungen von Bronner ist das Abpflücken der Rosenkelche zur Bereitung des Rosenwassers unnöthig, da auch aus den eingesalznen 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 nach faulen Eiern, von sich entwickelndem Schwefelwasserstoffgase, an, wobei jedoch das ätherische Del, 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.

Aqua Rubi Idaei. Himbeerwasser.

Nimm: frischen Rückstand nach der Bereitung des Saftes von den reifen Himbeeren zehn Pfund, oder von den in Salz eingemachten fünfzehn Pfund,

rohes kohlensaures Kali zwei Unzen,
Brunnenwasser dreißig Pfund.

Es werden zwanzig Pfund abgezogen.

Es sey klar.

Der Rückstand von den Himbeeren werde auf ähnliche Weise wie der von den Rosen eingemacht.

Anmerkung. Sämmtliche destillirte Wässer müssen den Geruch der Vegetabilien, über welche sie abgezogen worden sind, aushauchen. Das Del, welches bei einigen nach der Destillation oben auf schwimmt, werde abgenommen. Aufbewahrt werden sie in mehr oder weniger verschlossenen Gefäßen an einem mäßig warmen Orte. Die schleimigen müssen verworfen werden.

* Aqua sulphurato-stibiata. Geschwefelt = Spießglanzwasser.

Nimm: geschwefelt = Spießglanz = Kalkerde zwei Drachmen.

Koche sie mit

fünf Pfund Brunnenwasser,
daß vier Pfund übrig bleiben.

Aqua vegeto-mineral. Goulardi — vulner. vin. 271

Heiß filtrirt bringe sie in Flaschen, die gut verstopft werden müssen.

Es werde nicht über drei Tage aufbewahrt.

Es ist dies eine Auflösung der *Calcaria sulphurato-stibiata*, welche sehr leicht durch die Luft zersetzt wird, und daher am besten bei dem jedesmaligen Gebrauche frisch bereitet wird.

*** Aqua vegeto-mineralis Goulardi. Goulard's vegetabilisch-mineralisches Wasser.**

Rimm: Bleiessig eine halbe Unze,
Brunnenwasser zwei Pfund,
rectificirten Weingeist zwei Unzen.

Mische und schüttele es vor dem Dispensiren um.

Es sey weiß trübe.

Das gemeine Brunnenwasser enthält kohlensaure, schwefelsaure und salzsaure Salze, welche das essigsaure Bleiornd in dem Bleiessig zersetzen und kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Bleiornd (Chlorblei) nach der Verschiedenheit des Brunnenwassers abscheiden. Diese Mischung entspricht keinesweges den Gesetzen, welche die Chemie vorschreibt, dennoch möchte sie deswegen nicht als völlig unwirksam zu verwerfen seyn, da auch das fein zertheilte kohlensaure u. Bleiornd seine wohlthätigen Wirkungen äußert. Es ist aber ein von der *Aqua plumbica* verschiedenes Heilmittel, welches so wie dieses nur äußerlich angewandt wird.

*** Aqua vulneraria vinosa. Weiniges Wundwasser.**

Rimm: Salbeikraut,
Wermuthkraut,
Pfeffermünzkraut,
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 Ansehn und ist in fest zugestopften Flaschen aufzubewahren.

Argentum nitricum crystallisatum. Krystallisirtes salpetersaures Silber.

(Nitras argenticus.)

Nimm: Silber soviel als beliebt.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Dann verdampfe die Flüssigkeit bei gelinder Wärme in einem gläsernen Gefäße bis zum Krystallisationspunkte. Die zuerst entstandenen sehr weißen Krystalle bewahre getrocknet in einem wohl verschlossenen mit schwarzer Farbe überzogenen Gefäße, damit sie nicht schwarz werden.

Sie müssen in der Luft unveränderlich seyn, und darauf gegossene Ammoniakflüssigkeit muß nicht blau werden.

Argentum nitricum fusum. Ausgegossenes salpetersaures Silber.

(Lapis infernalis. Höllenstein. Nitras argenticus fusus.)

Nimm: Silber soviel als beliebt.

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salpetersäure.

Die Flüssigkeit werde in gelinder Wärme zur Trockne verdampft, und der Rückstand in einem porzellanenen Gefäße geschmolzen, bis er eine schwarze Farbe annimmt, 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 verdampft. Die erhaltene Masse schmelze in einem passenden silbernen oder porzellanenen Gefäße bei gelinder Wärme, und gieße das Flüssige in eine erwärmte mit Talg ausgestrichene eiserne Form aus. Die erkalteten Stängelchen bewahre in einem verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte auf.

Es sey trocken, auf dem Bruche strahlig, die Strahlen aus dem Mittelpunkte ausgehend, glänzend, von weißer oder grauer Farbe, und aufgegossene Ammoniakflüssigkeit werde nicht blau.

Das krystallisirte salpetersaure Silber ist schon dem Araber Geber im 8. Jahrhundert bekannt gewesen; des geschmolzenen salpetersauren Sil-

bers unter dem Namen Höllenstein wird erst gegen das Ende des 16. Jahrhunderts von *Angelo 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. Während der Auflösung entwickeln sich häufige rothe Dämpfe, weil ein Theil der Salpetersäure zersetzt und zu Stickstoffoxyd desoxidirt wird, damit das metallische Silber durch den Sauerstoff derselben in Dryd 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 seyn, um alles Metall aufzulösen, besonders wenn man ein kupferhaltiges Silber angewandt hat, weil dann nicht das Kupfer, sondern gerade das Silber unausgelöst 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. Die Auflösung wird nun in einer gläsernen oder porzellanenen Schale bei gelinder Wärme bis zum Krystallisationspunkte verdampft, wo dann der erste Krystallansatz, wenn die Auflösung nicht gar zu viel Kupfer enthielt, aus reinem salpetersaurem Silberoxyde bestehen wird, daher 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 $\frac{1}{2}$ seines Gewichts davon auf, welches jedoch bei dem Erkalten größtentheils niedersinkt. Dieses Salz verändert nicht, wie die meisten Metallsalze, die Farbe der Lackmustrinctur oder des Lackmuspapiers. Mit verbrennlichen Körpern verpufft es. Legt man einige kleine Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd 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

Dull's preuß. Pharmak. II.

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 widersteht besser der Fäulniß als irgend ein anderer Stoff. Fleisch und thierische Stoffe, die damit übergossen werden, erhalten sich unversehr. Wasser, welches $\frac{1}{2}$ Loth 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 68,19 Silberoxyd und 31,81 Salpetersäure. Seine stöchiometrische Zahl ist $\text{AgN} = 2128,615$.

Das salpetersaure Silberoxyd wird bisweilen innerlich gebraucht, erfordert jedoch die größte Vorsicht. Nur ein völlig kupferfreies Salz kann hiezu angewandt werden; ein Kupfergehalt würde durch die blaue Farbe, welche Ammoniak annimmt, und durch die kränkerliche Farbe angezeigt werden, welche die mit Kochsalz gefällte Auflösung des Salzes auf den Zusatz von blausaurem Eisenkali 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, Queckenertract; es entstehen, wie Casseca gefunden hat, auch ohne Einwirkung des Lichts Niederschläge, in welchen das Silber sich in metallischem Zustande befindet, wovon man sich überzeugt, wenn man Aetzkali, Aetzatron und Ammoniak hinzusetzt, welche die Säuren und die vegetabilischen Stoffe aufnehmen, und das metallische Silber als ein Silberhäutchen zurücklassen. Silberoxydhydrat scheint nicht reducirt zu werden.

Das salpetersaure Silberoxyd ist das empfindlichste Reagens auf Chlorwasserstoffsäure und alle ihre Verbindungen, indem es sowohl die Säure als die übrigen Chlorverbindungen zersetzt, um als unauflösliches Chlor Silber, Hornsilber, einen Niederschlag oder Trübung zu erzeugen.

Die von dem ersten Krystallanschuße abgegossene Salzlinge, oder, wenn die Bereitung des krystallisirten 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 bläulichgrüne Farbe haben, und dadurch seinen größern oder geringern Kupfergehalt anzeigen. Diesen schmelze man in einem vorzellanenen Gefäße oder auch in einer blanken eisernen Pfanne 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 blausaurem Eisenkali einen völlig weißen Niederschlag giebt. Man läßt jetzt die Masse etwas abkühlen, löst sie dann in destillirtem Wasser auf, filtrirt, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu, 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

zersezt wird und eber seine Säure fahren läßt, als das salpetersaure Silberoxyd. Der Zeitpunkt, wo dieses vollständig geschehen ist, ist der des ruhigen Fließens des Masse, also der, wo man die stießende Masse, wenn sie kupferfrei wäre, in die Form zu Höllenstein ausgießen würde. Löst man jetzt die Masse nach dem Erkalten in destillirtem Wasser wieder auf, so wird dieses nur das auflösbliche salpetersaure Silberoxyd aufnehmen, das seiner Säure, seines Auflösungsmittele, beraubte Kupferoxyd bleibt auf dem Filtrum zurück. Indessen wird es niemals gelingen, den Moment so vollständig zu treffen, daß nicht auch schon Silberoxyd ausgeschieden worden seyn 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 bewahrt also diese Rückstände auf, löst sie zu gelegener Zeit in Salpetersäure auf, und schlägt aus der Auflösung das Silber durch Kochsalz nieder. Das gesammelte Chlorsilber wird auf die im 1. Th. S. 96. angegebene Weise reducirt.

Um das salpetersaure Silberoxyd zum Höllenstein zu schmelzen, bedient man sich am besten eines Silbertiegels, der sehr dünn seyn kann, da er keine beträchtliche Hitze auszuhalten hat. In Ermangelung desselben ist ein Porzellanfruchken hierzu anwendbar, das unten in einer kleinen kupfernen Pfanne festsißt und oben mit Draht an den Stiel der Pfanne befestigt wird, so daß es beim Biegen nicht herausfällt. Es ist hierdurch vor dem Zerspringen gesichert, und kann lange zu diesem Gebrauche dienen. Gewöhnliche Schmelztiegel saugen zuviel von der Salzmasse ein, daher beträchtlicher Verlust sters stattfindet. Man setzt den Tiegel auf eine gewöhnliche Kohlenpfanne, die an jeden beliebigen Ort hingestellt werden kann, damit der Arbeiter nicht von den entweichenden schädlichen Dämpfen leide, und sieht darauf, daß nicht Kohlenstückchen in den Tiegel kommen, daher man denn am besten thut, während der ganzen Arbeit keine schwarzen, sondern glühende Kohlen nachzulegen, damit die ersteren nicht beim Zerplatzen kleine Stückchen in den Tiegel schleudern, wodurch jederzeit eine Detonation, folglich eine Zersezung des Salzes herbeigeführt wird. Es ist eine mäßige Hitze hinlänglich, den Silbersalpeter in Fluß zu bringen, d. h. denselben in der Hitze durch das den Krystallen 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 Syatel geschehen, sondern man bedient sich dazu eines starken silbernen Drahtes oder auch 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 Hitze grad gegen das Ende noch etwas gemä-

figt 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. Bei dem Ausgießen streicht man die erwärmte Form, damit das Salz nicht sogleich beim Berühren der Form erkalte, mit etwas Fett oder Del aus, um das gleichförmige Einfließen und leichtere Herausstoßen des Höllensteins nach dem Erkalten zu befördern. Läßt man die Masse über den angezeigten Zeitpunkt hinaus in der Wärme, so wird ein Theil des salpetersauren Silberoxyds zersezt, die Salpetersäure verflüchtigt, und Silber reducirt; nimmt man also auf der stießenden 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 die ihm zukommende aschgraue, sondern eine graulichweiße Farbe, auch 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 Silberfalsz kupferhaltig, so zeigt der Aetzstein nach der größern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne Farbe.

Hat man die Silberauslösung 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 Silberfalszkrystalle, welchen keine freie Säure anhängt, schmelzen, ohne daß dabei der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch stattfindet, wenn der Silberfalsz 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 daher ihnen freien Abzug zu verstatten suchen.

Der Silberäzstein 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 Silberfalsz zersezt. Denn alle salpetersauren Salze können, ohne zersezt 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 grauefärbtes Präparat nicht, wohl aber ein sehr

dunkelgefarbtes zu verwerfen ist. Sollte 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 vollständig auflösen, und weder reducirtes Silber noch schwarzes Kupferoxyd oder Hornsilber zurücklassen. Die Auflösung muß völlig farblos seyn, und sich gegen Ammoniak und Cyaneisentalium 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 Kupferoxyd, das von der Salpetersäure ohne alle Gasentwicklung aufgenommen wird, der Fall ist. Besteht der Rückstand aus Chlor Silber, welches aus der Silberauflösung nicht vorher abgeschieden worden, so ist er in Salpetersäure unauflöslich, in Ammoniak aber sehr leicht auflöslich; und er färbt sich am Lichte violett. Der Höllenstein kann aber auch absichtlich mit Salpeter verfälscht seyn. 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, verdunstet und der Rückstand auf Kohlen geworfen: verpufft er, so enthielt der Höllenstein Salpeter, dessen Menge der Rückstand angiebt. Aschoff hat neben salpetersaurem Kali auch salpetersaures Bleioxyd, und Tordeaur hat Braunstein beigemischt gefunden; durch die letztere Beimischung erschien der Höllenstein mit schwarzen Punkten besetzt.

Der Höllenstein färbt die Haut und andere organische Substanzen unter Einfluß des Lichts 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 Heilmittel, um wildes Fleisch und andere Auswüchse wegzunehmen. Ist der Leisten von kupferhaltigem Silber gemacht, so daß er eine blaugrüne Auflösung giebt, so äht er weniger, verursacht aber viel Plage für den Kranken. Das Silbersalz wird nämlich von dem nassen Fleete, den es bei der Berührung trifft, unmittelbar zersezt, 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 ähen.

Der Höllenstein giebt aber nicht allein den thierischen Stoffen, sondern auch den vegetabilischen, sogar dem Marmor, dem Achat und dem Jasvis, unter Einfluß des Lichtes eine schwarze Farbe. Auf diese Eigenschaft gründet sich nun die Anwendung dieses Salzes zur Bereitung der unauflöslichen Linde, wozu Vogel folgende gute Vorschrift gegeben hat. Nr. 1. Präparirflüssigkeit; kohlen saures Natron, in Pulver zerfallen oder getrod-

net, 2 Drachmen; gepulvertes arabisches Gummi 3 Drachmen; destillirtes Wasser 3 Loth. Nro. 2. Eigentliche Tinte: reinen Höllenstein 1 Drachme; gepulvertes arabisches Gummi 1 Drachme; destillirtes Wasser 2 Loth; Kienruß mit einigen Tropfen Weingeist abgerieben oder schwarze Lusche 10 Gran. Mit der Flüssigkeit Nro. 1. wird erst die Stelle, auf die geschrieben werden soll, angefeuchtet, und nachdem diese wieder trocken geworden ist, mit Nro. 2. geschrieben. Das kohlensaure Natron in Nro. 1. ist nöthig, um das Silber zu zerlegen, und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Substanz des Leinen ic. zu verhüten. Beide Flüssigkeiten müssen nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden, indem in der ersten das Gummi eine Veränderung erleidet, in der zweiten das Silber durch das Gummi reducirt wird.

***Aurum muriaticum. Salzsaures Gold.**

(Chloretum Auri cum Chloreto Natrii.)

Nimm: Gold sechs Theile,

Löse es auf in

einer hinreichenden Menge Salzsäure, unter tropfenweisem Zusetzen von Salpetersäure, so viel als zur Auflösung des Goldes erfordert wird.

Dann mische hinzu

trocknes salzsaures Natron zehn Theile, und bringe es nach der Auflösung durch Verdampfen bei gelindem Feuer in ein gelbes Pulver.

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 mitzutheilen, unzerstörbar machen, daher entstand denn das Streben, ein Aurum potable zu erfinden. Dieses ist auch bereits in früheren Zeiten gelungen, und man wußte schon im 8. Jahrhundert, daß das Gold sich in Königswasser auflöse, und das dargestellte Aurum potable war eine Auflösung des Chlorgoldes in Schwefeläther. 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. Paracelsus empfahl eine Zusammenfegung aus Quecksilbersublimat und Gold als eine Universalarznei. Basilus 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 ägenden 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

1810, der französische Arzt Chrestien das Gold wieder als ein vorzügliches Heilmittel gegen Syphilis in Anregung brachte, und es durch vielfältige Versuche in zahlreichen Fällen bewährt gefunden wurde.

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 nach Pelletier (1. Th. S. 147.) das Chlor, und das Königswasser, welches durch Vermischen der Salzsäure und Salpetersäure gebildet wird, wirkt nur, weil Chlor frei wird (vergl. Acidum nitrico-muriaticum). Die Auflösung, welche nach der hier mitgetheilten Vorschrift erhalten wird, ist also flüssiges Chlorgold mit noch unzersehten Säuren gemischt, die durch Verdampfen abgeschieden werden können. 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, nämlich auf 6 Th. Gold 10 Th. Kochsalz, löst dieses letztere auf, und raucht nun alles zur Trockne ab. Das gelbe Pulver ist ein Doppeltchlorür aus Chlorgold und Chlornatrium, welches sich trocken erhält, und auf diese Weise bereitet eine stets gleiche Mischung hat.

Ueber die chemischen Verbindungen des Goldes hat Buchner (Repert. XXIX. S. 1.) Versuche angestellt, aus denen er folgern zu können glaubt, daß das Gold in seinen Verbindungen mit andern Metallen als ein zusammengesetztes Element, analog dem Cyaneisen, angesehen werden könne, so daß z. B. der Goldpurpur eine Verbindung des Goldzinner mit Sauerstoff sey. Uebrigens zeigte sich das Gold elektro-negativ.

Balsamum Nucistae. Muskatbalsam.

Nimm: gelbes Wachs eine Unze,
Mandelöl zwei Unzen,
Muskatöl drei Unzen.

Den Geschmolzenen setze während des Erhaltens hinzu:

Muskatenblüthöl vier und zwanzig Tropfen;
dann giesse es in Kapseln aus. Es werde wohl aufbewahrt.

Der Muskatbalsam, wie er im Handel zu uns kommt, ist gewöhnlich so hart, daß er nicht an sich zu Einreibungen gebraucht werden kann, daher pflegte man den künstlichen Balsam durch gelindes Zusammenschmelzen mit Del und einem kleinen Zusatze von Wachs oder Talg hiezu geeigneter zu machen. In der hier gegebenen Vorschrift betragen die Zusätze gerade so viel wie der Muskatbalsam. Das ätherische Muskatblüthöl muß der beinahe schon erkalteten Masse zugemischt, und diese dann in eine Papierkapsel ausgegossen werden.